



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

SCUOLA DI DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA
INDUSTRIALE
INDIRIZZO INGEGNERIA CHIMICA
CICLO XXI

***Modifica delle caratteristiche
superficiali e delle proprietà
meccaniche di film ottenuti da materiali
termoplastici con l'uso di cariche
inorganiche micro e nanometriche***

Direttore della Scuola: **Ch. Mo Prof. Alberto Bertucco**

Supervisore: **Ch. mo Prof. Michele Modesti**

Correlatore: **Ing. Livio Stefani**

Dottoranda: **ELISABETTA UGEL**

Ai miei genitori

A Stefano e Paolo

A nonna Erminia

A Marco

*“Se qualcuno ama un fiore, di cui esiste un solo esemplare in milioni e milioni di stelle,
questo basta per farlo felice quando lo si guarda...”*



“Non si vede bene che col cuore. L'essenziale è invisibile agli occhi”

da “Il Piccolo Principe” di Antoine de Saint-Exupery

| | |
|--|----|
| Introduzione | 1 |
| Capitolo 1: | 5 |
| Le Coperture Agricole | |
| 1.1 Proprietà Ottiche di una Copertura Agricola | 6 |
| 1.2 Film Anticondensa o Anti-fog o Anti-drip | 7 |
| 1.2.1 Nuovi Additivi Anticondensa e Nanocompositi | 9 |
| Bibliografia | 12 |
| Capitolo 2: | 15 |
| Materie Prime | |
| 2.1 Copolimero Etilene-VinilAcetato (EVA) | 15 |
| 2.1.1 La Lavorazione | 16 |
| 2.2 Polimeri Fluorurati | 18 |
| 2.2.1 Struttura Chimica | 18 |
| 2.2.2 Politetrafluoroetilene (PTFE) | 18 |
| 2.2.2.1 La Lavorazione | 18 |
| 2.2.2.2 Forme di Fornitura | 19 |
| 2.2.3 Etilene-Tetrafluoroetilene Copolimero (ETFE) | 20 |
| 2.2.4 Polifluoroetilenpropilene (FEP) | 20 |
| 2.2.5 Copolimero Tetrafluoroetilene-esafuoropropilene-vinildenfluoruro (THV) | 21 |
| Bibliografia | 22 |
| Capitolo 3: | 23 |
| Nanocompositi a Matrice Polimerica | |
| Introduzione | 23 |
| 3.1.1 Le Nanocariche | 26 |
| 3.1.2 La Montmorillonite | 27 |
| 3.1.3 Compatibilizzazione della Montmorillonite | 28 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2 Metodo di Sintesi | 30 |
| 3.2.1 Polimerizzazione in SITU | 30 |
| 3.2.2 Intercalazione del Polimero in Soluzione | 31 |
| 3.2.3 Melt Blending | 32 |
| 3.3 Proprietà dei Nanocompositi Polimerici | 34 |
| 3.3.1 Modulo di Young | 35 |
| 3.3.2 Effetto Barriera (permeabilità ai vapori ed ai gas) | 36 |
| 3.3.3 Stabilità Dimensionale | 39 |
| 3.3.3.1 Temperatura di Deformazione | 39 |
| 3.3.3.2 Riciclabilità | 39 |
| 3.3.3.3 Proprietà Termiche | 39 |
| 3.3.3.4 Proprietà Reologiche | 40 |
| 3.4 Le Nanocariche Utilizzate | 40 |
| 3.5 La Compatibilizzazione della Matrice Polimerica | 45 |
| 3.5.1 I Compatibilizzanti Utilizzati | 47 |
| Bibliografia | 49 |
| | |
| Capitolo 4: | 53 |
| La Sostenibilità | |
| Introduzione | 53 |
| 4.1 Classificazione del Riciclo di Materie Plastiche | 54 |
| 4.2 Problemi Principali nel Riciclo di Materie Plastiche | 55 |
| 4.3 Macchine per il Recupero di Scarti di Plastiche Omogenee | 56 |
| 4.4 Macchine per il Recupero di Scarti di Plastiche Eterogenei | 57 |
| 4.5 Alcune Applicazioni Particolari | 58 |
| 4.6 La Biodegradabilità | 59 |
| 4.7 Polimeri Biodegradabili | 61 |
| 4.8 Il Mater Bi® | 64 |
| Bibliografia | 67 |
| | |
| Capitolo 5: | 69 |
| La Superficie dei Solidi ed i Trattamenti Superficiali | |
| 5.1 La Superficie | 69 |
| 5.1.1 Considerazioni Energetiche | 69 |
| 5.1.2 Il Metodo di Owens-Wendt-Rumble-Keable | 80 |

| | |
|--|-----|
| 5.2 Determinazione delle Tensioni Superficiali | 82 |
| Introduzione | 82 |
| 5.2.1 Determinazione delle Tensioni Superficiali dei Liquidi attraverso lo Strumento DSA | 83 |
| 5.2.2 Determinazione della Tensione Superficiale di Solidi attraverso il DSA | 86 |
| 5.2.2.1 Determinazione dell'Angolo di Contatto Statico | 86 |
| 5.2.2.2 Determinazione dell'Angolo di Contatto Dinamico | 87 |
| 5.2.3 Parametri che Influenzano l'Angolo di Contatto | 88 |
| 5.3 La Bagnabilità | 89 |
| 5.4 Trattamenti Superficiali | 91 |
| 5.4.1 Trattamenti Chimici | 92 |
| 5.4.2 Trattamenti alla Fiamma | 93 |
| 5.4.3 Trattamenti Chemical Vapor Depositino (CVD) | 94 |
| 5.4.4 Trattamento Corona | 96 |
| 5.5 Generalità sui Trattamenti "al Plasma" | 98 |
| 5.5.1 Creazione di un Plasma | 99 |
| 5.5.2 La Scarica Distruttiva | 100 |
| 5.5.3 La Conduzione Spontanea nei Gas a Pressione Ridotta | 100 |
| 5.5.4 Formazione e Propagazione di un Plasma | 102 |
| 5.5.5 Interazione Plasma-Superficie | 102 |
| 5.6 PLATO: Plasma Technology and Surfaces | 103 |
| 5.6.1 Plasma a Bassa Pressione | 104 |
| 5.6.2 Plasma a Pressione Atmosferica | 104 |
| 5.6.3 Metodo di Deposizione | 105 |
| Bibliografia | 108 |
| | |
| Capitolo 6: | 111 |
| Tecniche di Produzione | |
| 6.1 Miscelazione mediante Plastografo Brabender | 111 |
| 6.2 L'estrusore Bivite | 113 |
| 6.2.1 L'estrusore Bivite Co-Rotante Intermeshing | 117 |
| 6.3 L'estrusione in Bolla: Film Blowing | 118 |
| Introduzione | 118 |
| 6.3.1 Descrizione del Processo | 119 |
| 6.3.2 Equazioni Governanti il Processo Film Blowing | 123 |
| 6.3.3 Il Comportamento Reologico e l'Influenza degli Stress | 125 |

| | |
|--|------------|
| 6.3.4 La Morfologia del Film | 125 |
| 6.3.5 Le Proprietà Meccaniche ed Ottiche | 126 |
| 6.3.6 Il Materiale usato nel Film Blowing | 127 |
| 6.3.7 Applicazioni | 128 |
| Bibliografia | 129 |
| Capitolo 7: | 131 |
| Tecniche di Caratterizzazione | |
| 7.1 Caratterizzazione Termica | 131 |
| 7.1.1 Analisi Termogravimetrica (TGA) | 131 |
| 7.1.2 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) | 133 |
| 7.2 Caratterizzazione Chimica | 135 |
| 7.2.1 Spettroscopia a Raggi Infrarossi in Trasformata di Fourier | 135 |
| 7.3 Caratterizzazione Meccanica | 138 |
| 7.3.1 Stampaggio a Compressione | 140 |
| 7.3.2 Prove a Trazione | 141 |
| 7.3.3 Analisi Dinamico-Meccaniche (DMA) | 143 |
| 7.4 Caratterizzazione Morfologica | 145 |
| 7.4.1 Diffrazione dei Raggi X (XRD) | 145 |
| 7.4.2 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) | 147 |
| 7.4.3 Microscopio Elettronico in Trasmissione (TEM) | 149 |
| 7.5 Analisi di Superficie | 152 |
| 7.5.1 Spettroscopia Fotoelettronica a Raggi X (XPS) | 152 |
| 7.5.2 Misure dell'Angolo di Contatto (SCA) | 155 |
| 7.5.3 Microscopio a Forza Atomica (AFM) | 158 |
| Bibliografia | 161 |
| Capitolo 8: | 163 |
| Nanocompositi a Base EVA | |
| 8.1 Sintesi mediante Plastografo Brabender | 164 |
| 8.1.1 Sintesi dei Campioni | 165 |
| 8.1.2 Analisi dei Dati Sperimentali | 166 |
| 8.1.2.1 Termogravimetria (TGA) | 166 |
| 8.1.2.2 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) | 167 |
| 8.1.2.3 Prove Meccaniche di Resistenza a Trazione | 168 |

| | |
|---|-----|
| 8.1.2.4 Misure di Angolo di Contatto Statico (SCA) | 170 |
| 8.2 Sintesi mediante Estrusore Bivite | 173 |
| 8.2.1 Nanocompositi a Base EVA e Cariche Inorganiche | 174 |
| 8.2.1.1 Analisi Termiche | 174 |
| 8.2.1.1.1 Analisi Termogravimetrica (TGA) | 174 |
| 8.2.1.1.2 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) | 176 |
| 8.2.1.2 Analisi Meccaniche di Resistenza a Trazione | 177 |
| 8.2.1.3 Analisi Morfologica | 180 |
| 8.2.1.3.1 Diffrazione dei Raggi X (XRD) | 180 |
| 8.2.1.4 Misure di Angolo di Contatto Statico (SCA) | 182 |
| 8.2.2 Nanocompositi a base EVA, Cariche Inorganiche e Antifog | 183 |
| 8.2.2.1 Analisi Termiche | 184 |
| 8.2.2.2 Analisi Meccaniche di Resistenza a Trazione | 185 |
| 8.2.2.3 Misure di Angolo di Contatto Statico (SCA) | 188 |
| 8.2.3 Nanocompositi a base EVA, Compatibilizzanti e Cariche Inorganiche | 189 |
| 8.2.3.1 Analisi Termiche | 190 |
| 8.2.3.1.1 Analisi Termogravimetrica (TGA) | 190 |
| 8.2.3.1.2 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) | 191 |
| 8.2.3.2 Analisi Meccaniche di Resistenza a Trazione | 192 |
| 8.2.3.3 Analisi Morfologica | 195 |
| 8.2.3.3.1 Diffrazione dei Raggi X (XRD) | 195 |
| 8.2.3.3.2 Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM) | 196 |
| 8.2.3.4 Misure di Angolo di Contatto Statico (SCA) | 198 |
| 8.2.4 Nanocompositi a base EVA, Cariche Inorganiche Compatibilizzanti e Antifog | 200 |
| 8.2.4.1 Analisi Termiche | 200 |
| 8.2.4.2 Analisi Meccaniche di Resistenza a Trazione | 202 |
| 8.2.4.3 Analisi Morfologica | 205 |
| 8.2.4.3.1 Diffrazione dei Raggi X (XRD) | 205 |
| 8.2.4.4 Misure di Angolo di Contatto Statico (SCA) | 206 |
| 8.2.5 Nanocompositi a base EVA ed Idrotalcite | 208 |
| 8.2.5.1 Analisi Termiche | 209 |
| 8.2.5.1.1 Analisi Termogravimetrica (TGA) | 209 |
| 8.2.5.1.2 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) | 210 |
| 8.2.5.2 Analisi Meccaniche di Resistenza a Trazione | 211 |
| 8.2.5.3 Analisi Morfologica | 213 |
| 8.2.5.3.1 Diffrazione dei Raggi X (XRD) | 213 |

| | |
|---|------------|
| 8.2.5.3.2 Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM) | 214 |
| 8.2.5.3.3 Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) | 215 |
| 8.2.5.4 Misure di Angolo di Contatto Statico | 216 |
| 8.2.6 Nanocompositi a base EVA, Idrotalcite ed Antifog | 218 |
| 8.2.6.1 Analisi Termiche | 218 |
| 8.2.6.2 Analisi Meccaniche di Resistenza a Trazione | 219 |
| 8.2.6.3 Analisi Morfologica | 222 |
| 8.2.6.3.1 Diffrazione dei Raggi X (XRD) | 222 |
| 8.2.6.3.2 Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM) | 222 |
| 8.2.6.4 Misure di Angolo di Contatto Statico (SCA) | 223 |
| 8.2.7 Nanocompositi a base EVA, Cariche Inorganiche, Diossido di Titanio ed Antifog | 225 |
| 8.2.7.1 Misure di Angolo di Contatto Statico (SCA) | 226 |
| Bibliografia | 232 |
| Capitolo 9: | 237 |
| Nanocompositi a Base Mater Bi® | |
| 9.1 Il Mater Bi® e le Cariche | 238 |
| 9.1.1 Sintesi all'estrusore | 238 |
| 9.1.2 Analisi Meccaniche di Resistenza a Trazione | 240 |
| 9.1.2.1 Norma UNI EN ISO 527 | 240 |
| 9.1.2.2 I Film | 243 |
| 9.1.3 Analisi Termiche | 246 |
| 9.1.3.1 Analisi Termogravimetriche (TGA) | 246 |
| 9.1.3.2 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) | 248 |
| 9.1.4 Analisi Dinamico-Meccaniche (DMA) | 249 |
| 9.1.5 Analisi Chimiche: Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier | 251 |
| 9.1.6 Analisi Morfologiche | 256 |
| 9.1.6.1 Diffrazione dei Raggi X (XRD) | 256 |
| 9.1.6.2 Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) | 259 |
| 9.2 Mater Bi®, Compatibilizzante e Cloisite 30B | 259 |
| 9.2.1 Sintesi all'Estrusore | 259 |
| 9.2.2 Analisi Meccaniche di Resistenza a Trazione | 260 |
| 9.2.2.1 Norma UNI EN ISO 527 | 260 |
| 9.2.3 Analisi Termiche | 261 |
| 9.2.3.1 Analisi Termogravimetriche (TGA) | 261 |

| | |
|--|-----|
| 9.2.3.2 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) | 262 |
| 9.2.4 Analisi Chimiche: Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier | 263 |
| 9.2.4.1 Analisi Chimica | 263 |
| 9.2.5 Analisi Morfologiche | 265 |
| 9.2.5.1 Diffrazione dei Raggi X (XRD) | 265 |
| Bibliografia | 266 |
| | |
| Capitolo 10: | 267 |
| ETFE Trattato al Plasma | |
| 10.1 Caratterizzazione dei Film Trattati | 268 |
| 10.2 Misure di Angolo di Contatto e Tensione Superficiale | 269 |
| 10.3 Spettroscopia Fotoelettronica a Raggi X (XPS) | 272 |
| 10.4 Microscopia a Forza Atomica (AFM) | 278 |
| Bibliografia | 282 |
| | |
| Capitolo 11: | |
| Effetti della Nanostruttura e della Composizione sulle Proprietà di | 283 |
| Superficie dei Solidi | |
| Introduzione | 283 |
| 11.1 Modellazione: "Surface Modeling" | 286 |
| 11.1.1 Superfici Lisce | 286 |
| 11.1.1.1 Modello A | 287 |
| 11.1.1.2 Modello B | 288 |
| 11.1.1.3 Modello C | 289 |
| 11.1.2 Superfici Rugose | 290 |
| 11.1.2.1 Modello A' | 291 |
| 11.1.2.2 Modello B' | 292 |
| 11.1.2.3 Modello C' | 292 |
| 11.2 Parte Sperimentale | 293 |
| Bibliografia | 304 |
| | |
| Conclusioni | 305 |
| | |
| Ringraziamenti | |

Introduzione

La sempre maggior richiesta di materie plastiche nei più svariati campi di utilizzo ha attirato l'attenzione di gruppi multinazionali ed istituti di ricerca.

La progettazione di nuovi materiali, l'utilizzo di additivi e nuove e sempre più raffinate metodologie di produzione hanno portato ad uno sviluppo enorme delle caratteristiche e delle proprietà di questa classe di sostanze, tanto che in molti campi, hanno sostituito materiali metallici e ceramici, anche di uso comune (come componenti automobilistici e motociclistici, elettrodomestici, giocattoli ecc...) grazie alle buone proprietà meccaniche rapportate ad un minor peso e costi di produzione inferiori.

I nanocompositi, in tal senso, sono una classe di polimeri innovativa che ha suscitato enorme interesse in particolare nel settore dell'ingegneria dei materiali avanzati.

La peculiarità di queste materie plastiche risiede in un'intima miscelazione (su scala nanometrica) di polimeri e particelle inorganiche che porta all'ottenimento di prestazioni eccezionali e del tutto fuori dal comune. In particolare, il materiale all'interfaccia tra la fase organica ed inorganica acquisisce proprietà nuove, intermedie tra le due fasi, tanto da poter parlare di una vera e propria "interfase" dello spessore di alcuni nanometri. Quando le dimensioni della fase inorganica dispersa sono su scala nanometrica, il materiale all'interfase può rappresentare fino al 40-50% del volume dell'intero campione. Le proprietà dell'interfase giocano, quindi, un ruolo determinante sulle proprietà finali del manufatto composito.

Sono quindi evidenti, da un lato il vantaggio di sviluppare e disporre di tali materiali, visto il largo uso e la grandissima diffusione dei polimeri (poliolefine, polivinilcloruro, resine epossidiche, fenoliche e poliestere ecc...), dall'altro il tentativo di aumentare le prestazioni per estenderne i settori applicativi.

Altro spunto per questo lavoro di ricerca è arrivato dal fatto che negli ultimi anni, la protezione dell'ambiente è divenuta un obiettivo comune; ciò ha dato impulso allo sviluppo di materiali polimerici a basso impatto.

Nei paesi ad economia avanzata circa un quarto dei rifiuti solidi è costituito da polimeri. Diverse strategie sono percorribili per ridurre il volume dei rifiuti in plastica: oltre al riciclo, sta assumendo crescente importanza la biodegradazione. La produzione di materiali polimerici a

limitato impatto ambientale a fine vita, cioè biodegradabili, rappresenta un'interessante alternativa alla soluzione dello smaltimento dei rifiuti in plastica.

Lo scenario italiano pone attualmente in evidenza dati relativi all'utilizzo di polimeri biodegradabili quali il Mater Bi[®], una plastica che deriva da amido di mais complessato con altre materie plastiche (ad esempio a base poliestere).

Ulteriore campo di indagine è stato dedicato ad una famiglia di polimeri, i fluorurati, che vanta prestazioni particolarmente elevate e, per tale motivo, rientra fra i *tecnopolimeri*.

Più in particolare è stata messa a punto una tecnologia che andasse ad ottimizzarne le proprietà di superficie.

La borsa di studio di questo dottorato di ricerca è stata finanziata dalla ditta P.A.T.I. S.p.A. di San Zenone degli Ezzelini, TV.

L'azienda, fondata nel 1962, è specializzata nella produzione di film con la tecnologia dell'estrusione in bolla a partire da un'ampia gamma di materiali termoplastici. Nella sede sono installate varie linee capaci di coprire tutte le esigenze, dall'impianto pilota fino alla produzione di film di 14 metri di larghezza, sia monostrato che coestrusi, principalmente commercializzati come film da esterno per ricoprire serre agricole.

Tutto il lavoro da me affrontato in questo dottorato di ricerca mira a migliorare ed ottimizzare alcuni dei materiali polimerici che questa ditta produce e commercializza.

Il lavoro svolto in questi tre anni ruota principalmente attorno a tre polimeri: il copolimero polietilene-vinilacetato (EVA), il Mater Bi[®] ed il copolimero etilene-tetrafluoroetilene (ETFE).

In particolare, per i primi due tipi di polimeri ci si è posti l'obiettivo di migliorarne le proprietà meccaniche, termiche e di superficie utilizzando diversi compatibilizzanti e vari filler inorganici (cariche a base silicatica organomodificate ed idrossidi di alluminio).

Dato che tali cariche sono costituite da lamelle di spessore micrometrico aggregate in pacchetti, sempre di tali dimensioni, si è cercato, tramite il processo di Melt-Blending (intercalazione da fuso), di separarle per ottenere così dei nanocompositi aventi migliori proprietà rispetto a quelle dei microcompositi. In aggiunta, per poter avere un riscontro più veritiero sull'eventuale miglioramento delle caratteristiche meccaniche e di superficie, è stato utilizzato il processo di estrusione in bolla (Film Blowing), ossia un processo ampiamente utilizzato in ambito industriale per la produzione di film. Lo studio è mirato, quindi, a migliorare le prestazioni di film utilizzati come ricoperture da esterno o per la produzione di shoppers.

Per quanto riguarda la ricerca svolta sul polimero fluorurato (ETFE) è stata centrata sulla modifica ed ottimizzazione delle proprietà superficiali dei film polimerici mediante deposizione al plasma sotto vuoto di uno strato idrofilico, senza l'aggiunta alla miscela di filler o additivi di qualunque sorta.

Questa parte del lavoro scientifico è stata condotta presso i laboratori del Fraunhofer Institut IFAM di Brema sotto la supervisione del Dr. Matthias Ott.

A completamento di tutto lo studio sperimentale è stato svolto, inoltre, anche uno studio modellistico su come prevedere alcune proprietà superficiali dei vari materiali additivati e/o modificati che fosse di interesse anche per l'azienda.

Lo schema seguito in questa trattazione prevede inizialmente un'introduzione sui campi di utilizzo dei materiali studiati con tutte le problematiche a ciò connesse (capitolo 1); successivamente ci sarà la presentazione delle materie prime polimeriche utilizzate (capitolo 2); seguirà la descrizione dei polimeri compositi e delle loro proprietà (capitolo 3); si introdurrà, quindi, la problematica della sostenibilità e dell'importanza di dar sempre maggior spazio a materiali biodegradabili quali il Mater Bi® (capitolo 4); si presenteranno, poi, tutte le caratteristiche e le proprietà per definire una superficie, con particolare riguardo alla tensione superficiale, ed a tutte le tecnologie che si possono adottare per variarne le caratteristiche (capitolo 5); seguirà una presentazione sulle tecniche di produzione dei vari materiali e su tutte le metodologie utilizzate per la loro caratterizzazione (rispettivamente capitoli 6 e 7).

A questa prima parte, più che altro teorica, segue la descrizione del lavoro sperimentale che è stato effettuato dapprima sfruttando come matrice polimerica l'EVA (capitolo 8), successivamente il Mater Bi® (capitolo 9) ed, infine, il polimero fluorurato, ETFE (capitolo 10). L'ultima parte di questa tesi descrive un modello matematico, ed i risultati da me ottenuti, una volta applicato ad alcuni dei sistemi realizzati in fase sperimentale, per la previsione di alcune proprietà di superficie dei materiali, base di questo lavoro di ricerca (capitolo 11).

Abstract

The market needs of plastic materials attracted the interest of multinational companies and institutions of research since long time.

The planning of new materials, the use of additives and new methodologies of production have developed the properties of such substances. New plastics have replaced metallic and ceramic materials in automotive, household and toy parts, thanks to their mechanics properties, lower weight and lower cost of production.

Nanocomposites are a new class of polymers which raised an enormous interest for the engineering of materials.

An internal mixture of polymer and inorganic particles is the most important characteristic of these plastics.

A target of this study is the production of Polymer-Layered Silicate nanocomposites, (PLS), which offer an unusual combination of stiffness, strength and weight that is difficult to attain separately from the individual components. Nanocomposites, on the contrary, are a relatively new class of materials with ultrafine phase dimensions, typically of the order of a few nanometres.

The second target of this research is the production of environmental friendly plastic materials.

In fact in economically developed countries one fourth of solid scraps contains polymers.

Various strategies are available to limit the volume of plastic rubbish, for example recycling and biodegradation which is an interesting alternative to the garbage disposal.

Mater Bi[®] (made and commercialized by Novamont) is the most used biodegradable polymer in Italy; it is composed from starch and another polymer as polyamide.

Another field of investigation was the modification of the surface in a fluoropolymer. This class of plastics is characterized by elevated mechanical properties, hydrophobicity and chemical inactivity. The purpose is to make more hydrophilic ETFE films for use in greenhouses.

This study was financed by P.A.T.I. S.p.A. This company was established in 1962 and is now specialized in the production of blown film from thermoplastic materials. In the corporate headquarters various lines of blowing extrusion are installed, which cover all requirements from pilot plant to film production of 14 metres in width, both monolayer and coextruded. These films are commercialized especially for greenhouses.

All my work is intended to improve and optimize some of the plastic films produced by PATI.

In these years of research, I have mainly worked with three polymers: polyethylene-vinylacetate copolymer (EVA), Mater Bi[®], and ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE). The mechanical, thermal and superficial properties of the first two polymers were improved by using compatibilizers and both natural and organo-modified inorganic clays.

The clays used in EVA-nanocomposites belong to the family of 2:1 layered phyllosilicates. The types of clays used are: Cloisite 30B, which is a natural montmorillonite modified with benzyl-dimethyl-hydroxyl-hydrogenated-tallow ammonium ions, Bentone 108 and Dellite 72T Cloisite 20A and 15A which are natural hectorites modified with dimethyl-dihydrogenated-tallow ammonium ions and Hydrotalcite, that is an unmodified clay with a double-layered magnesium and aluminium hydroxides structure.

I prepared all nanocomposites with the Melt-Blending process and after the first extrusion with a suitable twin screw intermeshing extruder, film samples were produced by a blowing extrusion pilot plant.

This study is to improve the performances of films used in facing and shoppers.

Instead, ETFE films were modified with low pressure plasma technology, to obtain more hydrophilic materials. In this case it was not possible to change the characteristics of these materials with additives or organo-modified clays because the elevated temperatures, necessary for the manufacturing of fluorinated plastic films, would severely damage both of them.

This part of the study was conducted at the Fraunhofer IFAM institute in Bremen, under the supervision of Dr. Matthias Ott.

Also a mathematic model study was done to predict some superficial properties of films. In that part of my research I calculated the critical angle of inclination to clean the surface of the plastic films by drops of water.

Le Coperture Agricole

Il primo utilizzo di film plastici nel campo dell'agricoltura risale al 1948, quando il Prof. E. M. Emmet non avendo le possibilità economiche per acquistare una serra ricoperta da lastre in vetro, progettò e costruì una struttura con intelaiatura in legno ricoperta da film in cellulosa acetato. [1]

Quest'ultimo materiale venne ben presto sostituito da film in polietilene.

A partire dagli anni Cinquanta, l'utilizzo di film poliolefinici iniziò ad acquisire scale sempre più imponenti ed oggi si realizzano prevalentemente serre con rivestimenti in film plastici.[1]

Il film polimerico utilizzato nelle moderne serre agricole è un materiale che, nel suo tempo di utilizzo, va incontro a vari fenomeni tra i quali vanno annoverate degradazioni termiche, chimiche e fotochimiche. Ciò spiega perché, oggigiorno, il tempo di vita medio di una ricopertura di questo tipo può andare da sei a quarantacinque mesi.

I parametri più significativi che influenzano il tempo di utilizzo del materiale vengono generalmente raggruppati in due categorie:

1) Parametri inerenti il film polimerico:

- tipo di polimero (principalmente LDPE, LLDPE ed EVA),
- tipo di film (mono o multiestruso),
- spessore del film,
- metodo di fabbricazione del film.

2) Parametri ambientali:

- design della serra (ventilazione, altezza, fissazione del film all'intelaiatura...),
- condizioni meteorologico-geografiche (irradiazione solare, temperatura, escursione termica, intensità e periodicità delle precipitazioni, altitudine...),
- quantità e tipo di prodotti chimici utilizzati (pesticidi e loro metodo di applicazione).[2]

1.1 Proprietà Ottiche di una Copertura Agricola

La radiazione solare di lunghezza d'onda compresa tra 400 e 700 nm è necessaria per la fotosintesi clorofilliana delle piante per cui una copertura per serre deve essere il più possibile trasparente in questo intervallo di radiazioni.

Nei paesi Mediterranei in cui le giornate calde ed assolate sono la maggior parte, la luce solare che penetra nella serra può causare bruciate nelle piante e/o zone d'ombra tra pianta e pianta portando, così, ad un rallentamento nel normale processo di crescita del raccolto.

Ecco perché, in tali zone geografiche, vengono impiegati film opacizzati o tramite l'inclusione, nella matrice polimerica, di riempitivi minerali o di pigmenti bianchi.

Sono anche stati progettati i cosiddetti "*film termici*", ossia materiali opachi alla radiazione infrarossa specialmente quella compresa tra 7 e 14 μm . I vantaggi di questi film sono da un lato, la riduzione del rischio di gelazione delle piante nel momento in cui la serra non venisse riscaldata, dall'altro una buona riduzione di spesa energetica qualora la serra venisse, invece, riscaldata.^[3]

Si possono adottare due soluzioni per aumentare l'opacità all'IR in film a base di LDPE:

- uso di riempitivi o additivi preferibilmente di tipo minerale: silicati naturali o sintetici (talco, mica, caolino), carbonati (di calcio e magnesio), solfati (di calcio e bario), idrossicarbonati (idrotalcite), idrossisolfati (alunite), idrossidi (di alluminio e magnesio)
- uso di copolimeri quali l'EVA. ^[4]

Altro fattore importante di cui bisogna tener conto nella progettazione di una ricopertura per serre è la necessità di creare una condizione termica ideale dentro la struttura. Un aumento di temperatura può essere causato dall'entrata della radiazione solare nella serra, per cui bisogna far in modo che dalla ricopertura fuoriesca tutta quella parte dello spettro solare non necessario alla crescita delle piante. Ciò viene ottenuto introducendo nella matrice polimerica materiali riflettenti e/o assorbenti (come pigmenti metallici o riempitivi a base silicatica) che rimettono all'esterno le radiazioni solari comprese tra 700 e 3000 nm (ovvero la radiazione del vicino infrarosso o NIR) che non contribuiscono alla fotosintesi clorofilliana. ^[5]

In alcuni casi specifici, ad esempio coltivazione di rose rosse, una parte di radiazione dannosa per i raccolti, in via di accrescimento, è quella ultravioletta. La maggior parte delle poliolefine è intrinsecamente trasparente all'intervallo di radiazioni di lunghezze d'onda comprese tra 300 e 350 nm per cui non è stato tecnologicamente difficile aver ottenuto film opachi all'UV ed i vari UV-*adsorber* sono da tempo utilizzati come stabilizzanti per film impiegati come ricoperture da esterno. Gli additivi anti-UV comunemente commercializzati sono a base di

molecole organiche aromatiche tra le quali va ricordata la 2,4-diamino-6-(4-metilossifenil)-1,3,5-triazina che è uno dei componenti principali: [6]

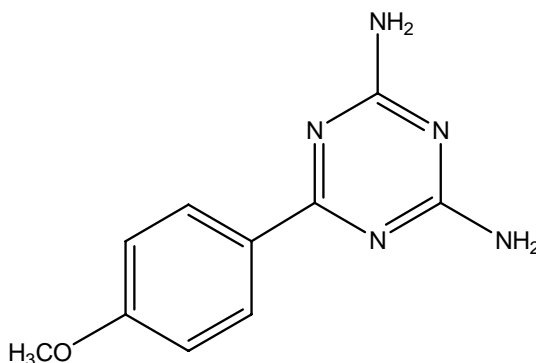


Figura 1.1 Formula chimica del principio attivo dei comuni assorbitori UV.

1.2 Film Anticondensa o Anti-fog o Anti-drip

Un possibile svantaggio nell'aver sostituito il vetro con film plastici, nel campo delle ricoperture da esterno, è lo spiccato carattere idrofobico dei materiali poliolefinici.

Il termine *fogging* descrive il fenomeno di condensazione del vapor acqueo in forma di gocce piccole e discrete sulla superficie del film. Ciò avviene quando la massa d'aria all'interno della serra si porta al di sotto della sua temperatura di rugiada o "dew point".

L'estensione del fenomeno dipende da vari fattori quali: la temperatura e la percentuale di umidità all'interno della serra ed ovviamente la temperatura del film plastico.

La formazione di gocce d'acqua, sulla superficie interna del film di ricopertura, può causare una riduzione fino al 30% della trasmissione della luce solare in quanto le gocce possono riflettere al di fuori della serra la radiazione luminosa. Ciò porta ad un rallentamento nella crescita e nella maturazione delle piante, inoltre le gocce possono sia agire focalizzando la luce solare sulle piante causando delle locali bruciature, sia danneggiare le stesse qualora cadessero dal soffitto della serra. [7]

La formazione delle gocce d'acqua sulla superficie di un film a base poliolefinica va ricercata nella differenza di tensione superficiale che si crea tra l'acqua ed il film stesso. Le poliolefine non modificate sono materiali poco idrofilici con energie superficiali attestata attorno alle 30 dyne/cm (il polietilene tal quale ha tensione pari a 14.5 dyne/cm). Ciò significa che l'acqua condensa sulla superficie di tali materiali in gocce con alto angolo di contatto (attorno ai 100°).

Per eliminare questo tipo di condensazione sono stati messi a punto i cosiddetti film-anticondensa o *anti-drip* o *anti-fog* dove la matrice polimerica è stata modificata in modo da aumentarne l'energia superficiale ovvero renderla più idrofilica e quindi più affine con l'acqua.

Così, invece della condensazione in gocce, si innesca la formazione di uno strato sottile continuo di acqua sull'intera superficie del film polimerico.

I vantaggi di un film-anticondensa sono:

- l'acqua può scendere lungo la superficie della ricopertura più velocemente venendo convogliata verso il punto più basso della struttura,
- la trasmissione della luce solare è molto meno ostacolata,
- il film di acqua può agire come IR-adsorber riducendo il calo di temperatura nella serra durante la notte e mantenendo, così, una temperatura ideale per la crescita delle piante.^[8]

Perché un film poliolefinico presenti tali proprietà, bisogna che l'additivo *anti-fog* sia presente sulla superficie del film stesso e che sia almeno leggermente solubile in acqua.

Proprio per tale motivo, la migrazione dell'additivo dalla massa alla superficie del materiale è un parametro cruciale per valutare la bontà dell'additivo stesso. Bisogna tener presente, inoltre, che l'additivo che si trova sulla superficie del film viene in parte lavato via dall'acqua che si deposita sulla ricopertura, e viene sostituito da quello che dal bulk è migrato in superficie. Quando, però, tutto l'additivo è stato portato via dall'acqua depositatasi sul rivestimento, allora il film polimerico presenterà di nuovo la tipica condensazione a goccia.^[9]

In genere tale fenomeno si osserva dopo circa il primo anno di utilizzo della ricopertura; variazioni nel tempo dell'effetto *anti-fog* si hanno in dipendenza della formulazione del film, dell'additivo utilizzato, dell'umidità ambientale, della ventilazione e della struttura della serra. Ad oggi gli unici metodo contemplati per aumentare il tempo di vita di un film-anticondensa sono:

- aumentare lo spessore del film polimerico in modo da prolungare il tempo in cui l'additivo migra verso la superficie del rivestimento; tale soluzione, però, va a discapito della trasmissione luminosa nella serra e del costo per unità di superficie.
- Utilizzare film co-estrusi (ad esempio film in tre strati: LDPE – EVA14% - EVA 5%) incrementando la concentrazione di additivo nello strato centrale, tale soluzione, però, causa un aumento nei costi di produzione.

Un additivo *anti-fog* è tipicamente un tensioattivo non ionico contenente sia gruppi idrofilici che idrofobici. Il gruppo funzionale caratteristico di queste molecole è mostrato in figura 1.2:

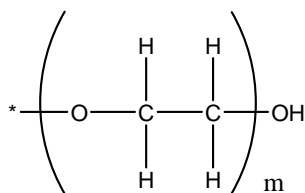


Figura 1.2 Gruppo funzionale delle molecole di tensioattivo utilizzate come additivo anticondensa per film a base di poliolefine.

La parte idrofilica del tensioattivo è incompatibile con la matrice poliolefinica e questo causa la migrazione dell'additivo attraverso il polimero e la sua successiva accumulazione sulla superficie della ricopertura. ^[11] I tensioattivi sono incorporati nella matrice poliolefinica sia come additivi "puri" sia come *masterbatches*.

Il livello di dosaggio dell'additivo dipende dall'uso del film e dalla richiesta dell'effetto anticondensa ed ovviamente dallo spessore e dalla formulazione del film stesso. Tipicamente la concentrazione di additivi *anti-fog* va da 1 al 4 % in peso. Percentuali minori non permettono di ottenere l'effetto desiderato mentre aumentando troppo la presenza di tensioattivi si opacizza la ricopertura a svantaggio della trasmissione della luce.

I prodotti maggiormente usati nella formulazione dei *masterbatches* commerciali, che danno l'effetto *anti-drip* sono diversi esteri di polialcoli (come sorbitoli, glicerina...) e acidi con lunghe catene idrocarburiche (come acidi grassi, acido stearico...). ^[12]

Le problematiche di cui tener conto nella realizzazione di film anticondensa sono diverse, tra queste vale la pena ricordare: la stabilità termica dei tensioattivi durante il processo di produzione, l'impatto che tali additivi possono avere sulla trasparenza del film polimerico e le possibili interazioni con gli altri additivi presenti nella matrice poliolefinica. ^[13]

1.2.1 Nuovi Additivi Anticondensa e Nanocompositi

Dopo un'attenta analisi sullo stato dell'arte in merito ai metodi utilizzati per aumentare la tensione superficiale e quindi la bagnabilità dei film a matrice poliolefinica, si è deciso di testare tre tra i composti che sembravano dare i migliori risultati in termini di miglioramento di idrofilicità, una volta introdotti nella matrice polimerica stessa.

I materiali scelti sono stati: l'anidride maleica, l'idrossido di magnesio ed il sorbitolo. La figura 1.3 mostra la struttura chimica di tali sostanze.

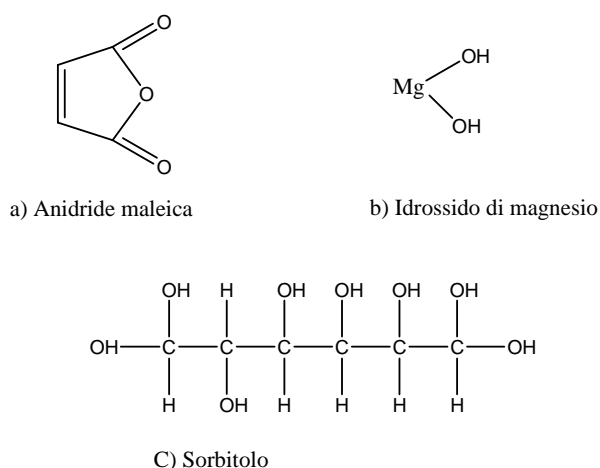


Figura 1.3 Struttura chimica delle molecole testate come nuovi additivi anticondensa.

L'anidride maleica è da tempo utilizzata come additivo aggraffante per la funzionalizzazione delle poliolefine grazie all'elevata reattività del gruppo anidridico. ^[14] Tale funzionalizzazione è condotta sui materiali polimerici in modo da modificarne alcune proprietà tra le quali l'adesività. In alcuni studi, si è già notato che un aumento nella percentuale di anidride maleica, introdotta nella matrice polimerica, porta ad una diminuzione degli angoli di contatto dell'acqua. In altre parole la presenza di anidride maleica sembrerebbe aumentare la polarità superficiale in materiali quali LDPE ed LLDPE. Inoltre tale composto agisce da agente nucleante e porta un aumento della capacità di cristallizzazione. ^[15]

Per quanto riguarda l'idrossido di magnesio, questo materiale è usato come ritardante di fiamma in matrici quali LDPE, LLDPE ed EVA. L'introduzione di ritardanti di fiamma non alogenati è stata fondamentale per l'eliminazione di una serie di problemi connessi alla tossicità ed alla corrosività dei fumi emersi dalle poliolefine qualora andassero incontro a combustione. ^[16] In questo caso specifico, l'idrossido di magnesio è stato testato come possibile additivo *anti-fog* sia per la presenza di gruppi idrossido polari, sia per la facile introduzione di buone quantità, di questa sostanza, nella matrice dell'LDPE. ^[17]

La scelta del sorbitolo si spiega, invece, in quanto tale composto rientra già nella formulazione degli attuali *masterbatches* utilizzati per innescare l'effetto anticondensa. Da un punto di vista della composizione, tali *masterbatches*, sono per lo più costituiti da molecole strutturalmente più complesse del sorbitolo, quali ad esempio il glicerolo monostearato (GMS) la cui struttura è riprodotta in figura 1.4 e che è, comunemente, classificato come "grasso", oppure da alchilammine..

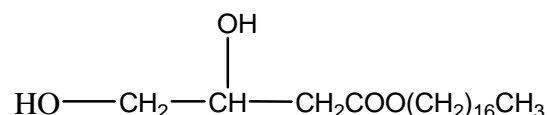


Figura 1.4 Struttura chimica del glicerolo monostearato.

La scelta di molecole di additivo *anti-drip* a catena più o meno lunga, si spiega in quanto più il composto in questione ha alto peso molecolare (più ha struttura complessa), più migra difficilmente verso la superficie del polimero e quindi maggiore sarà il tempo di vita del film anticondensa. D'altro canto, però, più la molecola di additivo è corta più migra facilmente in superficie e migliore sarà l'effetto *anti-fog* connesso al film polimerico, ma allo stesso tempo diminuiranno i tempi di utilizzo del film stesso visto che tale additivo sarà più facilmente lavato via dall'acqua che condensa sulla superficie della ricopertura stessa. ^[18]

In risposta a queste problematiche emerge il secondo punto della ricerca affrontata ovvero mettere in luce un metodo che rallenti la migrazione delle molecole di additivo anticondensa dalla massa alla superficie del film poliolefinico.

L'idea è quella di introdurre nella matrice polimerica oltre ai suddetti materiali anche delle cariche inorganiche silicatiche di dimensioni micro e nanometriche. Queste ultime dovrebbero ostacolare il movimento degli additivi anticondensa consentendo da un lato di poter utilizzare molecole *anti-fog* a catena meno lunga, quindi più efficaci e meno costose, e dall'altro di aumentare il tempo di utilizzo del film polimerico mantenendone le proprietà anticondensa desiderate per più stagioni agricole.

Bibliografia

- [1] K. Shichijo, *Agricultural film*, European Patent Application 1997
- [2] E. Espi, A. Salmeron, A. Fontecha, Y. Garcia, A. I. Real, *Plastic films for agricultural applications*, *Journal of Plastic Film & Sheeting* 22 (2006) 85-102
- [3] D. Briassoulis, A. Aristopoulou, M. Bonora, I. Verlodt, *Degradation characterization of agricultural low-density polyethylene films*, *Biosystems Engineering* 88 (2004) 131-143
- [4] P. A. Dilara, D. Briassoulis, *Degradation and stabilization of low-density polyethylene films used as greenhouse covering materials*, *Journal of the Agricultural Engineering Research* 76 (2000) 309-321
- [5] D. G. Leppard, F. Gugumus, M. Bonora, *Transparent polymer articles of low thickness*, United States Patent Application Publication (2005)
- [6] R. Gupta, D. J. Jakiela, *Poly-trisaryl-1,3,5,-triazine carbamate ultraviolet light absorbers*, World Intellectual Property Organization WO 99/67227 A1
- [7] F. Tsutomu, S. Taiichi, M. Nakanishi, *Antifog film*, European Patent Application (1996)
- [8] W. Schultz, K. Bartnig, *Evaluation of the non-drip properties of greenhouse cladding films*, *Plasticulture* 3 (1996) 23-33
- [9] A. Oktay, B. Cambur, R. Zakir, *Multilayer oriented antimicrobial and antifogging films*, U. S. Patent & Trademark Office
- [10] P. Wagner, *Anti-fog additives give a clear advantage*, *Plastics Additives & Compounding* (2001) 18-21
- [11] D. J. Wilson, R. C. Pond, R. L. Williams, *Wettability of chemically modified polymers: experiment and theory*, *Interface Science* 8 (2000) 389-399
- [12] E. Foldes, A. Szigeti-Erdei, *Migration of additives in polymers*, *Journal of vinyl & additive technology* 3 (1997) 220-224
- [13] G. Anunay, D. Devote, J. J. McNamara, A. Zedda, *Polyolefin film compositions with permanent antifog properties*, U. S. Patent & Trademark Office
- [14] S. Sanchez-Vades, C. J. Picazo-rada, M. L. Lopez-Quintanilla, *Polyethylene grafted maleic anhydride to improve wettability of liquid on polyethylene films*, *Journal of Applied Polymer Science* 79 (2001) 1802-1808
- [15] J. Lee, D. Jung, C. Hong, K. Y. Rhee, S. G. Advani, *Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer*, *Composites Science and Technology* 65 (2005) 1996-2002

- [16] L. Delfosse, C. Baillet, *Combustion of ethylene-vinyl acetate copolymer filled with aluminium and magnesium hydroxides*, *Polymer Degradation and Stability* 23 (1989) 337-347
- [17] J. Lv, L. Qui, B. Qu, *Controlled synthesis of magnesium hydroxide nanoparticles with different morphological structures and related properties in flame retardant ethylene-vinyl acetate blends*, *Nanotechnology* 15 (2004) 1576-1581
- [18] S. Sanchez-Vades, C. J. Picazo-rada, M. L. Lopez-Quintanilla, *Polyethylene grafted maleic anhydride to improve wettability of liquid on polyethylene films*, *Journal of Applied Polymer Science* 79 (2001) 1802-1808

Materie Prime

2.1 Copolimero Etilene-VinilAcetato (EVA) [1]

La struttura base del poli etilene-vinilacetato (EVA) è riportata in figura 2.1.

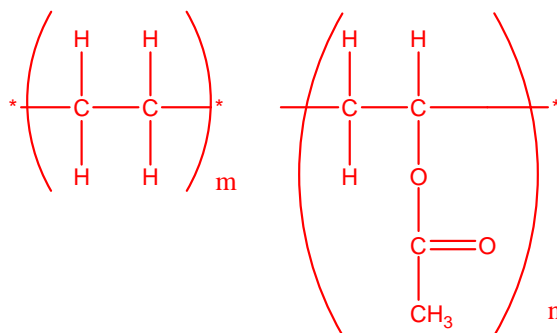


Figura 2.1 Struttura chimica dell'EVA.

Aumentando il tenore di vinilacetato (VA) aumenta anche la permeabilità ai gas, e, diminuendo la cristallinità, i prodotti diventano sempre meno rigidi (vedi figure 2.2 e 2.3). La tabella 2.1 riporta le proprietà ed i campi di impiego dei copolimeri con diversi tenori di VA. Rispetto ai prodotti in LDPE, quelli con tenore in VA superiore al 10% sono più trasparenti, duttili e più facili da saldare a caldo. Inoltre sono ammessi per l'uso alimentare. I copolimeri EVA vengono aggraffati con cloruro di vinile (VC) come agente plastificante o con plastificanti per una migliore lavorabilità. [2] [3]

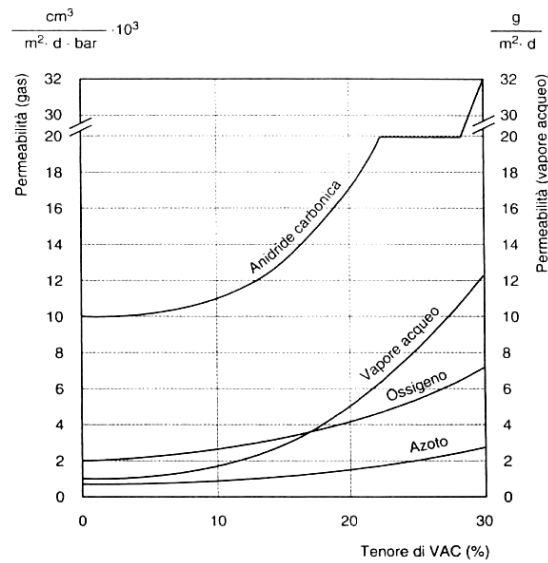


Figura 2.2 Collegamento tra la permeabilità al vapore acqueo ed ai gas dell'EVA in funzione del tenore di VAC (vinilacetato monomero).

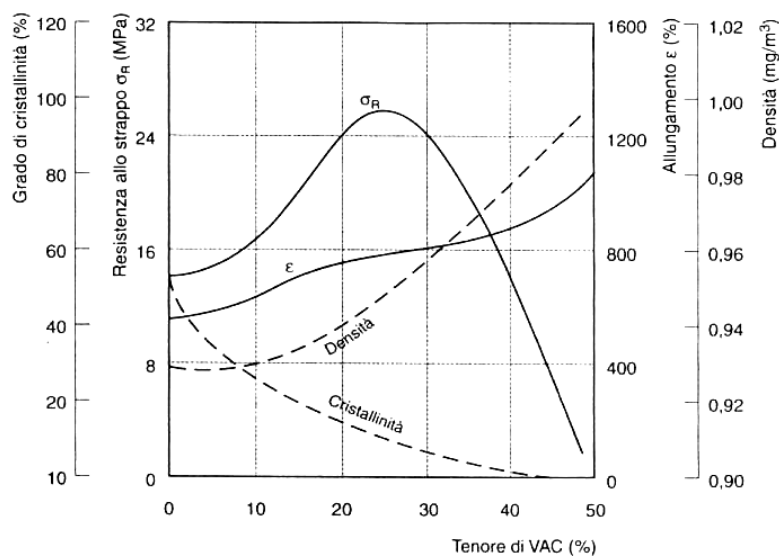


Figura 2.3 Proprietà dei copolimeri EVA in funzione del tenore di VAC.

2.1.1 La Lavorazione

La lavorazione di EVA è analoga a quella del LDPE, ma la temperatura della massa dipende dal tenore di VA: per temperature di massa durante lo stampaggio ad iniezione di 175-220°C, la temperatura dell'utensile deve andare da 20 a 40°C al di sopra di quelle tipiche per LDPE. L'estrusione deve avvenire a temperatura tra 140 e 180°C onde evitare la separazione dell'acido acetico, la temperatura della massa comunque non dovrebbe superare i 230°C ed il tempo di permanenza deve essere breve. In caso di interruzione durante la produzione si consiglia un flusso con LDPE.

Lo stampaggio o il rivestimento risultano più facili rispetto al PE grazie alla struttura più polare. Un trattamento preliminare, solitamente un trattamento corona, aumenta l'adesività.

| <i>Tenore di VA nel copolimeri (% peso)</i> | Caratteristiche ed Applicazioni |
|---|---|
| Da 1 a 10 | In confronto a LDPE più trasparenti, flessibili, plastici (film per sacchi, confezioni per surgelati), facili da sigillare (sacchetti, film multistrato), meno soggetti a rottura da tensioni (rivestimenti di cavi), maggiore ritiro a temperature più basse (film retrabili), minore rilassamento nei film preallungati (film estensibili). |
| Da 15 a 30 | Ancora lavorabile termoplasticamente, molto flessibile e morbido, simile al caucciù (impiego paragonabile a quello con PVC-P, in particolare per chiusure, guarnizioni, materiale termoplastico caricato con nerofumo per l'industria dei cavi). |
| Da 30 a 40 | Elevato allungamento elastico, flessibilità con capacità di assorbimento di carica, ampio campo di rammollimento; i polimeri presentano una grande resistenza ed una buona adesività per l'impiego come rivestimenti ed adesivi. |
| Da 40 50 | Prodotti con caratteristiche ancora più simili al caucciù (reticolabili con perossidi per cavi; per reazioni di innesto, per PVC ultrasensibile agli urti con ottima stabilità all'invecchiamento; i polimeri modificati mediante idrolisi sono adatti come rivestimento per tessuti, come adesivi a caldo, per lavorazione termoplastica in corpi stampati e film di elevata resistenza e plasticità). |
| Da 70 a 95 | Impiego sotto forma di lattici per coloranti in emulsione, rivestimento di carta, adesivi, prodotti per saponificazione per film e materie plastiche speciali. |

Tabella 2.1 Proprietà ed applicazioni dei copolimeri EVA a diverso tenore di VA. [4]

2.2 Polimeri Fluorurati ^[1]

2.2.1 Struttura Chimica

Nei polimeri fluorurati gli atomi di idrogeno della catena di carbonio vengono sostituiti parzialmente o interamente da atomi di fluoro. Essendo più voluminosi degli atomi di idrogeno, gli atomi di fluoro creano un rivestimento di protezione compatto attorno alla catena di carbonio. Inoltre il legame F – C è molto stabile e pertanto questi polimeri, a seconda della loro struttura, presentano un'ottima resistenza chimica, anche a temperature elevate. Anche senza stabilizzazione sono resistenti agli agenti atmosferici, sono fisiologicamente inerti, non sono infiammabili ed infragiliscono solo a temperature molto basse. Il PTFE presenta la maggior stabilità al calore dei tecnopolimeri: il limite massimo per la temperatura di impiego per breve periodo è di circa 300°C, e per lungo periodo di circa 250°C. Solidità (resistenza ultima a trazione inferiore a 50 MPa) e rigidità (modulo di elasticità da 350 a 1800 MPa) sono basse, mentre l'allungamento a rottura è superiore al 100%.

Il grado di cristallizzazione dipende dalla struttura molecolare e dalla lavorazione e può arrivare al 94%. La densità apparente può arrivare fino a 2.2 g/cm³ a seconda del tenore di fluoro e quindi questi materiali sono da annoverare tra le materie plastiche con la densità più elevata. Il ritiro in seguito alla lavorazione relativamente al grado di cristallizzazione è elevato. ^[5]

2.2.2 Politetrafluoroetilene (PTFE)

2.2.2.1 La Lavorazione

A 19°C il PTFE subisce una trasformazione di fase con un aumento di volume di 1.2%, di cui si deve tener conto sia nel dimensionamento dei pezzi stampati sia nella lavorazione ad asportazione di trucioli (preferibilmente a 23°C). In seguito all'aumento di volume (30%) dovuto al riscaldamento da 20°C fino alla temperatura di fusione dei cristalliti (327°C), alla quale il PTFE si trasforma in una massa limpida e gelatinosa, il pezzo stampato subisce un ritiro corrispondente, che varia in funzione del processo e della direzione di lavorazione durante il raffreddamento. La polvere di polimero PTFE in sospensione viene utilizzata per stampare a compressione a una temperatura da 20 a 30°C dei preformati, che possono quindi essere fusi mediante sinterizzazione a temperatura superiore a 327°C con le seguenti tecnologie.

- Sinterizzazione libera: i performati semplici vengono stampati in presse automatiche a compressione con pressione di 20-100 MPa a 20-30°C; i performati con cavità o sottosquadri vengono stampati in stampi flessibili con pressione isostatica. Successivamente vengono riscaldati in forno secondo un programma stabilito, sinterizzati a 370-380°C e raffreddati lentamente. I manufatti realizzati con sinterizzazione libera non sono privi di pori.
- Sinterizzazione a pressione o sinterizzazione con post-pressione: sinterizzazione del pezzo stampato (in PTFE modificato facile da riscaldare elettricamente) nello stampo sotto pressione, oppure successiva applicazione della pressione sul pezzo nello stampo, sinterizzato a caldo senza pressione e raffreddamento sotto pressione, oppure mediante stampaggio a percussione di un pezzo grezzo presinterizzato. Questi procedimenti permettono di ottenere manufatti precisi, senza pori, della massima densità e resistenza. Le parti formate a caldo ad una temperatura leggermente inferiore al punto di fusione tendono ad essere resilienti; questa caratteristica viene sfruttata per la produzione di guarnizioni a labbro, che aderiscano a caldo.
- Estrusione RAM (da polveri) di tondi e tubi di grosso spessore: nella parte iniziale dello stampo, di forma cilindrica ed allungata, il materiale da stampaggio viene pressato in pastiglie in modo discontinuo con pistone a movimento alternato. Nella parte successiva dello stampo, riscaldato a 380°C, queste pastiglie sinterizzano per compressione e, in seguito alla dilatazione termica e all'attrito sulle pareti, escono dallo stampo sotto forma di tondi o tubi.
- I film: vengono sfogliati da blocchi tondi sinterizzati e possono essere affinati mediante laminazione. ^{[1] [5]}

2.2.2.2 Forme di Fornitura

Il PTFE è il polimero fluorurato più importante. A causa dell'elevata viscosità della massa non può essere lavorato con i comuni processi per i materiali termoplastici. In commercio è disponibile come polvere di polimero ottenuta con il procedimento di polimerizzazione in sospensione per stampaggio a compressione, sinterizzazione ed estrusione RAM; come polvere di polimero in emulsione per l'estrusione di "paste"; come dispersione per rivestimenti ed impieghi come impregnante o come additivo in altre materie plastiche per ridurre l'attrito radente. Il PTFE è poco rigido e solido. I suoi vantaggi consistono nella vastità del campo di temperature di impiego (-270 a 300°C, l'infragilimento del PTFE si ha solo a temperature inferiori ai -260°C), nella stabilità chimica universale, nell'insolubilità in tutti i solventi noti per

temperature inferiori ai 300°C, nella resistenza agli agenti atmosferici senza stabilizzazione, nella classificazione di infiammabilità SE-O secondo UL 94, nelle eccellenti caratteristiche elettriche e dielettriche e nell'ottimo comportamento antiadesivo e di scorrimento di tutti i materiali. La resistenza all'usura è meno buona, ma, al pari della rigidità, può essere migliorata aggiungendo (da 5 a 40% del volume) grafite, carbone, bronzo, acciaio o fibre di vetro. [5]

2.2.3 Etilene-Tetrafluoroetilene Copolimero (ETFE)

La lavorabilità termoplastica del PTFE può essere notevolmente migliorata aggiungendo una percentuale di etilene del 25% circa. Per la lavorazione più importante, che è lo stampaggio ad iniezione, si ha una temperatura della massa da 300° a 340°C. Tuttavia, la temperatura massima di impiego diminuisce di circa 100K. Inoltre aumentano anche la rigidità e la resistenza, mentre le caratteristiche di stabilità sono analoghe. E' necessario stabilizzarlo contro la degradazione chimica e fotochimica. Il rinforzo con fibre di vetro aumenta notevolmente sia la rigidità che la solidità. [6] [7]

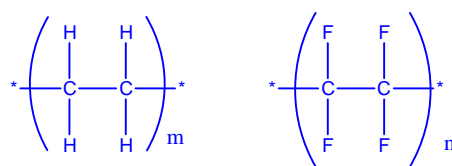


Figura 2.4 Struttura chimica dell'ETFE.

2.2.4 Polifluoroetilenpropilene (FEP)

La lavorazione termoplastica mediante estrusione o stampaggio ad iniezione richiede l'impiego di temperature elevate: sono ammesse temperature di massa da 315 a 360°C e temperature utensile da 200 a 230°C. Anche l'estrusione per soffiaggio è possibile. I cilindri delle macchine impiegate per la lavorazione devono essere realizzate in leghe non contenenti ferro. Il FEP tende alla rottura della massa fusa. Mediante ricottura a 210°C la cristallinità può essere aumentata dal 40 al 67%. Il FEP in polvere viene utilizzato per il rivestimento in letto fluido. Per ottenere delle buone caratteristiche di lavorabilità termoplastica il PTFE viene sottoposto a copolimerizzazione con percentuali di esafluoropropilene da 50 a 90%. In confronto al PTFE puro, il FEP presenta una minore viscosità allo stato fuso, una maggior resistenza all'urto, minori resistenza e rigidità, una temperatura di impiego continuato inferiore, mentre la resistenza chimica e agli agenti atmosferici, la combustibilità e le

caratteristiche elettriche sono analoghe. Grafite e fibre di vetro macinate sono agenti di rinforzo fondamentali per aumentare la rigidità e la resistenza all'usura. A causa della viscosità della massa relativamente alta, il tenore di carica presenta un limite massimo. [7] [8]

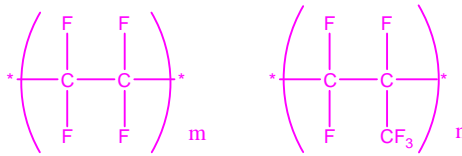


Figura 2.5 Struttura chimica del FEP.

2.2.5 Copolimero Tetrafluoroetilene-esafuoropropilene-vinildenfluoruro (THV)

Questo terpolimero fonde ad una temperatura da 160 a 185°C, presenta una resistenza ridotta, un modulo elastico bassissimo ed un allungamento a rottura molto elevato anche a temperature molto basse. Nel campo visivo la trasparenza è del 97% circa. La resistenza chimica è uguale a quella del ETFE, la resistenza alla fiamma è migliore e la resistenza agli agenti atmosferici è indicata da 10 a 15 anni. Lavorabile termoplasticamente, saldabile a caldo o ad alta frequenza. [7] [9]

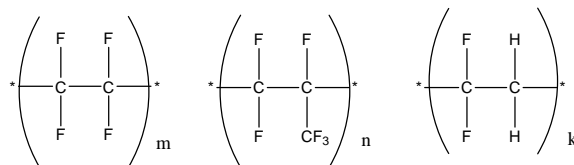


Figura 2.6 Struttura chimica del THV.

Bibliografia

- [1] H. Saechtling, *Manuale delle materie plastiche*, 8° edizione. Tecniche Nuove
- [2] W. Zhang, D. Chen, Q. Zhao, Y. Fang, *Effects of different kinds of clay and different vinyl acetate content on the morphology and properties of EVA/clay nanocomposites*, *Polymer* 44 (2003) 7953-7961
- [3] M. A. Del Nobile, P. Laurienzo, M. Malinconico, G. Mensitieri, L. Nicolais, *New functionalized ethylene/vinyl alcohol co-polymers: synthesis and water vapour transport properties*, *Packaging Technology and Science* 10 (1997) 95-108
- [4] A. Henderson, *Ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers: a general review*, *IEEE Electrical Insulation Magazine* 9 (1993) 30-38
- [5] E. R. Nelson, T. J. Kilduff, A. A. benderly, *Bonding of Teflon*, *Industrial and Engineering Chemistry* 50 (1958) 329-330
- [6] S. Radice, N. Del Fanti, G. Zerbi, *Phase transition in ethylene-tetrafluoroethylene (ETFE) alternatine copolymer. A spectroscopic study*, *Polymer* 38 (1997) 2753-2758
- [7] B. Ameduri, B. Boutevin, F. Guida-Pietrasanta, A. Rousseau, *Fluorinated oligomers, telomers and (co)polymers: synthesis and applications*, *Journal of Fluorite Chemistry* 107 (2001) 397-409
- [8] E. Leivo, T. Wilenius, T. Kinos, P. Vuoristo, T. Mantyla, *Properties of thermally sprayed fluoropolymer PVDF, ECTFE, PFA and FEP coatings*, *Progress in Organic Coatings* 49 (2004) 69-73
- [9] L. zhao, K. G. Neoh, Y. Zhang, T. Kang, *Fluorinated ethylene propilene copolymer coating for the stability enchancement of electroactive and photoactive systems*, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 21 (2003) 1865-1872

Nanocompositi a Matrice Polimerica

Introduzione

I nanocompositi sono una nuova classe di materiali formati da polimeri caricati con particelle disperse aventi almeno una dimensione dell'ordine del nanometro. Si possono distinguere tre tipi di nanocompositi a seconda di quante dimensioni delle particelle disperse sono dell'ordine del nanometro: quando lo sono tutte e tre le dimensioni si parla di nanoparticelle isodimensionali, come nanoparticelle sferiche di silice o nanoinclusioni di semiconduttori. Quando invece due dimensioni sono in scala nanometrica e la terza è più grande, formando una struttura elongata, parliamo di nanotubi o whiskers. Il terzo tipo di nanocompositi è caratterizzato da solo una dimensione dell'ordine dei nanometri; in questo caso il rinforzo è presente nella forma di lamine con spessore di pochi nanometri e lunghezza che può variare da centinaia a migliaia di nanometri.

Passando da particelle isodimensionali a particelle bidimensionali si massimizzano le interazioni tra i nanofillers e la matrice: sono proprio queste interazioni che sono alla base delle proprietà uniche dei nanocompositi. ^{[1] [2]}

In funzione della natura dei componenti usati e del metodo di preparazione possono essere ottenuti tre tipi di compositi, con una crescente interazione rinforzo-matrice, come esplicitato nella seguente immagine:

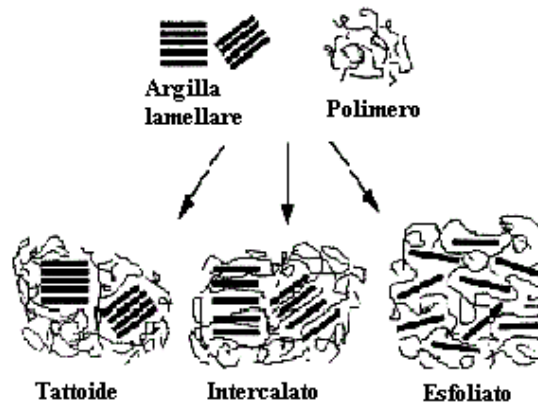


Figura 3.1 Strutture ottenibili dalla miscelazione polimero-nanocarica.

Fattore fondamentale per ottenere un netto miglioramento delle proprietà dei nanocompositi rispetto al polimero di partenza, come affermato precedentemente, è il grado di interazione fra carica e matrice, essenziale per la trasmissione reciproca degli sforzi: se non si sviluppano legami carica-matrice le fasi inorganiche disperse tendono ad assumere comportamenti indipendenti dalla matrice precludendo così l'ottenimento di un effetto sinergico delle proprietà dei due materiali riguardo le proprietà finali del composito. Per ottenere un cosiddetto nanocomposito occorre disperdere e ridurre la grandezza della particella inorganica, che inizialmente ha dimensioni simili a quelle delle normali cariche inerti convenzionali, con l'utilizzo di opportune tecniche di sintesi e miscelazione.

Le tre tipologie di struttura che si possono ottenere miscelando opportunamente il polimero e il silicato lamellare sono le seguenti:

- *Tattoidi* : sono dei compositi con separazione di fase le cui proprietà appartengono allo stesso range dei microcompositi tradizionali in quanto la distanza interlamellare tipica dell'argilla rimane invariata e di conseguenza per ottenere un significativo aumento delle proprietà occorre introdurre nella matrice una elevata quantità di carica a causa della scarsa interazione tra le due fasi.
- *Intercalati* : ottenuti in seguito all'inserimento delle catene polimeriche fra le lamelle del silicato. Sono caratterizzati da una struttura ordinata in cui si hanno strati alternati di polimero e lamelle inorganiche.

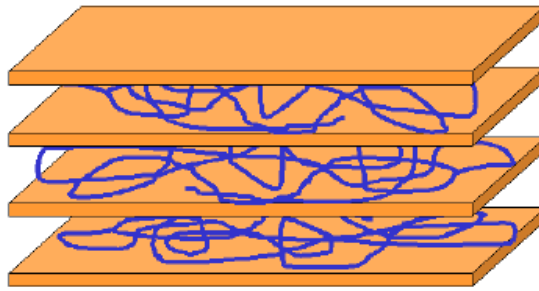


Figura 3.2 Configurazione spaziale schematizzata di un intercalato.

- *Esfoliati* : caratterizzati da una struttura in cui le lamelle della nanocarica sono completamente ed uniformemente disperse all'interno della matrice polimerica. Mentre quindi si può definire un composito intercalato come un sistema a miscibilità limitata, il composito esfoliato può essere visto come un sistema a completa miscibilità. L'esfoliazione consiste perciò nella riduzione della carica inorganica iniziale in lamelle dallo spessore dell'ordine del nanometro. ^{[1] [3] [4]}



Figura 3.3 Configurazione spaziale schematizzata di un esfoliato.

La configurazione esfoliata rappresenta il passaggio successivo all'intercalazione: le gallerie presenti fra gli strati nanometrici di silicato si allargano ulteriormente grazie all'effetto del polimero che si inserisce al loro interno provocando così la distruzione della struttura ordinata e compatta tipica dei sistemi intercalati. In questo modo elevatissime interazioni fra carica e matrice sono garantite dalla formazione di un'area di interfaccia molto sviluppata tra le due fasi: da una singola particella di montmorillonite (il tipo di nanocarica inorganica largamente più utilizzato) approssimativamente con 8-10 μm di diametro, si può arrivare a circa 3000

lamine di spessore anche 1000 volte inferiore. Si possono così ottenere notevoli incrementi della proprietà meccaniche, termiche e di effetto barriera ed inoltre, avendo le particelle dimensioni minori della lunghezza d'onda della luce, i materiali nanocompositi conservano inalterate le proprietà ottiche: se i polimeri puri sono trasparenti lo rimangono anche se caricati (solo nel caso di carica esfoliata). ^{[5] [6]}

La caratteristica di gran lunga più rilevante ed interessante dei materiali nanocompositi polimerici e che li rende oggetto di un sempre maggiore interesse nel mondo industriale è la quantità molto bassa di nanocarica necessaria per ottenere il composito finale: un elevato miglioramento delle proprietà desiderate si ottiene con un percentuale di nanofiller variabile fra l'1% ed il 6% circa, a seconda del tipo di materiali utilizzati, del processo di sintesi e dell'entità dell'incremento di proprietà voluto.

In questa maniera a differenza dei materiali compositi polimerici tradizionali (caricati generalmente con una percentuale compresa fra il 20% ed il 40%) a parità di miglioramento delle proprietà, non si riscontrano gli indesiderati effetti collaterali come un aumento di densità, una peggiore finitura superficiale, una minore resistenza all'impatto ed inoltre, se questi materiali verranno diffusamente prodotti permettendo così un abbassamento del costo delle nanocariche (ora piuttosto elevato), si potranno diminuire i costi di produzione del prodotto finale.

3.1.1 Le Nanocariche

Le nanocariche che vengono utilizzate per la produzione dei nanocompositi polimerici in realtà sono disponibili commercialmente in dimensioni micrometriche; sarebbe infatti molto difficile e costoso dover sintetizzare e maneggiare delle polveri di dimensione nanometrica con conseguente scarsa diffusione e sviluppo dei materiali nanocompositi. Per far fronte a questo problema si ricorre all'impiego di minerali caratterizzati da strutture che siano in grado di diventare di dimensioni nanometriche in seguito a lavorazioni adeguate, partendo da una struttura di dimensioni notevolmente maggiori. ^{[1] [7]}

Le nanocariche che vengono utilizzate al giorno d'oggi per ottenere i nanocompositi a matrice polimerica sono dei minerali argillosi che appartengono alla famiglia strutturale dei fillosilicati. Questi ultimi sono caratterizzati da una struttura lamellare costituita da strati bidimensionali (lamelle) intervallati da spazi interlamellari contenenti il più delle volte cationi e molecole di acqua. Ciascuna lamella è formata a sua volta dall'unione di singoli strati di silice con coordinazione tetraedrica assieme a strati di allumina o magnesia con coordinazione ottaedrica. Esistono due tipi di fillosilicati: i fillosilicati (1:1) come il caolino, nei quali ogni lamella è formata da due soli strati (uno ottaedrico e uno tetraedrico); ed i fillosilicati (2:1)

come la montmorillonite, nei quali una singola lamella è formata da uno strato ottaedrico interposto fra due strati tetraedrici.

Prendendo in considerazione i fillosilicati (2:1), essi possono presentare delle sostituzioni isomorfe dei cationi Si^{4+} con Al^{3+} negli strati tetraedrici e dei cationi Al^{3+} e Mg^{2+} rispettivamente con Mg^{2+} e Li^+ in quelli ottaedrici. Così le lamelle costituite da questi strati sono dotate di carica negativa in eccesso più o meno accentuata: essa viene bilanciata dagli elementi presenti negli spazi interlamellari come i cationi alcalini o alcalini-terrosi, cationi idrati o strati di idrossidi ottaedrici. Ad esempio la clorite è un fillosilicato (2:1) nel quale le lamelle sono intervallate da uno strato di idrossido ottaedrico. [8] [9]

La famiglia dei fillosilicati di cui fanno parte le nanocariche utilizzate per la produzione dei nanocompositi polimerici è quella delle *smectiti*. In esse sono presenti sostituzioni cationiche sia ottaedriche che tetraedriche. Le smectiti a loro volta si suddividono in due gruppi: *saponiti* e *montmorilloniti*. Di seguito vengono schematizzati brevemente i sottogruppi in cui si divide la famiglia delle smectiti:

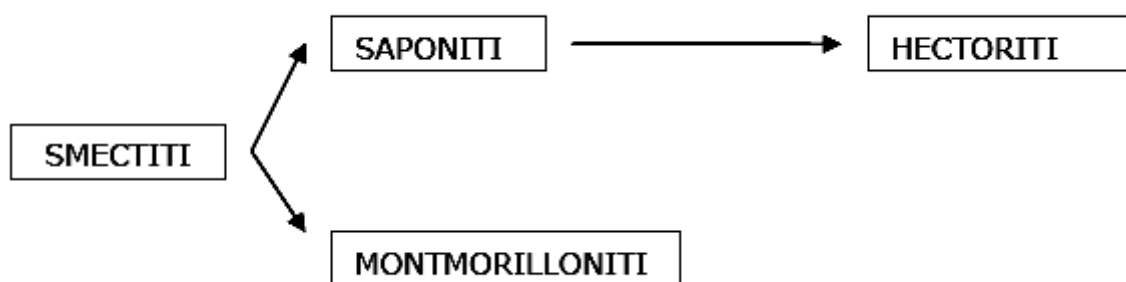


Figura 3.4 Schema dei sottogruppi della famiglia di smectiti.

Le saponiti sono dei *silicati lamellari triottaedrici* in cui i siti cationici ottaedrici sono tutti occupati da Mg^{2+} : nelle *hectoriti*, una specie facente parte della saponiti, alcuni cationi Mg^{2+} sono sostituiti da Li^+ , pochi cationi Si^{4+} vengono sostituiti da Al^{3+} e alcuni anioni F^- vanno a sostituire gli OH^- .

3.1.2 La Montmorillonite

La montmorillonite (MMT), a differenza delle saponiti, è un *silicato lamellare diottaedrico*, caratterizzato dall'aver solo i due terzi dei siti ottaedrici disponibili occupati: i cationi che li occupano sono gli Al^{3+} . Essi sono parzialmente sostituiti, isomorficamente, da cationi Mg^{2+} e Fe^{2+} ed inoltre sono presenti anche dei cationi Al^{3+} al posto dei cationi silicio tetraedrici.

La montmorillonite rappresenta di gran lunga la nanocarica più utilizzata per la sintesi dei nanocompositi a matrice polimerica. A seconda del tipo di cationi interlamellari presenti nella sua struttura, esistono due categorie di montmorilloniti: la *montmorillonite calcica*, avente i cationi Ca^{2+} , e la *montmorillonite sodica*, con gli ioni Na^+ . Quest'ultima è la più interessante per la produzione di nanocompositi in quanto presenta una minore forza di attrazione fra le lamelle che la costituiscono (grazie alla maggiore dimensione dei cationi del sodio rispetto a quelli del calcio e anche grazie alla loro minore densità di carica rispetto a questi ultimi) e di conseguenza può essere ben dispersa in acqua distillata durante il processo di compatibilizzazione. [1] [10]

Viene di seguito riportata la struttura tipo (senza sostituzioni isomorfe) di una lamella di montmorillonite:

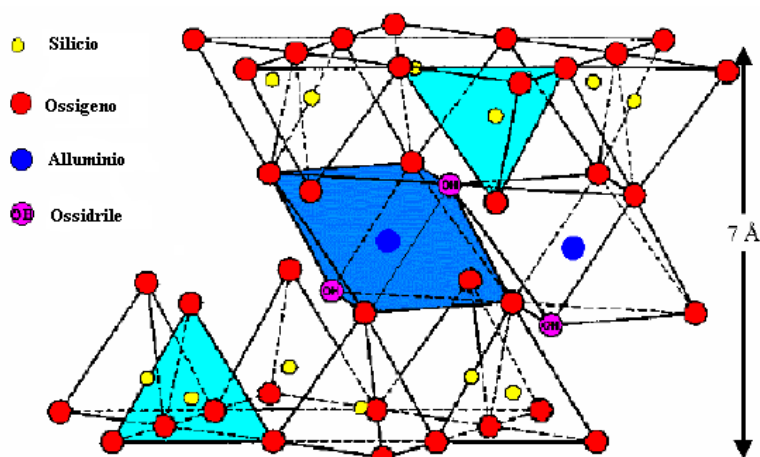


Figura 3.5 Reticolo cristallino di una lamella di MMT.

Si nota come nello strato centrale ottaedrico ogni ottaedro coordinato da un catione alluminio sia costituito da quattro anioni ossigeno appartenenti a loro volta ai vertici di altrettanti tetraedri degli strati di silice adiacenti e da due anioni ossidrilici giacenti nello stesso piano degli ioni ossigeno e fra essi interposti.

3.1.3 Compatibilizzazione della Montmorillonite

Data la struttura della montmorillonite in cui le lamine sono separate da uno spazio interlamellare costituito da ioni metallici e vari aggregati molecolari idrati, si capisce come sia possibile un'interazione diretta con polimeri a carattere fortemente polare (come ad esempio il PET, anche se per anch'esso è comunque preferibile una carica compatibilizzata). Nel caso del polietilene, fortemente apolare, invece la natura non polare del polimero rende difficile

l'interazione carica-particella: sono quindi necessari meccanismi di compatibilizzazione della carica (così come della matrice, come si vedrà in seguito). Uno dei sistemi comunemente utilizzati per rendere la carica compatibile, almeno in parte, alla matrice è quello di effettuare uno scambio ionico fra i cationi metallici interlamellari e i sistemi organici quali ad esempio molecole di alchilammonio o molecole a base di ammine.

La funzione di questi compatibilizzanti è proprio quella di rendere organofilica, e quindi compatibile con il polimero, la superficie altrimenti idrofilica del minerale. Per preparare un nanofiller idoneo, tutte le impurezze comunemente contenute nel minerale originario devono essere eliminate in modo tale da poter disporre della sola montmorillonite. Pertanto nel processo produttivo della carica il primo step è la preparazione di una sospensione molto diluita della nanocarica inorganica in acqua distillata. In seguito viene effettuata l'eliminazione di tutte le particelle più pesanti attraverso setacciatura, sedimentazione e centrifugazione.

Il risultato di questi passaggi è l'isolamento delle sole lamelle di montmorillonite, le quali vengono omogeneamente disperse in acqua dove la carica negativa della loro superficie è bilanciata dagli ioni sodio che formano il doppio strato elettrico attorno ad esse. Questi ioni sodio possono essere facilmente sostituiti da ioni organici come gli ioni alchilammonio a lunga catena: la reazione è istantanea, il prodotto floccula e può essere filtrato, seccato e macinato con la granulometria desiderata. Gli ioni organici agiscono come agenti compatibilizzanti tra la matrice polimerica e la montmorillonite grazie all'abbassamento dell'energia superficiale di quest'ultima, garantendo così un'intima interazione tra il polimero e gli strati di silicato.

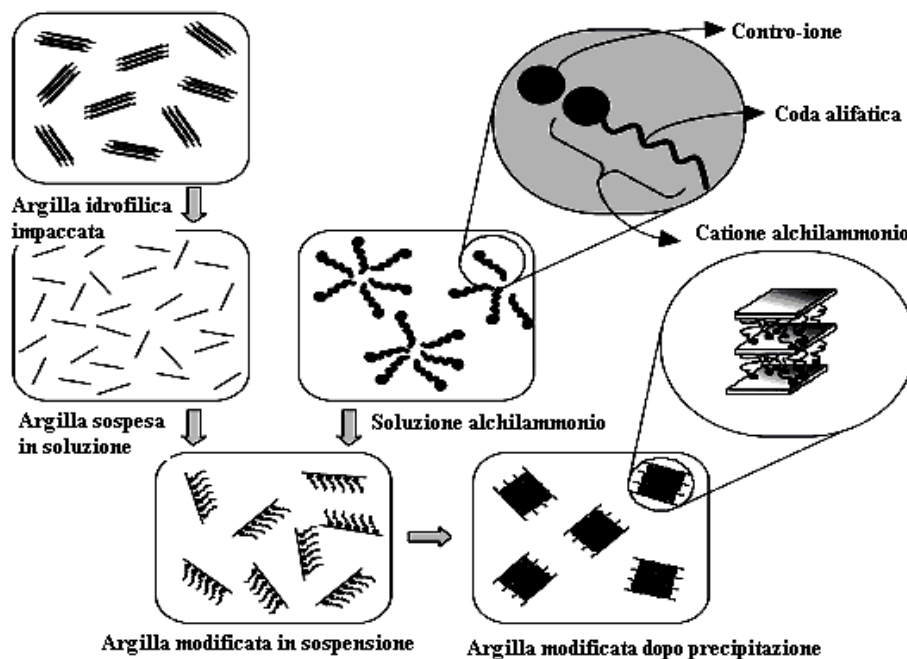


Figura 3.6 Fasi di compatibilizzazione della carica con sali alchilammonio.

La moderata carica superficiale negativa delle argille è conosciuta come capacità di scambio di cationi (Cation Exchange Capacity, CEC). La carica dello strato non è localmente costante, ma varia da strato a strato e quindi solitamente si considera un valore medio sull'intero cristallo.

Quando avviene lo scambio ionico, in seguito alla precipitazione, le lamelle del silicato sono intervallate da uno strato interlamellare ora costituito in gran parte dal compatibilizzante, le cui code si dispongono più o meno ordinatamente all'interno della galleria e questo porta ad un aumento della distanza interlamellare se paragonata a quella iniziale del minerale silicatico. [1] [11]

3.2 Metodo di Sintesi [12] [13] [14]

Allo stato attuale esistono principalmente tre diversi metodi di preparazione dei materiali nanocompositi a matrice polimerica:

- Polimerizzazione in situ,
- Intercalazione del polimero in soluzione,
- Intercalazione diretta del polimero fuso (melt-blending).

3.2.1 Polimerizzazione in SITU

La procedura considerata prevede l'utilizzazione del monomero precursore del polimero che costituirà la matrice che si vuole ottenere e una carica inorganica, resa organofila tramite funzionalizzazione con gruppi organici. I sistemi surfattanti inseriti devono avere dei doppi legami che, attaccati dai radicali monomerici formati durante il processo di polimerizzazione, possono scindersi e formare un legame covalente stabile con essi. Nel caso particolare delle poliolefine, con particolare riguardo al PP, è stata dimostrata la capacità di un catalizzatore solubile a base di metalloceni (complessi costituiti da uno ione metallico plurivalente interposto a due ioni ciclopentadienilici) di intercalare fra le lamelle di silicato il monomero e promuovere la polimerizzazione coordinata del polipropilene, necessaria per ottenere il PP-isotattico voluto. La MMT viene "gonfiata" (swelling) in seguito all'introduzione di un monomero liquido o una soluzione del monomero per permettere la formazione del polimero tra gli strati. In generale, la polimerizzazione può essere attivata sia con il calore, sia con una radiazione, sia con la diffusione per scambio ionico di un opportuno iniziatore organico o di un catalizzatore all'interno dell'interstrato prima del processo di rigonfiamento provocato dal monomero. Un fattore importante è la conoscenza del rapporto tra velocità di polimerizzazione extra ed

intralamellare, la quale permette di prevedere il tipo di struttura ottenibile. Se la velocità di reticolazione intralamellare è molto superiore a quella extralamellare, quando il sistema comincia a reticolare si ha una diminuzione della quantità del monomero all'interno dell'interstrato e ciò fa sì che altro monomero diffonda tra le lamine. Al procedere della polimerizzazione aumenta la distanza tra le lamine fino ad ottenere un sistema completamente delaminato. [15] [16]

In Figura 3.7 viene schematizzato il processo descritto:

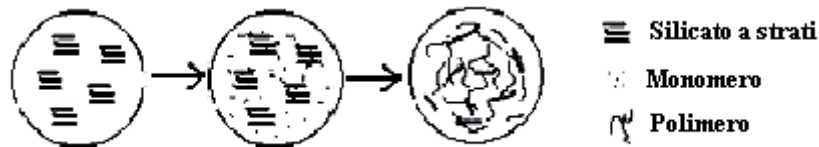


Figura 3.7 Sintesi di nanocompositi polimerici per polimerizzazione in situ.

3.2.2 Intercalazione del Polimero in Soluzione

Questa tecnica richiede l'uso di un solvente adatto per entrambe le fasi, carica e matrice, e pertanto non è di facile applicazione. L'intercalazione del polimero da soluzione consiste in un processo a due stadi nel quale il polimero va a sostituire un opportuno solvente con il quale la carica è stata preventivamente intercalata. Il silicato lamellare è sfaldato in singoli strati usando un solvente nel quale il polimero è solubile. Questi tipi di minerali, infatti, grazie alle deboli forze di Van der Waals che tengono insieme le lamelle possono essere facilmente dispersi in un solvente adeguato: il polimero va sciolto nello stesso solvente. Bisogna quindi scegliere un composto che solubilizzi il polimero e diffonda all'interno dell'argilla. Le due soluzioni vengono mescolate e il polimero riesce ad adsorbire sulle lamine del silicato.

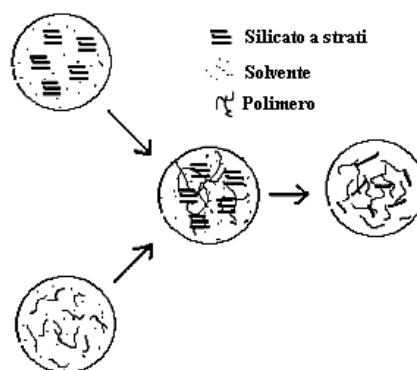


Figura 3.8 Sintesi di nanocompositi polimerici per intercalazione del polimero in soluzione.

Quando il solvente evapora o precipita le lamine si riuniscono, intrappolando in mezzo il polimero e formando una struttura ordinata multistrato. Affinché il processo di scambio sia spontaneo è necessario che la variazione d'energia libera di Gibbs sia negativa, cioè deve valere la relazione:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (1)$$

con ΔG variazione di energia libera di Gibbs, ΔH variazione entalpica, ΔS variazione entropica e T temperatura a cui avviene il processo, espressa in gradi Kelvin.

Per questo metodo d'intercalazione s'ipotizza che la diminuzione d'entropia dovuta al confinamento del polimero fra le lamelle silicatiche sia compensata dall'aumento d'entropia causato dal deadsorbimento di un gran numero di molecole di solvente preventivamente intercalate. Il solvente stesso facilita la delaminazione del sistema e quindi si possono ottenere strutture completamente delaminate. Con questa tecnica si processano polimeri solubili in acqua (in questo caso non si usa il compatibilizzante in quanto le argille sono già idrofile) oppure polimeri solubili in solventi organici. Gli inconvenienti legati a questo metodo sono l'individuazione di sistemi nanofiller-polimero-solvente compatibili e l'estrazione del solvente, in quanto la stabilità termica del solvente può aumentare notevolmente una volta che esso è stato intercalato e quindi possono essere necessari trattamenti termici sottovuoto estremamente lunghi per estrarlo (processo industrialmente non conveniente). E' stato verificato, inoltre, che l'intercalazione avviene soltanto per determinate coppie polimero-solvente: a causa di ciò questa metodologia può non essere applicabile a polimeri di rilevanza industriale. A queste limitazioni va aggiunto l'aggravio di costi nelle applicazioni industriali causato dall'utilizzo di solventi, sia in termini di materie prime sia in termini di smaltimento e impatto ambientale. [1] [4]

3.2.3 Melt Blending

Dal punto di vista industriale questa è la tecnica senza alcun dubbio più interessante; è infatti un processo relativamente economico che non richiede nuove apparecchiature rispetto a quelle già esistenti per la lavorazione e la trasformazione delle materie plastiche. Non necessita della presenza di solventi in quanto si esegue un'intercalazione diretta del polimero allo stato fuso o con un estrusore bivate (tecnica facilmente applicabile industrialmente) o con un miscelatore in discontinuo (tecnica allo stato attuale della tecnologia solo da laboratorio).



Figura 3.9 Sintesi di nanocompositi polimerici via Melt-Blending.

Si utilizza un polimero termoplastico che viene portato a temperatura superiore a quella di fusione (o di fluidità se è completamente amorfo) e successivamente vengono disperse in esso le particelle d'argilla: il silicato lamellare è quindi miscelato con la matrice polimerica allo stato fuso. In queste condizioni, se le superfici dello strato sono sufficientemente compatibili con il polimero scelto, questo può diffondere tra gli strati e formare il nanocomposito. Mediante riscaldamento e applicazione di sforzi di taglio, durante la miscelazione, si può avere intercalazione e in alcuni casi esfoliazione dell'argilla, a seconda del grado di penetrazione del polimero nel silicato. Un altro vantaggio di questa tecnica è che per la lavorazione dei nanocompositi a matrice polimerica termoplastica così ottenuti si possono utilizzare le tecniche di lavorazione tradizionali con cui sono normalmente processati i polimeri termoplastici (estrusione e iniezione), poiché sono ottenuti direttamente sottoforma di pellets, mentre lo svantaggio fondamentale è la difficoltà di trovare sistemi carica-compatibilizzante-polimero e condizioni di lavorazione realmente efficaci. Fondamentale importanza per l'ottenimento del nanocomposito finale rivestono le condizioni di lavorazione: sono proprio le caratteristiche geometriche della vite dell'estrusore o dei rotori del miscelatore discontinuo, le temperature di lavorazione (in particolare il gradiente di temperatura lungo la vite dell'estrusore) ed i tempi di residenza del materiale nello strumento considerato che determinano la riuscita del prodotto finale. Da un punto di vista termodinamico non esiste in questo caso il guadagno entropico dovuto al deadsorbimento del solvente: l'intercalazione del polimero è resa possibile da altri fattori. Se consideriamo una carica compatibilizzata, nel momento in cui il polimero diffonde all'interno del suo spazio interlamellare, esso si espande e quindi aumenta l'energia entropica conformazionale delle catene dei surfattanti, poiché hanno acquisito maggiore libertà e quindi possono assumere un più elevato numero di conformazioni tridimensionali. Questo guadagno entropico compensa la diminuzione di entropia dovuta al confinamento del polimero all'interno della galleria: il processo d'intercalazione è dunque isoentropico. Affinchè si mantenga la condizione di spontaneità è necessario cercare nell'entalpia la forza trainante: è necessaria cioè una variazione entalpica negativa dovuta all'aumento dell'energia d'interazione tra la specie ospite (il polimero) e la specie ospitante (il silicato). Questa condizione si realizza nell'instaurarsi di legami deboli come legami a idrogeno, interazioni dipolo-dipolo e di Van der Waals. Tali legami sono legami estremamente deboli, ma sono

anche interazioni molto diffuse nell'argilla e quindi complessivamente questo contributo non è assolutamente trascurabile. E' proprio il contributo entalpico a far sì che l'energia libera di Gibbs del sistema diminuisca e quindi a rendere possibile il processo d'intercalazione. L'esfoliazione porta ad un aumento ulteriore d'entropia dovuta alla perdita d'ordine da parte del sistema: se la variazione entalpica è insufficiente, la delaminazione del silicato può divenire preponderante garantendo un guadagno entropico, dovuto all'aumento di disordine, che compensa il minore guadagno entalpico, dovuto ad una minore quantità d'interazioni per un'accresciuta superficie di contatto tra polimero e silicato. ^{[1] [12] [13]}

3.3 Proprietà dei Nanocompositi Polimerici

I nanocompositi a matrice polimerica permettono di incrementare notevolmente molte proprietà rispetto al polimero di partenza; si ottengono infatti migliori proprietà meccaniche, termiche, funzionali (ottiche ed effetto barriera) e di resistenza ai solventi. Questi miglioramenti sono stati ottenuti a partire da diverse matrici polimeriche e adottando diverse tecniche di sintesi, per cui è assolutamente lecito pensare che l'incremento di tutte queste proprietà sia una caratteristica tipica dei nanocompositi. C'è da sottolineare inoltre che la natura colloidale, l'elevata area superficiale e la semplicità dei trattamenti di superficie della MMT la rendono ideale come sito su cui fissare i coloranti. L'impiego di questo filler semplifica perciò i processi di colorazione dei materiali plastici e ne migliora l'aspetto.

La caratteristica più importante però dei nanocompositi polimerici è che, se confrontati con i compositi plastici tradizionali (miscelati con una percentuale in peso di cariche micrometriche inorganiche variabile circa fra il 20 ed il 40%) permettono una netta diminuzione della quantità di carica da introdurre a parità di incremento di proprietà: si arriva infatti ad un 6% massimo in peso di nanocarica introdotto; oltre questa percentuale non conviene andare in quanto sono favorite le interazioni fra le lamelle inorganiche disperse, con conseguente formazione di aggregazioni micrometriche che fanno decadere bruscamente le proprietà meccaniche.

Infine un ulteriore, notevole, punto a favore dei nanocompositi a matrice polimerica nei confronti dei compositi tradizionali sta nel fatto che questi nuovi materiali non presentano una diminuzione della resistenza all'impatto (anzi in molti casi si nota un miglioramento di tale proprietà, in relazione al tipo di struttura ottenuta) e presentano una migliore finitura superficiale (data la bassa quantità di carica presente), una minore densità, conservano la trasparenza del polimero di partenza e, non da ultimo, possono essere facilmente riciclati a fine vita, a differenza dei tradizionali compositi con fibre di vetro nei quali il rinforzo viene irreversibilmente danneggiato durante il riciclaggio. La progressiva sostituzione delle fibre di

vetro con questi nanofillers permette di aumentare le quote di polimeri termoplastici riciclabili presenti sul mercato. [1]

3.3.1 Modulo di Young [17] [18]

Il modulo di Young o modulo a trazione, che rappresenta la rigidità di un materiale, ossia la costante di proporzionalità fra lo sforzo tensionale applicato al materiale e la deformazione assiale da esso provocata, risulta in generale significativamente migliorato dalla presenza di una carica nanometrica. La capacità della carica di incrementare il modulo a trazione dipende essenzialmente dalla lunghezza media delle lamelle, quindi dal loro fattore di forma (*aspect ratio*).

Si è osservato che esiste una relazione fra il grado di esfoliazione delle lamelle della nanocarica e l'aumento del modulo di Young: a bassi livelli di esfoliazione corrisponde un piccolo incremento del modulo, confermando la teoria che una configurazione esfoliata, garantendo una maggior superficie di contatto fra carica e matrice, permette un aumento più sostenuto della rigidità del materiale rispetto a quella semplicemente intercalata dove il fattore di forma, e quindi l'interazione, risultano minori. All'aumentare della percentuale di carica sembra aumentare velocemente le proprietà a trazione della matrice fino a percentuali in peso intorno al 10%, dopo questa percentuale il modulo non subisce più incrementi, come facilmente deducibile dalla figura 3.10 di seguito rappresentata.

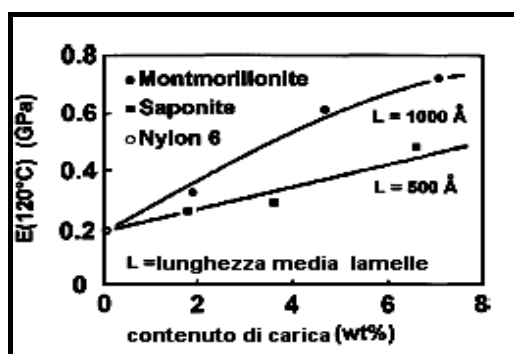


Figura 3.10 Dipendenza del modulo a trazione dalla percentuale di carica nel Nylon-6.

L'andamento rappresentato in figura è riferito ad un nanocomposito a base Nylon-6, ma un comportamento identico si osserva anche su matrici a base di poliolefine. Questo comportamento di incremento non lineare si può spiegare con l'aumento della difficoltà di esfoliazione ad alti valori di percentuale di carica con la creazione di domini semplicemente intercalati sempre maggiori man mano che la quantità di silicato aumenta nella matrice.

3.3.2 Effetto Barriera (permeabilità ai vapori ed ai gas) [19]

L'equazione fondamentale per la permeazione di un gas attraverso un film polimerico fu proposta nel 1879 da Wroblewski:

$$J_i = -P_i \frac{\Delta p_i}{l} \quad (2)$$

Il flusso (J) della specie chimica i , permeante attraverso una membrana polimerica, è proporzionale al gradiente della sua pressione parziale esistente fra le due facce della membrana considerata e alla permeabilità (P_i) caratteristica della membrana considerata.

Si distinguono due tipi di meccanismi di permeazione dei gas attraverso la membrana polimerica, a seconda della struttura fisica di quest'ultima: se si tratta di film polimerici porosi, allora si deve adottare il modello di diffusione alla Knudsen (il flusso di gas è proporzionale alla radice quadrata del peso molecolare dello stesso); se si considerano invece le membrane polimeriche dense, che rappresenta il caso delle pareti delle bottiglie, il modello da applicare è quello definito *Solution-Diffusion*: questo meccanismo si basa sul susseguirsi di tre fasi che caratterizzano il processo di permeazione di una molecola attraverso una membrana:

- assorbimento della molecola nella superficie del polimero;
- diffusione attraverso il polimero;
- deassorbimento dalla faccia a minor pressione.

Il coefficiente di permeabilità P_i può essere espresso come prodotto del coefficiente di diffusione della specie chimica i attraverso il polimero (D_i) per il coefficiente di assorbimento (denominato anche *solubilità*) della stessa all'interno della matrice polimerica, S_i :

$$P_i = D_i \cdot S_i \quad (3)$$

Nei materiali nanocompositi a matrice polimerica l'elevato fattore di forma (*aspect ratio*) del rinforzo lamellare fa in modo che le molecole di gas permeante attraverso il composito debbano compiere un tragitto molto tortuoso per passare da una superficie all'altra della membrana. Il gas è così costretto ad allungare il percorso da effettuare per permeare all'interno del materiale: il tragitto da percorrere è tanto più tortuoso quanto le nanocariche silicatiche sono ben disperse all'interno della matrice polimerica.

Per sintetizzare in un solo numero l'incremento delle proprietà barriera del nanocomposito rispetto al polimero di partenza viene introdotto il *coefficiente di tortuosità* τ , definito come il rapporto fra l'effettivo tragitto percorso dalla molecola permeante per attraversare il film (d') e il tragitto minimo che avrebbe dovuto percorrere nel caso non ci fosse stata la carica (d). L'espressione matematica del coefficiente di tortuosità è la seguente:

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \frac{L}{2W} \Phi_s \quad (4)$$

dove L è la lunghezza della carica (sottoforma di lamella o di aggregati di lamelle), W è lo spessore degli aggregati (se si ha esfoliazione completa coincide con lo spessore di una singola lamella) ed infine Φ_s è la frazione di volume della carica.

Il coefficiente di tortuosità, a sua volta, influenza il valore della permeabilità ai gas del nanocomposito attraverso questa relazione:

$$\frac{P_s}{P_p} = \frac{1 - \Phi_s}{\tau} \quad (5)$$

dove P_s è la permeabilità del nanocomposito e P_p è la permeabilità del polimero puro di partenza.

Affinché la relazione che lega la permeabilità relativa a τ sia valida le lamelle silicatiche devono essere disposte tutte perpendicolarmente rispetto alla direzione di permeazione delle molecole di gas. Ogni deviazione da questa configurazione, inevitabile almeno in parte nella realtà, genera infatti un deterioramento delle proprietà barriera. [20]

Nelle successive due figure viene schematizzato l'andamento della permeabilità relativa in funzione del grado di esfoliazione della nanocarica inorganica e dell'orientamento delle lamelle.

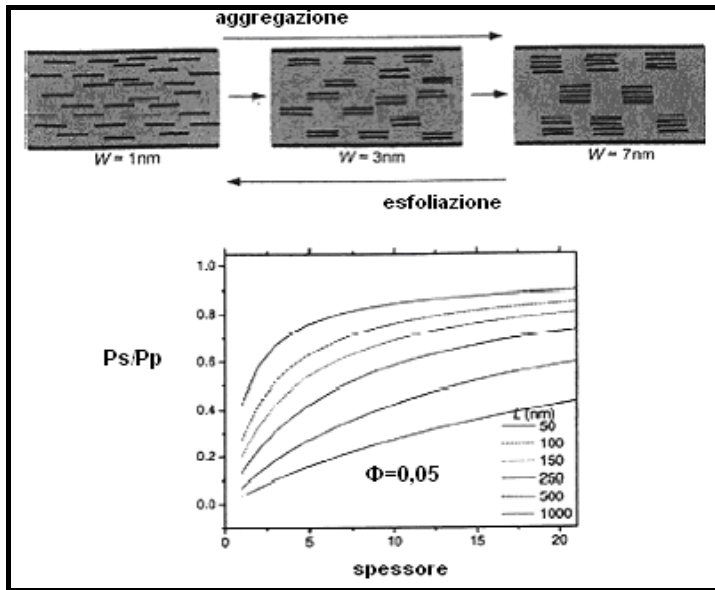


Figura 3.11 Influenza del grado di esfoliazione e della lunghezza delle lamelle (L) sulla permeabilità relativa del nanocomposito. Lo spessore (in ascissa) è espresso in manometri.

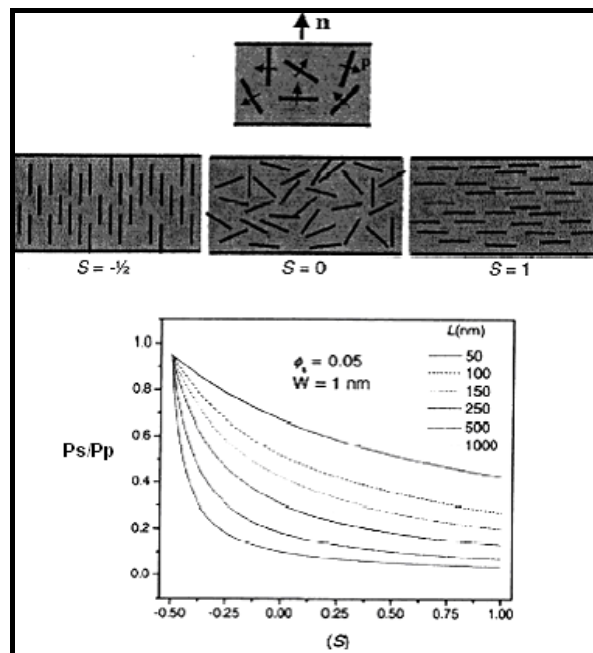


Figura 3.12 Influenza dell'orientamento delle lamelle sulla permeabilità relativa dei nanocompositi.

3.3.3 Stabilità Dimensionale

I materiali plastici ottenuti con basse percentuali di MMT hanno un'elevata stabilità dimensionale: si osserva infatti, una drammatica diminuzione dei valori del coefficiente di espansione termica lineare.

3.3.3.1 Temperatura di Deformazione

È sufficiente una piccola percentuale di MMT per incrementare la temperatura alla quale il materiale si rammollisce e si deforma. Questa proprietà è critica, per esempio, nel caso di applicazioni nell'industria automobilistica (componenti di parti vicine al motore soggette a temperature elevate). ^[17]

3.3.3.2 Riciclabilità

Le buone prestazioni dei materiali plastici ottenuti utilizzando come filler la MMT offrono una certa alternativa all'uso di filler come le fibre di vetro che rendono impossibile riciclare il materiale plastico per la stessa applicazione (le fibre vengono danneggiate dai processi di riciclaggio). La progressiva sostituzione delle fibre di vetro con tali filler permette di aumentare le quote di polimeri termoplastici riciclabili. ^{[17] [21]}

3.3.3.3 Proprietà Termiche

Dal punto di vista termico i nanocompositi mostrano un aumento della stabilità termica e della resistenza alla fiamma. Quest'ultima proprietà è dovuta ad una ridotta velocità di rilascio del calore durante la combustione e ad una diminuzione della temperatura d'innesco incendio (ridotta velocità di propagazione dell'incendio). ^[22]

La resistenza alla fiamma è dovuta alla formazione sulla superficie del materiale di un tessuto carbonioso detto "char", che essendo molto compatto riduce gli scambi gassosi del comburente (ossigeno) con il combustibile. La formazione del char è una caratteristica comune a tutti i nanocompositi fin'ora studiati. Lo strato carbonioso probabilmente agisce come una barriera protettiva, in grado di ridurre i trasferimenti di calore e massa tra fiamma e polimero. ^{[1] [4]}

È stato prodotto un nanocomposito Nylon 6-argilla, contenente una frazione in massa d'argilla di solo 5%, rispetto al Nylon 6 puro. Si è potuto constatare che, non solo è un sistema molto efficiente di ritardo di fiamma, ma non presenta neppure gli svantaggi associati con gli altri

additivi per il ritardo di fiamma, in quanto le proprietà fisiche sono migliorate e non degradate dall'additivo (argilla). Inoltre, tale sistema non aumenta il monossido di carbonio e la fuliggine prodotti durante la combustione, come fanno invece molti ritardanti di fiamma commerciali.

Esiste un altro meccanismo in grado di spiegare come il fillosilicato possa influenzare la combustione del polimero. Vi è, infatti, la possibilità che si realizzi un effetto catalitico sulla decomposizione del polimero ad opera dell'allumino-silicato presente nel nanocomposito. Tale effetto può orientare significativamente il processo di degradazione termica del polimero e, se controllato, può svolgere un'azione utile nel ritardo di fiamma del materiale. [23]

3.3.3.4 Proprietà Reologiche

La natura colloidale, l'elevata area superficiale e la semplicità di trattamenti di superficie della MMT la rendono ideale come sito su cui fissare i coloranti. L'impiego di questo filler semplifica perciò i processi di colorazione dei materiali plastici e ne migliora l'aspetto. Inoltre, grazie alle piccole dimensioni delle particelle del filler, la superficie plastica risulta più liscia. [23]

3.4 Le Nanocariche Utilizzate

Le nanocariche utilizzate per lo svolgimento di questa attività di ricerca sono tutte dei fillosilicati (2:1), ossia dei minerali argillosi costituiti da lamelle impaccate più o meno parallelamente le une sulle altre e separate dai cosiddetti spazi interlamellari (gallerie), i quali possono ospitare una vasta serie di specie cationiche adsorbite sulle pareti delle lamelle. Ogni lamella è costituita a sua volta da uno strato a coordinazione ottaedrica di allumina o magnesio, interposto a due strati a coordinazione tetraedrica di silice. [1] [9]

I nanofillers impiegati per la sintesi dei nanocompositi a matrice polimerica desiderati appartengono quasi tutti alla famiglia delle montmorilloniti, eccezion fatta per l'idrotalcite, che invece è un idrossido lamellare doppio di magnesio e alluminio. Inoltre, a parte la Dellite HPS, sono tutte delle nanocariche organomodificate con l'utilizzo di opportuni compatibilizzanti organici. [6]

Vengono riassunte di seguito le principali informazioni contenute nelle schede tecniche delle singole nanocariche utilizzate, con il rispettivo nome commerciale e l'azienda produttrice.

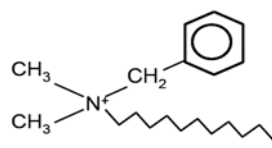
| | |
|-----------------------------|---|
| Nome commerciale | DELLITE 43B |
| Azienda produttrice | Laviosa Chimica Mineraria S.p.a. |
| Descrizione | È una nanoclay derivante da una MMT naturale purificata intensamente e modificata con sali di ammonio quaternario |
| Compatibilizzante organico | Cloruro di sego-benzoil-dimetil-ammonio  |
| Contenuto umidità | 3% max |
| Dimensione media particelle | 7-9µm (medio) |
| Colore | Biancastro |

Tabella3.1 Parametri tecnici della Dellite 43B. [24]

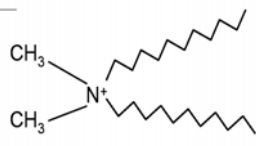
| | |
|-----------------------------|---|
| Nome commerciale | DELLITE 72T |
| Azienda produttrice | Laviosa Chimica Mineraria S.p.a. |
| Descrizione | È una nanoclay derivante da una MMT naturale purificata intensamente e modificata con sali di ammonio quaternario |
| Compatibilizzante organico | Cloruro di di (sego idrogenato) dimetil ammonio  |
| Contenuto umidità | 3% max |
| Dimensione media particelle | 7-9µm |
| Colore | Biancastro |

Tabella 3.2 Parametri tecnici della Dellite 72T. [25]

| | |
|----------------------------|--|
| Nome commerciale | BENTONE 108 |
| Azienda produttrice | Elementis Specialties Inc. |
| Descrizione | È una Hectorite organicamente modificata con sali di ammonio quaternari aventi un anello benzenico |
| Compatibilizzante organico | Sale d'ammonio quaternario con anello benzenico |
| Contenuto umidità | 3% max |

Tabella 3.3 Parametri tecnici del Bentone 108. [26]

| | |
|-------------------------------------|--|
| Nome commerciale | HYCITE 713 |
| Azienda produttrice | Ciba Specialties Chemicals Inc. |
| Descrizione | È una nanoclay derivante dall'idrotalcite di Mg e Al, non organicamente modificata: è un idrossido lamellare doppio. Formula: $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$ |
| Contenuto umidità | 3% max |
| Distribuzione dimensioni particelle | < 1 μm per l'80%, < 5 μm per il 100% |
| Colore | Bianco |

Tabella3.4 Parametri tecnici dell'Hydrotalcite. [27]

| | |
|-----------------------------|---|
| Nome commerciale | CLOISITE 30B |
| Azienda produttrice | Southern Clay Products |
| Descrizione | È una nanoclay derivante da una MMT naturale purificata intensamente e modificata con sali di ammonio quaternario |
| Compatibilizzante organico | Sale di ammonio quaternario con un gruppo metile, una catena alifatica idrogenata e due gruppi etil-idrossidi |
| Contenuto umidità | 2% max |
| Dimensione media particelle | 7-8 μm |

Tabella 3.5 Parametri tecnici della Cloisite 30B. [28]

| | |
|-----------------------------|--|
| Nome commerciale | CLOISITE 20A e 15A |
| Azienda produttrice | Southern Clay Products |
| Descrizione | È una nanoclay derivante da una MMT naturale purificata intensamente e modificata con sali di ammonio quaternario |
| Compatibilizzante organico | Sale di ammonio quaternario con un gruppo cloruro di di (sego idrogenato) dimetil ammonio $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$ |
| Contenuto umidità | 2% max |
| Dimensione media particelle | 7-8 μm |

Tabella 3.6 Parametri tecnici delle Cloisiti 20A e 15A. [29]

Una ulteriore caratterizzazione delle nanocariche è stata effettuata tramite Analisi Termogravimetrica (TGA), andando a determinare il residuo fisso, in percentuale ponderale, in seguito a riscaldamento (20°C/min) in atmosfera ossidante (aria). [30] Uno dei grafici così ottenuti è riportato nella seguente figura.

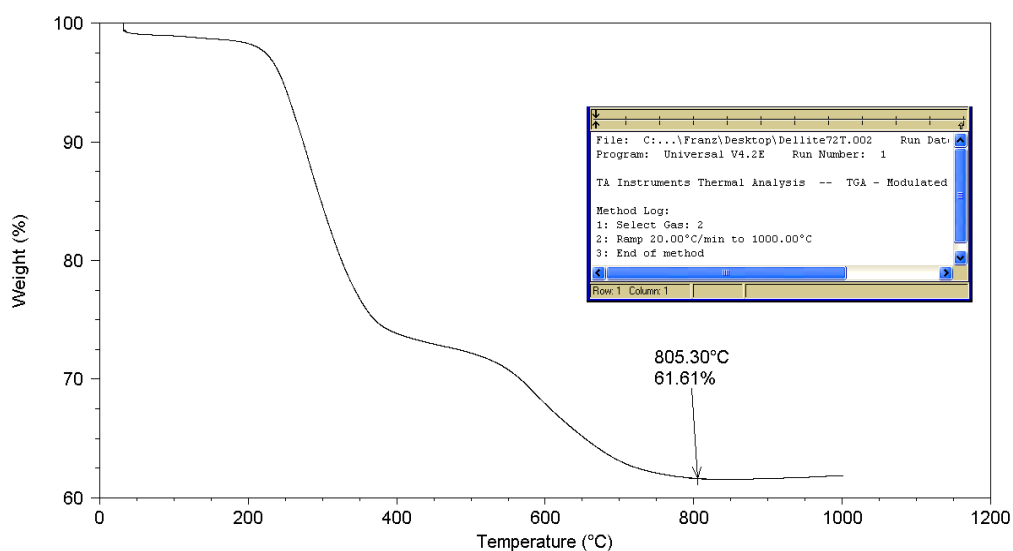


Figura 3.13 Analisi TGA della Dellite 72T: determinazione del residuo fisso dopo rampa di riscaldamento a 20°C/min in aria.

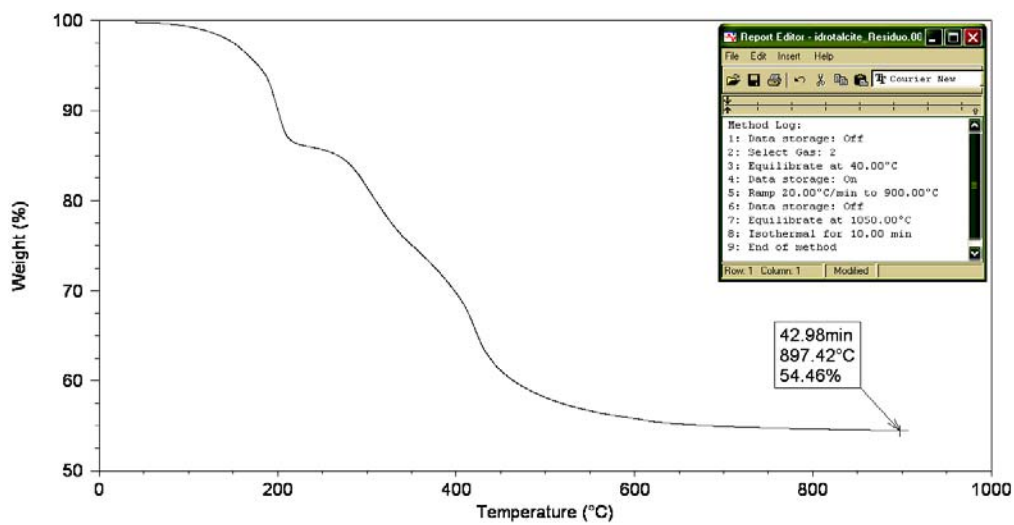


Figura 3.14 Analisi Termo-Gravimetrica (TGA) dell'Hycite per valutarne il residuo inorganico.

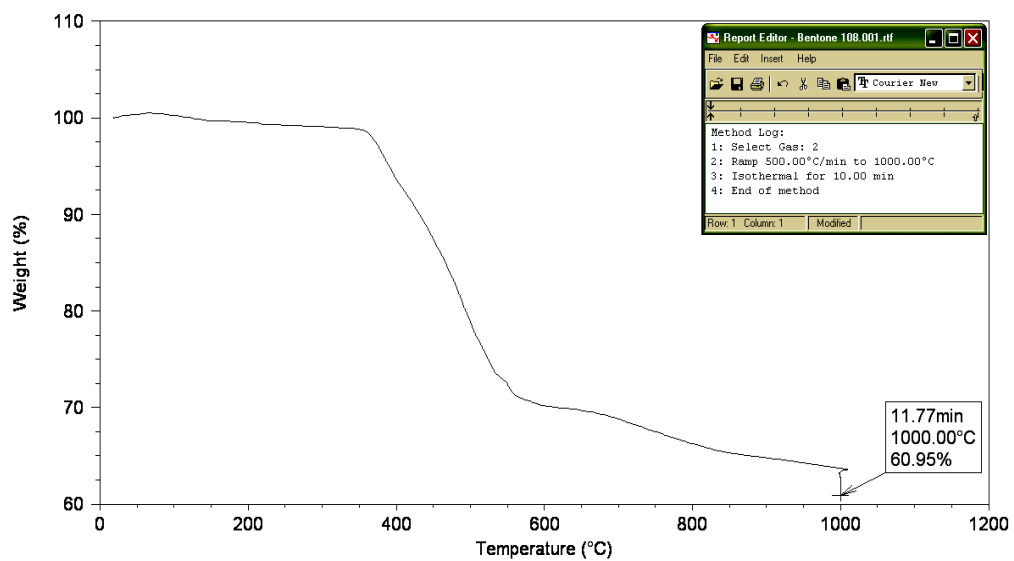


Figura 3.15 Analisi Termo-Gravimetrica (TGA) del Bentone 108 per valutarne il residuo inorganico.

| Nanocarica | Residuo fisso dopo rampa TGA |
|--------------|------------------------------|
| Dellite 72T | 60% |
| Dellite 43B | 63% |
| Hidrotalcite | 54,5% |
| Cloisite 15A | 70% |
| Cloisite 20A | 70% |
| Bentone 108 | 61% |
| Cloisite 30B | 70% |

Tabella 3.7 Residui fissi, in percentuale ponderale, delle nanocariche utilizzate dopo rampa TGA di 20°C/min in aria.

3.5 La Compatibilizzazione della Matrice Polimerica

La miscelazione di diversi componenti, conduce nella maggioranza dei casi a sistemi eterogenei, in cui le due fasi tendono a restare separate, tanto più quanto è la tensione interfacciale tra i due componenti e riflettendosi sulle proprietà finali del nanocomposito.

Per ovviare a tale problema, si ricorre all'utilizzo di un *compatibilizzante*. 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 superficiale dei costituenti, promuovendone una più fine dispersione, e stabilizzare la morfologia durante i processi di trasformazione. Inoltre, il compatibilizzante deve favorire l'adesione tra le due fasi allo stato solido, facilitando il trasferimento degli sforzi e migliorando quindi le proprietà finali. In particolare, una delle sue funzioni più importanti è quella di influire sulla grandezza della fase dispersa, come verrà in seguito spiegato. Una buona compatibilizzazione si ha, infatti, quando si riesce ad abbassare la grandezza media delle particelle disperse. ^[1]

In precedenza è stato esposto che, per la maggior parte dei polimeri, a causa della loro natura idrofobica, la carica deve essere modificata con surfattanti in modo da creare delle gallerie sufficientemente idrofobiche e consentire l'interazione con il polimero. Ad esempio, la natura dell'EVA fortemente apolare, rende difficile l'interazione carica-particella; pertanto, necessita di essere compatibilizzato tramite graffaggio con opportune sostanze, quale l'anidride maleica. ^[31]

I compatibilizzanti, definiti promotori di adesione, sono costituiti, infatti, da due componenti: una apolare, dell'anidride maleica, ed una polare propria del polimero base (in tal caso PE).

I polimeri maleicati sono tra i polimeri funzionalizzati più utilizzati come promotori dell'adesione interfacciale, essendo l'anidride maleica molto reattiva verso le ammine o i gruppi idrossilici e carbossilici.

Si è visto che tali compatibilizzanti incrementano l'adesione di particelle inorganiche in matrici polimeriche, conferendo migliori proprietà meccaniche. [30] Essi, favoriscono, infatti, un'elevata intercalazione negli spazi interlamellari: l'elevato grado di graffaggio e quindi di polarità, che li rendono maggiormente affini alla nanocarica piuttosto che all'EVA, e la bassa estensione in lunghezza della sua catena fanno in modo che interagiscano facilmente e quasi totalmente con i nanofillers, intercalandosi negli spazi interlamellari. Infatti, la parte maleicata del promotore di adesione interagisce con gli agenti modificanti della MMT, facilitando l'intercalazione della nanocarica tra gli spazi interlamellari e migliorandone la dispersione, anche se il livello di intercalazione/esfoliazione è solo parziale. [1]

Si è visto, inoltre, che il grado di esfoliazione aumenta chiaramente con l'aumentare del rapporto compatibilizzante/nanoclay, indipendentemente dal totale contenuto di carica. L'allineamento delle lamelle di carica nella direzione del flusso e il grado di dispersione con un rapporto 2.0 sembrano molto più significativi rispetto a quelli risultanti con un rapporto di 0.5. Le particelle della carica sembrano essere disallineate e/o inclinate con un basso contenuto di PP-g-MA, mentre, a concentrazioni più elevate, si verifica un miglior allineamento. Va aggiunto che la lunghezza e lo spessore delle particelle di carica variano con le concentrazioni di MMT nel nanocomposito ad un fissato rapporto PP-g-MA/organoclay: sia la lunghezza che lo spessore delle particelle diminuiscono con l'aggiunta di PP-g-MA, e quindi aumentando il rapporto compatibilizzante/nanocarica [4] [7], come mostrato in figura 3.16.

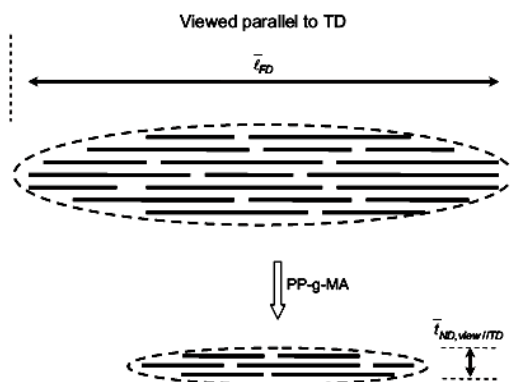


Figura 3.16 Schema illustrativo del cambiamento della lunghezza e dello spessore della nanocarica con l'introduzione di PP-g-MA.

Ne consegue che, tale modifica sui parametri geometrici del nanofiller permette di distanziare le lamelle, favorendo successivamente l'ingresso delle catene polimeriche e la dispersione della organoclay all'interno della matrice polimerica. ^[1] ^[9]

3.5.1 I Compatibilizzanti Utilizzati

Per tentare di aumentare la compatibilità tra la matrice polimerica e la nanocarica, ci si è avvalso dei seguenti compatibilizzanti, in cui, una delle differenze principali è il Melt Flow Index:

- *Fusabond MB-226DE*: un LLDPE graffato anidride maleica, (fig. 3.17) con un MFI = 2.7 g/10min ed è un prodotto Du Pont; ^[32]

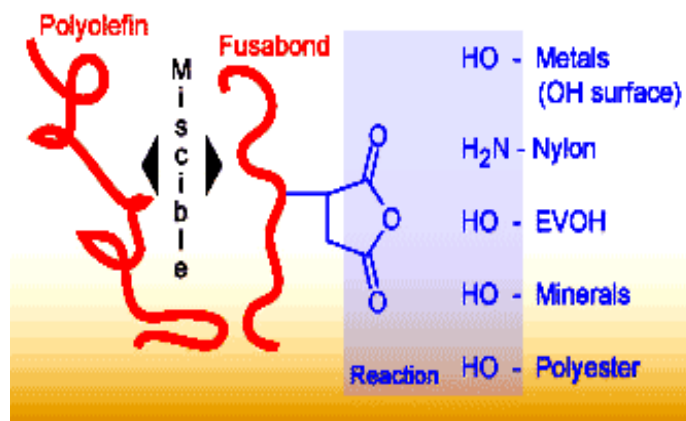


Figura 3.17 Struttura del Fusabond MB-226DE.

Permette di facilitare l'adesione delle cariche minerali ai polimeri polietilenici; aumenta la resistenza a trazione dal 20 al 30% e l'allungamento a rottura fino a 300-400% del prodotto finito. Il risultato è un materiale più flessibile e durevole che, grazie alla maggior capacità del polimero di base di accettare livelli di cariche minerali più elevati, consente di ottenere migliori proprietà antifiamma.

- *Compoline CO/LL*: un LLDPE graffato anidride maleica, (figura 3.18) con un MFI = 1.2g/10 min ed è un prodotto Auserpolimeri; ^[33]
- *Compoline CO/LL05*: un LLDPE graffato anidride maleica, (figura 3.18) con un MFI = 0.8g/10 min ed è un prodotto Auserpolimeri; ^[33]

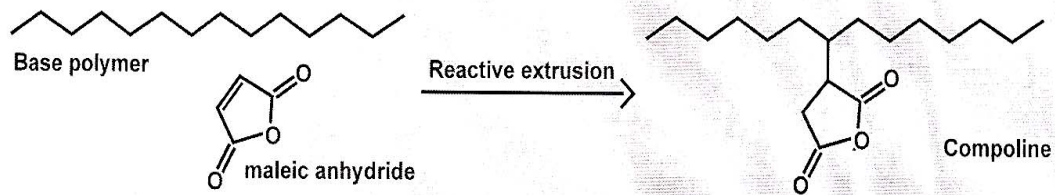


Figura 3.18 Struttura del Compoline.

I compatibilizzanti CO/LL e CO/LL05 si presentano sotto forma di pellets incolori. Possono essere impiegati con tutti i tipi di fillers inorganici, in composti ritardanti di fiamma, in composti con fibre di legno e in tutti i materiali nanocompositi polimerici.

- Elvaloy 12024 EAC S: un copolimero dell'etilene e dell'acrilato di metile, contenente il 24% di acrilato di metile, con MFI = 20g/10min ed è un prodotto Du Pont. ^[34]

Tale promotore di adesione consente di migliorare le proprietà antifiamma e di resistenza ad olio ed agenti chimici dei compound PE ed EVA; concorre, inoltre, ad aumentare le caratteristiche di flessibilità, rigidità ed impermeabilità al vapor d'acqua.

Bibliografia

- [1] P. C. LaBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Polymer-layered silicate nanocomposite: an overview*, Applied Clay Science 15 (1999) 11-29
- [2] R. A. Vaia, G. Price, P. N. Ruth, H. T. Nguyen, J. Lichtenhan, *Polymer/layered silicate nanocomposite as high performance ablative materials*, Applied Clay Science 15 (1999) 67-92
- [3] G. Lagaly, *Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites*, Applied Clay Science 15 (1999) 1-9
- [4] M. Alexandre, P. Dubois, *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*; Materials Science and Engineering 28 (2000) 1-63
- [5] E. Emmanuel, P. Giannelis, *Polymer Layered Silicate Nanocomposites*; Advanced Materials 8 (1996) 29-35
- [6] M. Okamoto, S. Morita, T. Kotada, *Dispersed structure and ionic conductivity of smectic clay/polymer nanocomposites*, Polymer 42 (2001) 2685-2688
- [7] J. W. Gilmer, R. B. Barbee, J. C. Matayabas, *Polymer/clay nanocomposite comprising a clay treated with a mixture of two or more onium salts and a process for making same*, United States Patent Application (2004)
- [8] T. S. Ellis, *Polymer nanocomposite and process for making the same*, United States Patent Application (2003)
- [9] R. A. Vaia, R. K. Teukolsky, E. P. Giannelis, *Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates*, Chemistry of Materials 6 (1994) 1017-1022
- [10] F. R. Costa, M. Abdel-goad, U. Wagenknecht, G. Heinrich, *Nanocomposites based on polyethylene and Mg-Al layered double hydroxide. I. Synthesis and characterization*, Polymer 46 (2005) 4447-4453
- [11] F. Laoutid, P. Gaudon, J. M. Taulemesse, J. M. Lopez Cuesta, J. I. Velasco, A. Piechaczyk, *Study of hydromagnesite and magnesium hydroxide based fire retardant systems for ethylene-vinyl acetate containing organo-modified montmorillonite*, Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 3074-3082
- [12] M. Avella, S. Cosco, M. E. Errico, R. Rimedio, E. Martuscelli, *Recent preparation methodologies to obtain polymer based nanocomposites*, Recent Research Development in Material Science 3 (2002) 375-399
- [13] A. Akelah, A. Moet, *Synthesis of organophilic polymer-clay nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium 55 (1994) 153-172

- [14] J. M. Torkelson, A. Lebovitz, K. Kasimatis, K. Khait, *Method of producing exfoliated polymer-clay nanocomposite and polymer-clay nanocomposite produced therefrom*, United States Patent Application (2005)
- [15] J. S. Bergman, H. Chen, E. P. Giannelis, M. G. Thomas, G. W. Coates; *Synthesis and characterization of polyolefin-silicate nanocomposites: a catalyst intercalation and in situ polymerization approach*; Chem. Commun. (1999) 2179-2180
- [16] M. Zanetti, L. Costa; *Preparation and combustion behaviour of polymer/layered silicate nanocomposites based upon PE and EVA*; Polymer 45 (2004) 4367-4373
- [17] S. Hotta, D. R. Paul; *Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays*; Polymer 45 (2004) 7639-7654
- [18] J. Morawiec, A. Pawlak, M. Slouf, A. Galeski, E. Piorkowaska, N. Kranikowa; *Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites*; European Polymer Journal 41 (2005) 1115-1122
- [19] G. Camino, A. Maffezzoli, M. Braglia, M. De Lazzaro, M. Zammarano; *Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer*; Polymer Degradation and Stability 74 (2001) 457-464
- [20] W. Zhang, D. Chen, Q. Zhao, Y. Fang; *Effects of different kinds of clay and different vinyl acetate content on the morphology and properties of EVA/clay nanocomposites*; Polymer 44 (2003) 7953-7961
- [21] S. Peeterbroeck, M. Alexandre, R. Jerome, P. Dubois; *Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites: effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties*; Polymer Degradation and Stability 90 (2005) 288-294
- [22] M. Zanetti, P. Bracco, L. Costa; *Thermal degradation behaviour of PE/Clay nanocomposites*; Polymer Degradation and Stability 85 (2004) 657-665
- [23] N. S. Allen, M. Edge, M. Rodriguez, C. M. Liauw, E. Fontan; *Aspects of thermal oxidation of ethylene vinyl acetate copolymer*; Polymer Degradation and Stability 68 (2000) 363-371
- [24] Scheda tecnica: Dellite 43B
- [25] Scheda tecnica: Dellite 72T
- [26] Scheda tecnica: Bentone 108
- [27] Scheda tecnica: Hycite
- [28] Scheda tecnica: Cloisite 30B
- [29] Scheda tecnica: Cloisite 15 A – 20 A
- [30] P.F. La Mantia, *Microcompositi e nanocompositi*, Macplas 341 pg114-116, settembre 2002
- [31] [http:// www.dupont.com/industrial-polymers/wireandcable](http://www.dupont.com/industrial-polymers/wireandcable)

[32] Scheda tecnica: Fusabond E MB-439D

[33] Scheda tecnica: Compoline CO/LL, CO/LL05, CO/LLMF

[34] Scheda tecnica: Elvaloy 12024 EAC S

La Sostenibilità

Introduzione

Lo *sviluppo sostenibile* è una forma di sviluppo (comprendente lo sviluppo economico, delle città, delle comunità ecc.) che non compromette la possibilità delle future generazioni di perdurare nello sviluppo preservando la qualità e la quantità del patrimonio e delle risorse naturali (che sono esauribili). L'obiettivo è di mantenere uno sviluppo economico compatibile con l'equità sociale e gli ecosistemi, operante quindi in un regime di equilibrio ambientale.

La prima definizione in ordine temporale è stata quella contenuta nel rapporto Brundtland (dal nome della presidente della Commissione, la norvegese Gro Harlem Brundtland) del 1987 e poi ripresa dalla Commissione mondiale sull'ambiente e lo sviluppo dell'ONU (*World Commission on Environment and Development, WCED*): “lo *Sviluppo sostenibile* è uno sviluppo che garantisce i bisogni delle generazioni attuali senza compromettere la possibilità che le generazioni future riescano a soddisfare i propri”.

Questa dichiarazione sintetizza alcuni aspetti importanti del rapporto tra sviluppo economico, equità sociale, rispetto dell'ambiente. È la cosiddetta regola dell'equilibrio delle tre "E": ecologia, equità, economia.

Una successiva definizione di sviluppo sostenibile, in cui è inclusa invece una visione più globale, è stata fornita, nel 1991, dalla World Conservation Union, UN Environment Programme and World Wide Fund for Nature, che lo identifica come: “...un miglioramento della qualità della vita, senza eccedere la capacità di carico degli ecosistemi di supporto, dai quali essa dipende”.

Nello stesso anno Hermann Daly ricondusse lo sviluppo sostenibile a tre condizioni generali concernenti l'uso delle risorse naturali da parte dell'uomo:

- il tasso di utilizzazione delle risorse rinnovabili non deve essere superiore al loro tasso di rigenerazione;
- l'immissione di sostanze inquinanti e di scorie nell'ambiente non deve superare la capacità di carico dell'ambiente stesso;
- lo stock di risorse non rinnovabili deve restare costante nel tempo.

In tale definizione, viene introdotto anche un concetto di "equilibrio" auspicabile tra uomo ed ecosistema.

Il rapporto Brundtland ha ispirato alcune importanti conferenze delle Nazioni Unite, documenti di programmazione economica e legislazioni nazionali ed internazionali.

Per favorire lo sviluppo sostenibile sono in atto molteplici attività ricollegabili sia alle politiche ambientali dei singoli stati e delle organizzazioni sovra-nazionali sia a specifiche attività collegate ai vari settori dell'ambiente naturale.

È stato creato e sottoscritto nel 1997 un accordo internazionale noto come *protocollo di Kyoto*, con il quale 118 nazioni del mondo si sono impegnate a ridurre le emissioni di gas serra per rimediare ai cambiamenti climatici in atto. Grandi assenti furono gli Stati Uniti, i primi produttori di gas serra nel mondo. Per raggiungere tali obiettivi ora si lavora su due vie:

- il risparmio energetico attraverso l'ottimizzazione sia nella fase di produzione che negli usi finali (impianti, edifici e sistemi ad alta efficienza, nonché educazione al consumo consapevole);
- lo sviluppo delle fonti alternative di energia invece del consumo massiccio di combustibili fossili. ^[1]

4.1 Classificazione del Riciclo di Materie Plastiche

Il riciclo rappresenta, da un punto di vista economico, il recupero di valore presente in un prodotto che è già stato utilizzato. A seconda della frazione e della modalità di recupero di tale valore il riciclo può essere classificato in:

- riciclo primario o meccanico,
- riciclo secondario o meccanico,
- riciclo terziario o chimico,
- riciclo quaternario o energetico.

Nel *primo caso* si riesce a recuperare quasi interamente il valore del materiale. Tipico esempio è quello del recupero di materiali omogenei ed incontaminati, come sfridi e scarti di produzione. Anche se leggermente degradato, il materiale può essere utilizzato e lavorato per le stesse applicazioni e con le stesse modalità del materiale vergine. Il riciclo primario è un processo prettamente fisico che interessa il recupero dei materiali termoplastici. Le principali critiche a questo tipo di riciclo sono la degradazione termomeccanica, la facile contaminazione del materiale e la difficoltà di manipolazione per films sottili, materiali espansi ed oggetti di piccole dimensioni.

Nel *riciclo secondario* si prendono in considerazione materiali incontaminati, ma anche materiali di fine vita che vengono trasformati in prodotti le cui applicazioni richiedono caratteristiche inferiori alle originali (riciclo in cascata). Per questo tipo di riciclo vengono prese in considerazione materie plastiche sia omogenee che eterogenee, materiali sia termoplastici che termoindurenti. Tipico esempio è il riciclo di rifiuti di materie plastiche post-consumo per la produzione di vasi per piante, arredi urbani, sacchi per immondizie, ecc.

Il *riciclo terziario* richiede una suddivisione del materiale plastico a seconda del processo di riciclo. I rifiuti sono convertiti in monomeri, oligomeri o prodotti combustibili attraverso tutti quei processi che prevedono la degradazione sia termica che chimica dei polimeri: idrogenazione, idrolisi, glicolisi, pirolisi e gasificazione. Il valore aggiunto per la conversione dei monomeri in resina è completamente perso. Un tipico esempio di riciclo terziario è il recupero dei monomeri del polietilentereftalato.

Infine, nel *riciclo quaternario*, si ha meramente il recupero di energia per incenerimento dei rifiuti. Il processo viene applicato a materiali di fine vita e plastiche miste difficilmente separabili. Le principali criticità riscontrabili sono: la scelta del materiale da inviare ai forni, la scelta del forno e delle temperature di processo più idonee, la purificazione dei prodotti di combustione. [2]

4.2 Problemi Principali nel Riciclo di Materie Plastiche

I principali problemi nel riciclo di materie plastiche sono:

- Degradazione durante il periodo di utilizzo (fotoossidazione, degradazione sotto sforzo, ecc.);
- Degradazione termomeccanica durante la rilavorazione;
- Incompatibilità tra i diversi polimeri.

Naturalmente questo ultimo punto va preso in considerazione soltanto quando la plastica da riciclare è costituita da un miscuglio di diversi polimeri.

Altri problemi possono nascere da:

- diversi punti di fusione dei polimeri presenti nel miscuglio;
- diverse forma e dimensione dei materiali;
- bassa densità apparente.

La degradazione durante il periodo di vita è prevalentemente causata da processi fotoossidativi. I cambiamenti nella struttura dei polimeri sono del tutto simili a quelli provocati dalla degradazione termomeccanica.

La presenza di diversi materiali polimerici può aumentare notevolmente la difficoltà dell'operazione di riciclo. In particolare, diversi punti di fusione possono causare la degradazione di alcuni componenti della miscela, mentre l'incompatibilità tra le diverse fasi può dar luogo a materiali con scadenti caratteristiche finali. Naturalmente, mentre la degradazione è presente in tutte le operazioni di riciclo, l'incompatibilità rappresenta un problema solo nel caso di riciclo eterogeneo, cioè nel caso di riciclo di miscele di materie plastiche.

Il riciclo omogeneo può essere considerato un'operazione di lavorazione effettuata su polimeri già parzialmente degradati o che comunque sono facilmente degradabili durante la rilavorazione, mentre il riciclo eterogeneo può essere considerato come la lavorazione di miscele incompatibili i cui componenti sono inclini alla degradazione. ^[2]

4.3 Macchine per il Recupero di Scarti di Plastiche Omogenee

Le macchine per il recupero di scarti di plastiche omogenee sono composte di unità per:

- Granulazione,
- Lavaggio,
- estrusione/pellettizzazione.

Naturalmente, non tutti i processi di riciclo sono composti soltanto da queste unità fondamentali, così come non tutte le operazioni di riciclo richiedono la presenza necessaria di tutte le apparecchiature. In alcuni casi, ad esempio, la granulazione costituisce l'intero processo di recupero, mentre la parte estrusione/pellettizzazione è mancante in altre situazioni.

L'importanza dell'operazione di lavaggio cambia notevolmente al cambiare dei manufatti da riciclare. È praticamente assente nel caso di riciclo primario (scarti di lavorazione), mentre è certamente l'unità fondamentale ad esempio in un impianto di riciclo di teloni per serra che sono molto sporchi di polvere, terra, ecc.

L'estrusione soddisfa diverse esigenze:

- omogeneizza il fuso, riducendo così le variazioni nelle proprietà del materiale riciclato,
- consente un'operazione di "pulizia" finale del materiale tramite la filtrazione del fuso in uscita dall'estrusore,
- consente l'aggiunta e la dispersione di eventuali additivi, stabilizzanti, riempitivi, ecc.

Dato che i frammenti che devono essere estrusi sono di differenti misure e sono certamente presenti residui di acqua e gas assorbiti, è anche opportuno che l'estrusore sia dotato di:

- sistemi di alimentazione forzata,
- dispositivi di degasaggio.

Il primo dispositivo è necessario a causa della bassa densità apparente e delle differenti forme e misure delle particelle polimeriche. Il secondo è necessario per l'eliminazione dei gas e dei vapori provenienti dal lavaggio e da eventuali reazioni che avvengono durante l'estrusione.

Le caratteristiche di base di questi estrusori possono essere così riassunte:

- alimentazione forzata,
- degasaggio,
- alto rapporto L/D della vite,
- alti sforzi di taglio.

4.4 Macchine per il Recupero di Scarti Polimerici Eterogenei

Il riciclo degli scarti eterogenei è molto più complicato e si effettua con apparecchiature diverse che, in genere, riducono direttamente manufatti e non granuli per la successiva lavorazione.

Gli impianti per il recupero di scarti polimerici eterogenei sono costituiti da tre unità fondamentali:

- granulazione,
- lavaggio,
- lavorazione.

Come precedentemente ricordato, i materiali ottenuti dal recupero di scarti di questo tipo presentano scadenti proprietà meccaniche e quindi un processo di riciclo simile a quello descritto per le paste omogenee non sarebbe possibile da un punto di vista economico. In questi casi gli articoli devono essere prodotti direttamente durante l'operazione di riciclo. Si producono oggetti di grosse dimensioni che non sono soggetti a forti sforzi durante l'utilizzo (bobine, pali, steccati, vasi, aiuole, ecc.). Mentre la granulazione ed il lavaggio, quando necessario, sono operazioni abbastanza simili a quelle precedentemente descritte, per la lavorazione si utilizzano apparecchiature completamente differenti. Si possono schematicamente descrivere come un estrusore che fonde e trasporta la miscela polimerica verso lo stampo posto a valle. Ciò nondimeno, i processi di estrusione e stampaggio differiscono enormemente da quelli utilizzati con i polimeri vergini. Infatti, un estrusore per il riciclo eterogeneo di scarti polimerici deve essere in grado di miscelare questi polimeri con elevati sforzi di taglio ed ad elevate temperature a causa della presenza di materiali altofondenti (per esempio il PET) negli scarti. Comunque, dato che possono essere presenti polimeri termosensibili come il PVC, i tempi di residenza devono essere molto bassi per evitare effetti termoossidativi. Gli estrusori devono quindi essere monovite o, ancora meglio, bivate con valori L/D molto bassi. Le caratteristiche principali degli estrusori per riciclo eterogeneo possono quindi essere riassunte come segue:

- alimentazione forzata,
- alte temperature,
- alti sforzi di taglio,
- bassi tempi di residenza,
- valori di L/D molto bassi.

4.5 Alcune Applicazioni Particolari

I polimeri riciclati possono essere utilizzati tal quali o in miscela con polimeri vergini. Un'applicazione interessante dei polimeri riciclati è quella di preparare articoli multi strato con lo strato interno di materiale riciclato.

Le applicazioni più interessanti di questa tecnologia sono la produzione di tubi tramite co-estrazione e la produzione di bottiglie tramite il co-stampaggio ad iniezione. In queste

tecnologie due strati esterni di materiale vergine contengono uno strato interno di materiale riciclato.

I polimeri utilizzati sono PVC riciclato per tubi co-estrusi e PE e PET riciclati per le bottiglie. Con questa tecnologia è possibile ridurre il costo di questi articoli ed usare polimeri riciclati in quelle applicazioni in cui i polimeri riciclati non possono essere utilizzati (contatto con alimentari).^[2]

4.6 La Biodegradabilità

Nonostante l'importanza crescente e la normativa vigente sul loro utilizzo, il termine "polimero biodegradabile" non ha ancora assunto un significato univoco. Nella definizione ASTM, il termine *plastica degradabile* indica plastiche progettate per subire, sotto condizioni ambientali specifiche, un cambiamento significativo della loro struttura chimica, risultante nella perdita di proprietà fisico meccaniche, che possono essere agevolmente misurate tramite metodi standard in un intervallo di tempo prefissato. Una plastica, invece, è definita *biodegradabile* quando la degradazione viene effettuata da microrganismi come batteri, funghi, alghe, ecc.^[3] La biodegradabilità di un campione dipende dalla sua risposta a test definiti, condotti in un ambiente specifico: aerobico, anaerobico, marino, in terreno, in compost, ecc. Nel 1996 l'ASTM ha formulato una procedura per definire l'entità della biodegradabilità di materiali plastici polimerici in terreno. Il metodo standard D5988-96,^[4] si basa sulla valutazione della percentuale di carbonio di un polimero che viene convertita, in condizioni aerobiche, in biossido di carbonio da enzimi prodotti da microrganismi presenti nel terreno. Uno dei requisiti fondamentali affinché un polimero sia biodegradabile è che presenti nella catena principale legami chimici idrolizzabili o ossidabili. I microrganismi provocano la degradazione della macromolecola secernendo enzimi che catalizzano reazioni specifiche di tipo *endo*, se l'attacco avviene sui legami interni della catena, o *eso*, se l'attacco avviene ad un terminale della catena. I frammenti del polimero sono trasportati all'interno delle cellule dove vengono utilizzati come fonte di carbonio per produrre energia, biomassa, acqua e CO₂, o metano nel caso di ambiente anaerobico. La biodegradazione dipende da parametri ambientali come la temperatura, il pH e l'attività microbiologica, ma anche da parametri intrinseci del polimero quali l'area superficiale (cioè quella esposta all'azione dei microbi) e la morfologia (in particolare il grado di cristallinità, la dimensione e la distribuzione dei domini cristallini). È stato evidenziato che i microrganismi attaccano di preferenza la parte amorfa dei polimeri ed in seguito quella cristallina.^[5] Come conseguenza della biodegradazione i polimeri subiscono

scissione della catena fino a completa mineralizzazione, il carbonio del polimero viene incorporato nella biomassa dal microorganismo e si formano residui non tossici.

L'idea alla base della realizzazione di polimeri compostabili prodotti da fonti rinnovabili ha origine dal ciclo della natura: nel mondo vengono generati più di 60 milioni di tonnellate di materiale organico tramite la fotosintesi, la maggior parte di queste viene convertita nei prodotti di partenza, biossido di carbonio e acqua dai microrganismi (figura 4.1). [6]

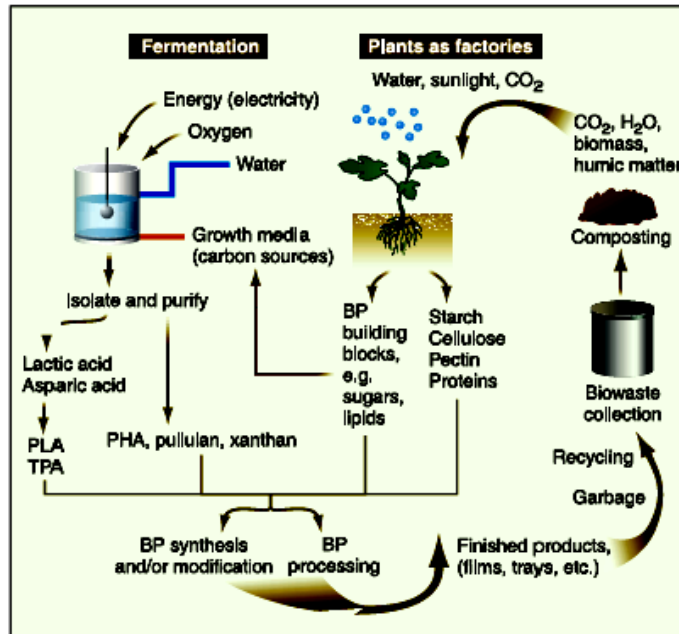


Figura 4.1 Processo ciclico con cui si può ottenere un polimero biodegradabile a partire dalla fermentazione di prodotti agricoli.

L'utilizzo di plastiche biodegradabili può rappresentare una soluzione ai sempre più onerosi, sia in termini economici che ambientali, problemi di smaltimento post consumo.

Oggi si trovano sul mercato due tipi di plastiche biodegradabili, ottenute a partire dall'amido di mais, di patate o di grano. Uno è il Mater-Bi®, costituito da amido allo stato naturale, opportunamente trattato e misciato (in proporzione del 50-60%) con altri polimeri sintetici, derivati essenzialmente dal petrolio, ma con procedimenti che ne rendono le molecole biodegradabili. L'altro sono dei polimeri dell'acido lattico (PLA), una molecola che si ottiene dalla fermentazione degli amidi.

Il Mater-Bi® è prodotto dalla società italiana Novamont, che detiene i brevetti di fabbricazione ed è leader mondiale nel settore, con una produzione di circa 20.000 tonnellate l'anno. Il PLA è prodotto in quantità decisamente minore (circa 3.000 tonnellate nel 2000) da colossi internazionali, come la Cargill-Dow, che si stanno impegnando per aumentarne la produzione.

L'alternativa al sacchetto di plastica è dunque disponibile. Il problema che maggiormente ostacola la sua diffusione è per ora il prezzo, decisamente maggiore rispetto ai sacchetti in polietilene, ma se nel prezzo di questi ultimi venisse conteggiato anche il loro effettivo costo di smaltimento, la differenza non sarebbe poi così significativa.

4.7 Polimeri Biodegradabili

I polimeri sono costituiti da molecole ad elevato peso molecolare, generalmente organiche, dette macromolecole che si originano dal concatenamento di un gran numero di piccole unità, i monomeri, fino a formare lunghissime catene. In base all'origine possono essere naturali (amido, cellulosa, enzimi, acidi nucleici) o sintetici (plastiche, resine, gomme).

La recente crescita dei consumi di materie plastiche nelle produzioni di articoli di varia natura e la necessità di rivalorizzare gli stessi rifiuti plastici hanno ulteriormente sensibilizzato il problema della salvaguardia dell'ambiente. Una valida alternativa sono i *polimeri biodegradabili* che vengono convertiti per l'azione dei microrganismi in prodotti naturali e totalmente assimilabili dall'ambiente, come anidride carbonica ed acqua o metano ed acqua, rispettivamente in condizioni aerobiche ed anaerobiche. La degradazione biologica avviene quando si depolimerizzano i polimeri che le costituiscono, in genere per l'azione di enzimi secreti da certi microrganismi. Questi enzimi idrolizzano o ossidano il polimero e possono agire sulle estremità della catena (esoenzimi) o in un qualsiasi punto della catena stessa (endoenzimi). Per fare ciò l'enzima deve essere capace di legarsi al polimero e di arrivare ai centri che possono essere idrolizzati od ossidati. Pertanto, i polimeri maggiormente biodegradabili sono quelli idrofili e formati da catene corte e flessibili con un basso livello di cristallizzazione. Spesso hanno la catena principale con legami ossigeno o azoto e/o diramazioni laterali contenenti atomi di ossigeno o azoto. I polimeri non biodegradabili senza ossigeno, come polipropilene e polietilene resistono completamente alla degradazione biologica. Il poliestere aromatico (polietilentereftalato), nonostante contenga ossigeno, resiste alla biodegradazione, probabilmente grazie alla catena rigida, simile ad una bacchetta.

I principali polimeri biodegradabili oggi conosciuti possono derivare dalle fonti rinnovabili, dal petrolio (sintetici) o essere delle miscele.

I polimeri che derivano da fonti rinnovabili sono distinti in:

- polimeri estratti come tali dalla biomassa, tra cui i polisaccaridi quali l'amido e la cellulosa;
- polimeri sintetici, come l'acido polilattico;

- polimeri prodotti da microrganismi o batteri geneticamente modificati, come i poliidrossialcanoati.

In commercio esistono diversi tipi di polimeri biodegradabili che hanno origine dal petrolio:

- poliesteri alifatici, come *Bionolle*, *Sky Green*, *CelGreen PH*;
- poliesteri aromatici, come *Biomax*, *Easter Bio*, *Ecoflex*.

A livello di miscele ricordiamo *Bioplast* e *Greenpol*, anche se il materiale più famoso è il *Mater-Bi*[®]. Nella tabella 4.1 sono riportate le classi di materiali polimerici biodegradabili con alcuni esempi.

| Classe polimero | Polimero | Copolimero |
|------------------------|--|---------------------------|
| polisaccaridi | amido, chitina, cellulosa, lignina, pullulano | amido/ PVOH, amido/PCL |
| polipeptidi | glutine, lisina | |
| poliesteri | acido polilattico (PLA), poli ϵ -caprolattone (PCL), poliidrossialcanoati (PHA) | PLA/ PCL |
| polivinilici | polivinil alcool (PVOH) | amido/PVOH |

Tabella 4.1 Classi di polimeri biodegradabili.

Un materiale polimerico a basso costo, molto diffuso in natura e rapidamente e totalmente biodegradabile in svariati ambienti è l'*amido* che costituisce un'ottima base per lo sviluppo di prodotti biodegradabili. Una volta biodegradato, l'amido immette nell'atmosfera anidride carbonica in quantità equivalenti a quelle rimosse durante la fotosintesi dello stesso senza aumentare il rilascio di anidride carbonica nell'ambiente.

Tra i polimeri sintetici la classe più interessante dal punto di vista della biodegradabilità è quella dei poliesteri. Il *Poli- ϵ -caprolattone* (PCL) è un semplice poliестere lineare, semicristallino ottenuto a pesi molecolari compresi tra 2000 e 80000 Da dalla polimerizzazione del suo monomero ciclico per reazione di apertura dell'anello.

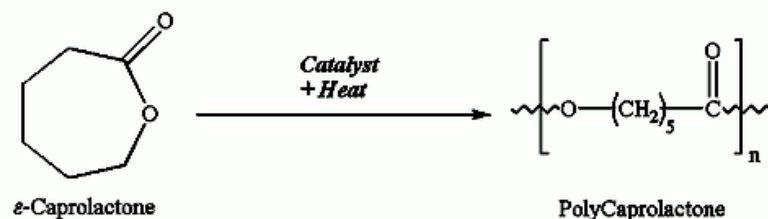


Figura 4.2 Ottenimento del PCL

Il PCL viene degradato da enzimi secreti dai microrganismi (soprattutto funghi) in svariati ambienti naturali e in compost, dove degrada velocemente grazie alla sua bassa temperatura di fusione (circa 60°C). Attualmente, oltre alle applicazioni legate alla biodegradabilità, viene usato come compatibilizzante, essendo compatibile con molti materiali organici e polimerici. Per esempio, in miscela con poliolefine può portare a film di alta qualità con una componente biodegradabile significativa. [7]

Va ricordato che la biodegradabilità è influenzata dalla cristallinità del polimero: infatti, se è molto alta, i gruppi idrolizzabili del polimero divengono inaccessibili all'enzima.

L'effetto della morfologia sulla degradazione microbica ed enzimatica del poli-ε-caprolattone (PCL) è stato ampiamente studiato. La degradazione di un film di poli-ε-caprolattone parzialmente cristallino procede in maniera selettiva, evidenziando che la regione amorfa viene degradata prima della regione cristallina; questa selettività è conseguente al minor ordine della struttura amorfa, che permette la penetrazione degli enzimi nel polimero. Studi sugli effetti del cross-linking, processo che generalmente riduce la cristallinità di un polimero, nella degradazione del PCL dimostrano che si verifica una diminuzione della biodegradabilità, nonostante la diminuzione della cristallinità, perché il cross-linking limita la mobilità delle catene polimeriche e l'accessibilità degli enzimi al polimero. [3]

I polimeri biodegradabili devono rispondere a requisiti ben precisi quali purezza, non tossicità, buone proprietà meccaniche, capacità di essere lavorati in film, tubi, filamenti, ecc. Il PCL risponde a questo tipo di caratteristiche, è compatibile con una grande varietà di altri polimeri biodegradabili, permettendo numerose applicazioni ed evidenziando diverse potenzialità.

4.8 Il Mater-Bi®

Il Mater-Bi® è un polimero a base di amido di mais, di patate o di grano e poliesteri biodegradabili, che presenta caratteristiche di utilizzo e lavorabilità molto simili a quelle delle plastiche tradizionali.

Viene prodotto e distribuito dalla Novamont e la sua compostabilità è certificata dal marchio “OK Compost” che garantisce la conformità alle norme europee per il packaging biodegradabile emanate nel 2001 (direttiva EN 13432) e dal marchio “Din Certco” (normativa DIN 54900).

I polisaccaridi sono polimeri naturali formati da molte unità (centinaia o perfino migliaia) di monosaccaridi per molecola, tenute insieme da legami glicosidici che si possono scindere per idrolisi. Si possono considerare derivati dagli aldosi e dai chetosi per policondensazione. I polisaccaridi di gran lunga più importanti sono la cellulosa e l'amido, tutti e due fabbricati nelle piante da anidride carbonica e acqua con il processo della fotosintesi e tutti e due formati da unità di D(+)-glucosio.

L'amido è la riserva alimentare delle piante e si trova principalmente nei semi; è molto più idrosolubile e idrolizzabile della cellulosa e quindi essendo molto facile da digerire è utilizzato nell'alimentazione umana come fonte principale di carboidrati. Diversi studi condotti con tecniche spettroscopiche, quali raggi X, NMR e IR hanno permesso di distinguere nell'amido quattro diverse forme cristalline: A, B, Vh, Va. Attraverso l'impiego dei raggi X viene evidenziato come l'allomorfo A e quello B presentano una configurazione a doppia elica destrorsa, mentre gli allomorfi Vh e Va hanno una conformazione a singola elica levogira. [8]

[9] [10] [11] In natura si trova in granuli, le cui dimensioni (15-100 μm) e forme sono caratteristiche della singola pianta. Se intatti, i granuli sono insolubili in acqua fredda, mentre se la membrana esterna viene spezzata per macinazione, si rigonfiano formando un gel. Se trattati con acqua calda una porzione di amido solubile diffonde attraverso la membrana del granulo. Questa frazione idrosolubile viene detta *amilosio* e rappresenta il 10-20% dell'amido. Il resto 80-90%, è costituito dall'*amilopectina* che è insolubile in acqua. In entrambe queste forme le unità monomeriche di D-glucosio sono legate tra loro da legami 1-4- α -glicosidici. Le differenti caratteristiche di solubilità dell'amilosio rispetto all'amilopectina sono dovute al fatto che l'amilosio è formato da lunghe catene lineari (figura 4.3.1) che tendono ad assumere una disposizione elicoidale, mentre l'amilopectina (figura 4.3.2) ha catene ramificate.

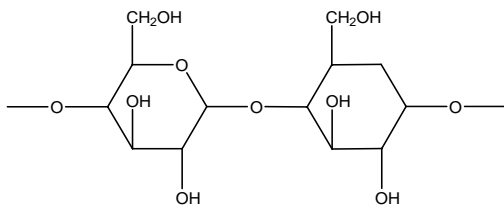


Figura 4.3.1 Struttura dell'amilosio

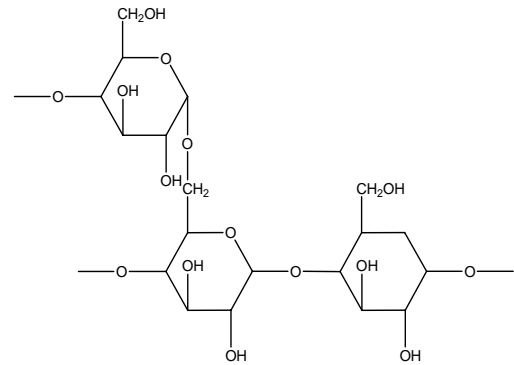


Figura 4.3.2 Struttura dell'amilopectina

La ramificazione avviene attraverso la formazione di un legame 1-6- α -glicosidico tra il carbonio C-6 di un unità di D-glucosio di una catena ed il carbonio C-1 di un glucosio di un'altra catena (fig. 4.3.2). Questi legami sono presenti ad intervalli di 20-25 unità di glucosio. I granuli di amido possono essere utilizzati tal quali come riempitivi di plastiche tradizionali (HDPE o EVA) oppure trasformati in amido termoplastico, lavorabile da solo o in combinazione con specifici polimeri sintetici o naturali attraverso convenzionali tecnologie di trasformazione delle materie plastiche. L'ottenimento di amido termoplastico richiede la distruzione della sua struttura cristallina mediante pressione, calore, lavoro meccanico e presenza di plastificanti quali acqua, glicerina, sorbitolo e altri polimeri come i poliesteri alifatici, che sono caratterizzati da eccellente compatibilità con l'amido, ottime proprietà meccaniche, ridotta sensibilità all'umidità e sono facilmente reperibili sul mercato.

Il maggior produttore di biopolimeri a base di amido è la Novamont che ha introdotto nel mercato il *Mater-Bi*[®] dal 1992.

L'amido può essere mescolato con differenti polimeri sintetici per soddisfare un ampio spettro di esigenze di mercato. La Novamont produce tre differenti famiglie di materiale in cui l'amido termoplastico è in combinazione con polimeri sintetici:

- Amido termoplastico complessato con copolimeri sintetici contenenti unità idrofiliche ed idrofobiche,
- Amido termoplastico mescolato con polimeri sintetici incompatibili,
- Amido termoplastico compatibilizzato con polimeri sintetici incompatibili.

Oggi la Novamont produce, sotto il nome di *Mater-Bi*[®], quattro classi di materiale biodegradabile, tutte basate sull'amido e che si differenziano per i componenti sintetici aggiunti:

- Classe Z: biodegradabile e compostabile, a base di amido e di poli-ε-caprolattone per film e fogli;
- Classe V: biodegradabile, compostabile e solubile, a base di amido termoplastico (>85%) per sostituire il polistirene nelle schiume da imballaggio;
- Classe Y: biodegradabile e compostabile, a base di amido termoplastico, derivati della cellulosa e materiali di scarto di origine naturale, per stampaggio a iniezione; le proprietà meccaniche e la processabilità sono simili a quelle del polistirene;
- Classe A: a base di amido e di etilvinil acetato (EVA), sono materiali biodegradabili ma non compostabili (cioè la biodegradazione avviene in 2 anni in ambiente liquido).

Alcuni esempi di prodotti realizzati con il Mater-Bi® sono: sacchetti, guanti, vaschette termoformate per alimenti, film trasparente, bicchieri e piatti monouso, bastoncini cotonati, pannolini, contenitori per cosmetici, giocattoli ed altri. [12]

Le caratteristiche base del Mater-Bi® sono riportate in tabella 4.2: [13]

| Test | Metodo | Unità di misura | Mater-Bi |
|--------------------------------|------------|----------------------------|----------|
| MFI | ASTM D1238 | g/10 min | 2-4 |
| Carico di rottura | ASTM D882 | MPa | 20-50 |
| Allungamento a rottura | ASTM D882 | % | 200-600 |
| Modulo di Young | ASTM D882 | MPa | 100-600 |
| Lacerazione: inizio | ASTM D1938 | N/mm | 20-120 |
| propagazione | | | 20-120 |
| Permeabilità vapore acquoso | ASTM E96 | gr 30mm/m ² 24h | 250-1000 |

Tabella 4.2 Scheda tecnica del Mater-Bi®.

La tipologia di Mater-Bi® utilizzata per questa tesi è la classe Z a base di amido e poli-ε-caprolattone per la produzione di film sottili. La percentuale di poli-ε-caprolattone presente all'interno di questo tipo di Mater-Bi® è circa del 50%, il restante 50% è costituito da amido ed additivi. [14]

Bibliografia

- [1] http://it.wikipedia.org/wiki/sviluppo_sostenibile
- [2] Brückner, Allegra, Pegoraro, *La mantia*, *Scienza e tecnologia dei materiali polimerici*, Edises, Napoli 2001
- [3] <http://dcim.fci.unibo.it>
- [4] *Annual book of ASTM standard*, American Society for Testing and Materials, 1997
- [5] G. Tomasi, M. Scandola, B. H. Briese, D. Jendrosseck, *Macromolecules*, 1996, 29, 507
- [6] <http://www.greenchemistry.com>
- [7] <http://www.tesionline.com>
- [8] Horii, F., Yamamoto, H., Hirai, A. e Kitamaru, R. *Carbohydr. Res.* 1987, 160, p. 29-40
- [9] Sorko, A. e Zugenmaier, P. *Fiber Diffraction Methods*. A.C.S.Symp.Ser. 1980, 141, p. 459-482
- [10] Richard P. Wool, Xiuzhi Susan Sun, *Bio-Based Polymers and Composites*, Elsevier 2005
- [11] A. K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal, *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*, CRC Taylor& Francis Group, 2005
- [12] C. Bastioli, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 59, Issues 1-3, January-March 1998, Pages 263-272.
- [13] http://www.materbi.com/scheda_tecnica
- [14] Jimenez G, Ogata N, Kawai H, Ogihara T. *Structure and thermal/mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone)-clay blend*, *J Appl Polym Sci* 1997;64:2211-20

La Superficie dei Solidi ed i Trattamenti Superficiali

5.1 La Superficie ^[1]

La superficie di un solido in contatto con un liquido e /o un gas normalmente differisce in maniera sostanziale sia da un punto di vista fisico che chimico rispetto all'interno. Proprio per questa sua peculiarità, è possibile immaginare che la composizione della superficie differisce dalla composizione media della massa del solido. Da questa considerazione consegue che la superficie comprende non solo lo strato monoatomico o monomolecolare di confine ma anche uno strato di transizione con una composizione non uniforme che varia con continuità dalla composizione dello strato esterno, alla composizione della massa del solido.

5.1.1 Considerazioni Energetiche

A livello microscopico i solidi sono costituiti da molecole che, oltre che essere in grado di interagire chimicamente tra di loro formando legami primari, sono in grado di interagire attraverso legami secondari di origine elettromagnetica. In un solido tali forze, definite forze di coesione, prevalgono su tutte le altre come quelle dovute, ad esempio, all'energia cinetica o potenziale delle molecole stesse. E' per questo che i solidi sono in grado di conservare, a differenza di gas e liquidi, una forma propria. E' possibile definire un' energia potenziale molecolare U funzione della sola distanza tra i centri delle molecole. La forza intermolecolare F è proporzionale alla derivata di U calcolata rispetto ad r :

$$F(r) = - d U(r)/dr \quad (1)$$

Per convenzione un valore positivo di F indica forze di repulsione.

Nel caso dei solidi, in analogia con quanto avviene per liquidi e gas, è possibile descrivere l'andamento dell'energia potenziale molecolare U in funzione di r attraverso una relazione tipo *Lennard-Jones*:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

Come si vede da figura 5.1 il valore dell'energia potenziale molecolare è negativo e tende a diminuire (aumentare in valore assoluto) man mano che le distanze tra le molecole tendono a diminuire. Per grandi e medie distanze tra i centri delle molecole infatti prevale il secondo termine dell'equazione di Lennard-Jones e le molecole tendono ad attrarsi. Ad un certo punto si raggiunge un valore critico della distanza r_0 (*well point*) che corrisponde ad un massimo di potenziale attrattivo. Se la distanza tra le molecole scende sotto il valore di *well point* iniziano a diventare preponderanti le componenti di tipo repulsivo, prevale il primo termine dell'equazione di Lennard-Jones.

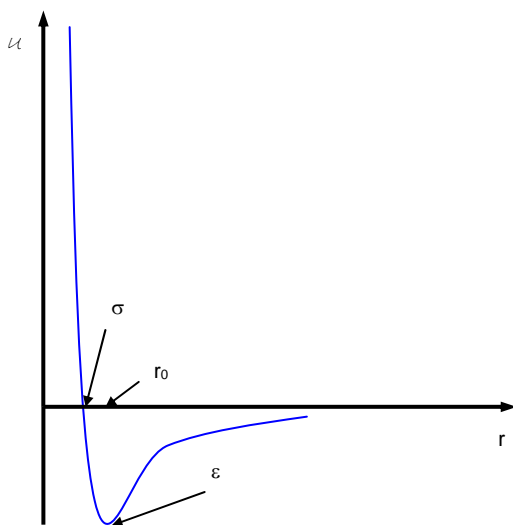


Figura 5.1 Andamento dell'energia potenziale molecolare.

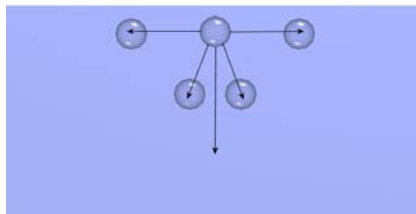
Normalmente all'interno di un solido la distanza tra due molecole è $r > r_0$ e le interazioni intermolecolari sono, quindi, di tipo attrattivo. Ogni molecola viene attratta da tutte le molecole circostanti con la stessa intensità. Tali condizioni assicurano che ogni molecola di solido, circondata da altre molecole di solido, sia sottoposta ad una forza nulla.

Per una molecola che invece si trova sulla superficie non esiste questa condizione di simmetria e si trova ad essere sottoposta ad una forza netta diretta verso l'interno del solido. Infatti le molecole di gas poste all'interfaccia non sono in grado di attrarre le molecole superficiali di solido con la stessa forza con cui vengono attratte dalle altre molecole di solido.

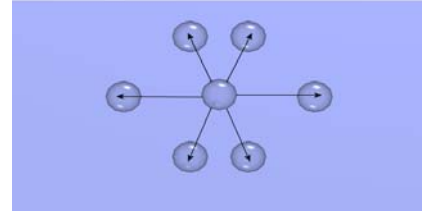
Da questo deriva che l'aumento della superficie libera di un solido (ma anche di un liquido) non può avvenire spontaneamente (questo trova anche una giustificazione termodinamica).

Per portare una molecola dall'interno del solido alla superficie bisogna quindi compiere un lavoro contro le forze suddette e, in definitiva, per poter aumentare la superficie libera di un solido (ma anche di un liquido) è necessario compiere un lavoro che si può esprimere, per un processo reversibile ed isoterma:

$$dW^{\text{rev}} = \tau dA \quad (3)$$



Molecole superficiali, $F \neq 0$



Molecole interne, $F = 0$

Figura 5.2 Condizione di asimmetria di molecole interfacciali.

Con τ si indica la *tensione superficiale del solido* (o *energia libera di superficie*) che è funzione di vari parametri tra cui la natura del solido, del gas a contatto, dell'eventuale liquido a contatto con il solido. Se, come detto prima, il processo di aumento della superficie libera di un solido non è spontaneo, lo sarà il processo inverso di diminuzione, in particolare un sistema solido tenderà sempre ad evolvere spontaneamente verso una condizione di minima superficie libera. Affrontiamo ora il problema da un punto di vista termodinamico.

Viene considerato come sistema una porzione di superficie. Per essa si può scrivere:

$$G^{\text{sup}} = U^{\text{sup}} - TS^{\text{sup}} \quad (4)$$

dove G^{sup} è l'energia libera della superficie, U^{sup} è la sua energia interna, S^{sup} la sua entropia e T la temperatura assoluta. Differenziando:

$$dG^{\text{sup}} = dU^{\text{sup}} - TdS^{\text{sup}} - S^{\text{sup}}dT \quad (5)$$

se si considera che per un processo reversibile:

$$dU^{\text{sup}} = dQ^{\text{rev}} + dW^{\text{rev}} \quad (6)$$

$$dQ^{\text{rev}} = TdS^{\text{rev}} \quad (7)$$

utilizzando allora la (3) si può scrivere:

$$dG^{\text{sup}} = \tau dA + TdS^{\text{sup}} - TdS^{\text{sup}} - S^{\text{sup}}dT \quad (8)$$

Ipotezzando di lavorare a temperatura costante $dT = 0$:

$$dG^{\text{sup}} = \tau dA \quad (9)$$

Osservando questa equazione è possibile capire il significato termodinamico di tensione superficiale ossia di *energia libera superficiale* (energia libera per unità di area). In particolare da quest'ultima relazione si può comprendere come, ogni variazione spontanea di superficie sia associata ad una contrazione, mai ad una espansione. Utilizzando come criterio di spontaneità di un processo la condizione:

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (10)$$

tale equazione evidenzia come, ogni processo irreversibile, che si svolge a temperatura e pressione costanti procede secondo una direzione tale da comportare una diminuzione dell'energia di Gibbs del sistema.

Segue:

$$\tau dA \leq 0 \quad (11)$$

da cui segue che, spontaneamente, si può avere solo $dA \leq 0$ essendo i valori delle tensioni superficiali sempre maggiori di zero.

Dal punto di vista dimensionale, quindi, la τ si può esprimere in:

$$[\tau] = [J/m^2] = [N/m]$$

Le unità di misura ufficiali sono comunque, nel sistema SI, il N/m ed in particolare il sottomultiplo mN/m ($1 \text{ mN/m} = 10^{-3} \text{ N/m}$). Storicamente, invece, l'unità di misura più utilizzata è: dyne/cm ($1 \text{ dyne/cm} = 1 \text{ mN/m}$).

Per comprendere da un punto di vista fisico a cosa corrisponde la tensione superficiale si consideri la seguente esperienza volta ad una quantificazione di tale forza.

Si faccia riferimento alla figura 5.3.

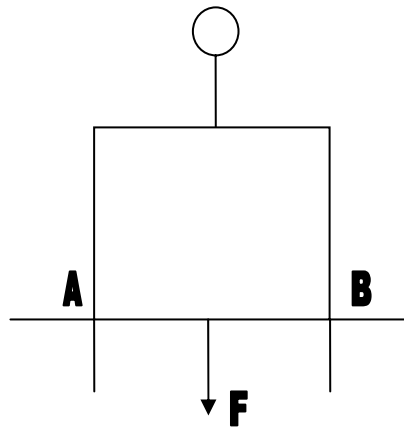


Figura 5.3 Schema di una superficie.

Si consideri una lamina di liquido, di spessore molto fino e avente lato AB , di lunghezza l ed applichiamo ad essa un forza F costante e perpendicolare al lato AB tale da spostarlo di un tratto infinitesimo dx .

La superficie di liquido aumenta così di:

$$2l \cdot dx = dA \quad (12)$$

il fattore 2 indica che la lamina ha due facce ed entrambe aumentano di un fattore dx .

Il lavoro dW richiesto per produrre l'incremento di superficie dA sarà proporzionale all'aumento stesso, quindi:

$$dW = \tau \cdot dA \quad (13)$$

in questa espressione la tensione superficiale rappresenta il lavoro necessario per l'aumento unitario di superficie della lamina ed è espresso come:

$$\tau = dW/dA \text{ (J/m}^2\text{)} \quad (14)$$

Ricordando che:

$$dW = F \cdot dx \quad (15)$$

$$dA = 2l \cdot dx \quad (16)$$

si ha:

$$F \cdot dx = \tau 2l \cdot dx \quad (17)$$

e quindi:

$$\tau = F/2l \quad (18)$$

E' bene sottolineare che il concetto di tensione superficiale (e quindi tutte le osservazioni fin qui sviluppate) sono valide tanto per i solidi quanto per i liquidi. L'unica cosa che varia nei due casi è il valore della tensione superficiale.

Come conseguenza della tensione superficiale, quindi, un liquido tende a contrarre la sua superficie interfacciale. In particolare, in assenza di altre forze, una goccia tende ad assumere la forma sferica, essendo la sfera il solido che, a parità di volume, è dotata della minore superficie. In un certo senso possiamo immaginare la tensione superficiale come quella forza che tiene assieme le molecole di un liquido o di un solido. ^[1] ^[2]

Se immaginiamo un liquido posto a contatto con la superficie di un solido è abbastanza logico attendersi che tanto più elevata è la tensione superficiale del liquido, tanto maggiore sarà la sua tendenza a formare una goccia sferica piuttosto che tendere a spandersi sul solido a formare un film di elevata estensione superficiale. Quindi, tanto più alta è la tensione superficiale del liquido, tanto minore sarà la sua tendenza a “bagnare” una superficie.

In generale possiamo dire che *affinché un liquido riesca a spandersi sulla superficie di un solido è necessario che la sua tensione superficiale sia inferiore alla tensione superficiale critica del solido (per la definizione di tensione superficiale critica vedi oltre).*

Guardandola da un altro punto di vista possiamo dire che affinché un liquido riesca a bagnare un solido è necessario che il solido abbia una tensione superficiale superiore a quella del liquido. In caso contrario il liquido non riesce a bagnare il solido e forma sulla sua superficie una goccia. Questo è quello che accade ad esempio quando una goccia di un liquido viene depositata su una superficie fluorurata. Il solido ha una tensione superficiale molto bassa, inferiore a quella del liquido che, anziché spandersi tende a formare una goccia, tanto più “sferica”, quanto maggiore è la differenza tra la tensione superficiale del liquido e del solido.

Come sarà più chiaro nel prosieguo di questa discussione, i termini “alta tensione superficiale” o “bassa tensione superficiale” sono da considerarsi sempre relativi alla coppia liquido/solido in considerazione. Così, dire che un certo liquido ha una scarsa capacità bagnante verso un certo solido significa che quel liquido ha una tensione superficiale “più alta” della tensione superficiale di quel solido. Per un solido con una tensione superficiale maggiore quel liquido può risultare perfettamente bagnante.

Non si tratta quindi di scale assolute bensì relative.

In generale lo studio e la determinazione delle tensioni superficiali dei liquidi vengono effettuati attraverso dei metodi “diretti”: si pensi ad esempio al tensiometro ad anello o alla bilancia di torsione, in cui, in definitiva, si misura il valore della tensione superficiale con un procedimento analogo a quello che è stato su descritto (applicazione di una forza nota ad una laminetta di liquido di dimensioni note).

Per quanto riguarda invece la determinazione delle tensioni superficiali dei solidi vengono utilizzate delle misure che passano attraverso l'applicazione di liquidi puri sulle superfici solide. Le proprietà di bagnabilità dei solidi sono state quindi studiate utilizzando misure degli angoli di contatto tra le superfici solide e gocce di liquidi puri applicate su di essi. Tali metodi si possono, in un certo senso definire "indiretti", nel senso che permettono di calcolare le tensioni superficiali di solidi passando attraverso la stima delle forze di adesione e di coesione del solido stesso con liquidi aventi caratteristiche superficiali note.

Dal punto di vista del valore di tensione superficiale i materiali solidi si possono distinguere in tre grosse categorie:

- *materiali ad alta energia libera superficiale*. Si tratta dei metalli, degli ossidi metallici e del vetro. Tali materiali hanno energie libere superficiali (o tensioni superficiali) che spaziano da 5000 a 500 mN/m. Ad esempio superfici di alluminio ossidato presentano valori di tensione superficiale di circa 550 mN/m,
- *materiali a bassa energia libera superficiale*. Si tratta della maggior parte dei polimeri, cere e materiali plastici in genere che hanno valori dell'energia libera superficiale compresa tra 30 e 100 mN/m. Il PVC ha tensione superficiale di 39 mN/m, le resine epossidiche di 47 mN/m, il polietilene di 31 mN/m,
- *materiali a bassissima energia libera superficiale*. Si tratta dei polimeri e dei materiali fluorurati che hanno valori delle energie libere superficiali comprese tra 30 e 5 mN/m. Ad esempio il Teflon ha tensione superficiale di 18 mN/m.

E' noto dalla teoria che le attrazioni molecolari secondarie (forza di London) e i legami a ponte idrogeno sono sufficienti a produrre l'adesione di un liquido ad un solido, senza la necessità di formare dei legami chimici.

L'adesione deriva dall'intimo contatto intermolecolare tra le due superfici e coinvolge le forze superficiali che si sviluppano tra gli atomi nelle due superfici. Molte ricerche hanno dimostrato che il meccanismo di adesione coinvolge solamente forze interfacciali secondarie. Le forze superficiali più comuni che originano i fenomeni di adesione tra interfacce sono quindi le forze di Van der Waals. Inoltre le interazioni acido base e ponte di idrogeno possono essere annoverate tra le forze che causano l'adesione.

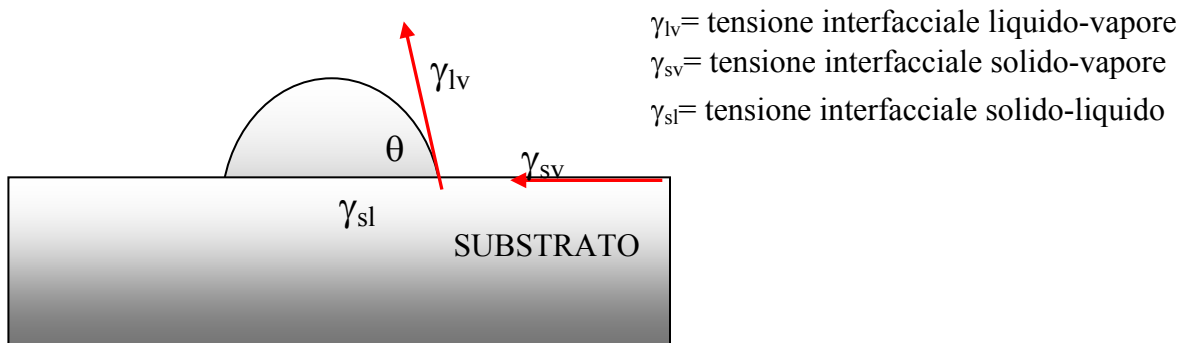


Figura 5.4 Angolo di contatto θ di un liquido puro su una superficie solida.

La tensione interfacciale è quindi la risultante delle forze che si vengono a determinare quando due fasi vengono a contatto lungo la loro superficie.

La tensione interfacciale è sempre minore della somma delle singole energie superficiali; fatto che risulta attribuibile alle interazioni che si verificano all'interfaccia:

$$\gamma_{sl} < \gamma_{lv} + \gamma_{sv} \quad (19)$$

Imponendo una condizione di bilancio di forze interfacciali (vedi figura 5.4) è possibile derivare l'equazione di Young che esprime la condizione di *bagnatura termodinamica* ovvero l'espressione dell'angolo di contatto θ tra la goccia di liquido e il solido pari a :

$$\gamma_{lv} \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_\epsilon \quad (20)$$

Questa equazione definisce l'angolo di contatto di equilibrio in termini di tensioni superficiali (γ) dell'interfaccia liquido vapore γ_{lv} , dell'interfaccia solido-liquido γ_{sl} , dell'interfaccia solido-vapore γ_{sv} e π_ϵ rappresenta la pressione di equilibrio del vapore del liquido assorbito sul solido (quest'ultimo termine essendo trascurabile, verrà tralasciato).^[3]

Per poter correlare termodinamicamente i termini che definiscono la tensione superficiale Dupre introdusse il concetto di *lavoro reversibile di adesione* (W_A) necessario per separare aree unitarie di fase liquida e solida a contatto, in termini di energie libere superficiali:

$$W_A = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (21)$$

Riscrivendo l'equazione di Young in maniera più corretta, si ha:

$$\cos\theta \gamma_{lv} = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (22)$$

dove γ_{lv}^0 è la tensione superficiale del liquido in condizioni di equilibrio con il solido, mentre la differenza $\gamma_{sv}^0 - \gamma_{sl}$ rappresenta la variazione di energia libera del sistema se un'unità di superficie di interfaccia solido-liquido viene scambiata con una unità di superficie di interfaccia solido-vapore.

L'equazione (21) può quindi essere scritta nel modo seguente:

$$W_A = \gamma_s^0 + \gamma_{lv}^0 - \gamma_{sl} \quad (23)$$

dove γ_s^0 è l'energia libera superficiale all'interfaccia solido-vuoto, e quindi:

$$W_A = (\gamma_s^0 - \gamma_{sv}^0) + \gamma_{lv}^0(1 + \cos\theta) \quad (24)$$

Il termine $(\gamma_s^0 - \gamma_{sv}^0)$, che rappresenta la diminuzione di energia libera superficiale dovuta all'immersione del solido nella fase vapore dal vuoto, può essere trascurata. Questo porta all'ottenimento della relazione:

$$W_A = \gamma_{lv}^0(1 + \cos\theta) \quad (25)$$

Da questa equazione deriva che da una determinazione sperimentale della tensione superficiale del liquido e da una misura di angolo di contatto è possibile determinare il lavoro di adesione per unità di superficie di un liquido specifico su di un solido specifico. Dalla relazione (3) è evidente che la bagnatura di una superficie è favorita da alte energie libere superficiali del solido e basse energie libere superficiali del liquido.

Questa relazione però non può essere utilizzata per le determinazioni della tensione superficiale del solido in quanto delle grandezze contenute nell'equazione stessa solo l'angolo di contatto θ e la tensione superficiale del liquido γ_{lv} sono sperimentalmente determinabili.

Per risolvere questo problema Zisman & Co introdussero il concetto di *tensione superficiale critica* (γ_c). Essi avevano trovato che il diagramma di $\cos\theta$ vs. γ_{lv} per serie omologhe di liquidi di prova su un dato solido è una linea retta. Il valore di γ_{lv} corrispondente all'intercetta tra tale retta e l'orizzontale a $\cos\theta = 1$ rappresenta il valore di tensione superficiale critica ovvero la condizione di completa bagnatura ($\theta = 0^\circ$).

Si definisce quindi tensione superficiale critica il valore della tensione superficiale di un liquido che riesce a bagnare completamente la superficie solida.

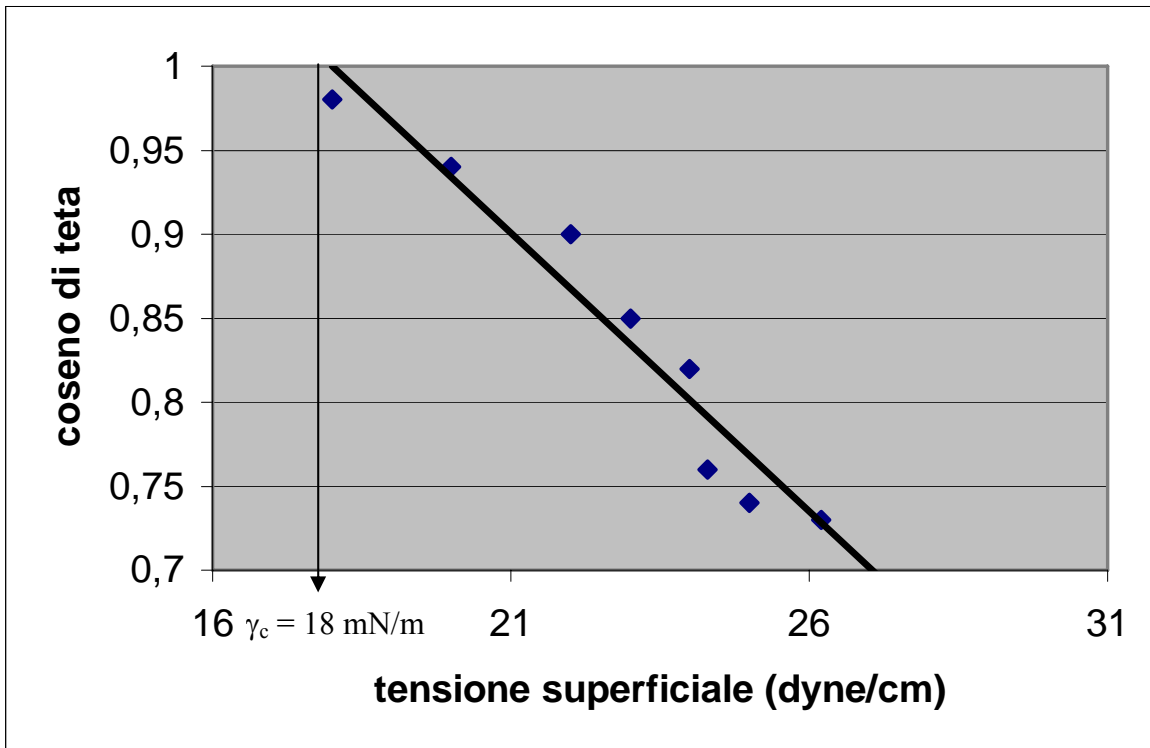


Figura 5.5 Valore del coseno dell'angolo di contatto contro la tensione superficiale di una serie di omologhi di n-alcane su politetrafluoroetilene.

A questo proposito si noti la figura 5.5 che riporta il valore del coseno dell'angolo di contatto per vari n-alcane su un substrato di PTFE. Si può notare che l'ascissa del punto di intersezione della linea di interpolazione dei dati sperimentali presenta con l'orizzontale $\cos\theta = 1$ fornisce il valore di circa 18 dyne/cm pari al valore della tensione superficiale critica del PTFE. Per definizione, la tensione superficiale di un solido viene assunta pari alla sua tensione superficiale critica, ovvero alla tensione superficiale del liquido che riesce a spandersi completamente (avendo cioè angolo di contatto 0°) sulla superficie del solido.

In realtà questa teoria presenta delle limitazioni, in quanto $\cos\theta$ (γ_{lv}) è una funzione lineare solo se i liquidi usati sono apolari come i n-alcane. Inoltre γ_c coincide con γ_s solo se il solido è anch'esso apolare.

Storicamente, la prima espressione per il calcolo della tensione superficiale fu messa a punto dal russo Antonov nel 1907 e proponeva una correlazione semplice:

$$\gamma_{sl} = \text{abs}(\gamma_s - \gamma_l) \quad (26)$$

Tale espressione si rivelò essere troppo inesatta e fu sostituita da un'espressione proposta da Good e Girifalco:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\phi(\gamma_s\gamma_l)^{0.5} \quad (27)$$

avendo introdotto il parametro di interazione ϕ . Tale fattore risulta essere una complicata funzione del peso molecolare. E' proprio questo parametro a rappresentare il fattore limitante di questa equazione: esso infatti dev'essere determinato sperimentalmente e non è noto prima di effettuare la misura.

Il contributo decisivo fu apportato da Fowkes, il quale, inizialmente aveva supposto che le tensioni superficiali dei solidi, dei liquidi e quelle interfacciali fossero da attribuirsi solamente ad interazioni di dispersione (contributo di London) associabili esclusivamente a forze di Van der Waals legate alle fluttuazioni istantanee della distribuzione della carica elettrica nelle varie parti delle molecole. Solo successivamente Owens, Wendt, Rabel e Keable postularono l'esistenza anche di una componente polare delle tensioni superficiali. Tale componente era riconducibile ad interazioni di tipo dipolo-dipolo (forze di Keesom, ponti a idrogeno), dipolo-dipolo indotto (forze di Debye) e ad interazioni fra gruppi polari forti. Secondo l'interpretazione della natura della tensione superficiale proposta da Fowkes ed ampliata da Owens, Wendt, Rabel e Keable per esprimere le varie tensioni superficiali è possibile scrivere: per l'interfaccia liquido-vapore:

$$\gamma_{lv} = \gamma_{lv}^d + \gamma_{lv}^h \quad (28)$$

normalmente tale espressione si semplifica omettendo il pedice relativo al vapore e scrivendo:

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^h \quad (29)$$

per l'interfaccia solida:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^h \quad (30)$$

per l'interfaccia solido-liquido:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sl}^d + \gamma_{sl}^h \quad (31)$$

In base a questo approccio è possibile evidenziare che se un liquido, dotato di forze intermolecolari sia di tipo polare che disperso, viene posto su un solido in cui le forze di coesione sono anch'esse sia di natura polare che disperso, la tensione interfacciale che si sviluppa è imputabile alle interazioni tra le componenti polari del solido e del liquido e delle componenti disperse del solido e del liquido. Inoltre è possibile trascurare le interazioni tra le componenti disperse del liquido e quelle polari del solido e viceversa.

L'equazione che tiene compiutamente conto delle componenti polari e disperse sia del liquido di prova che del solido è la seguente:

$$\gamma_{sl} = \gamma_l + \gamma_s - 2 [(\gamma_l^d \gamma_s^d)^{0.5} + (\gamma_l^h \gamma_s^h)^{0.5}] \quad (32)$$

tale equazione sta alla base del metodo di OWENS-WENDT-RABEL-KEABLE per il calcolo della tensione superficiale di materiali polimerici a bassa tensione interfacciale (tipicamente fluorurati).

5.1.2 Il Metodo di Owens- Wendt-Rumble-Keable

Il metodo che viene utilizzato per la determinazione della tensione superficiale è il metodo di Owens-Wendt-Rabel-Kaelble. Secondo tale metodo la tensione superficiale di ciascuna fase può essere scomposta in due componenti: polare e dispersa. [3] L'angolo di contatto è determinato attraverso l'angolo di contatto di un liquido test di cui sono note le componenti polare (γ_l^h) e dispersa (γ_l^d).

Esprimiamo le tensioni superficiali del liquido e del solido attraverso le componenti polari e disperse:

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p \quad (33a)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (33b)$$

e la tensione interfacciale solido-liquido attraverso l'equazione proposta da Owens-Wendt-Rumble-Keable:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 [(\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d)^{0.5} + (\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p)^{0.5}] \quad (34)$$

Considerando l'equazione di Young:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos\theta \quad (35)$$

Sostituendo nell'equazione (34) l'espressione di γ_{sl} ricavata dalla (35) è possibile esprimere $\cos\theta$ attraverso un'equazione di stato energetica interfacciale:

$$\cos\theta = f(\gamma_s, \gamma_s^d, \gamma_l, \gamma_l^d) \quad (36)$$

che lega il valore dell'angolo di contatto alle componenti polari e disperse delle tensioni superficiali del solido e del liquido.

Trasformando e riarrangiando in modo da ottenere una struttura lineare tipo

$$y = mx + b:$$

$$x = [(\gamma_l - \gamma_l^d) / \gamma_l^d]^{0.5} = (\gamma_l^p / \gamma_l^d)^{0.5}$$

$$y = [(1 + \cos\theta) / 2] \cdot [\gamma_l / (\gamma_l^d)]$$

$$m = (\gamma_s^p)^{0.5}, \quad \text{pendenza della retta}$$

$$b = (\gamma_s^d)^{0.5} \quad \text{intercetta della retta sull'asse delle } y$$

Noti i valori γ_l , γ_l^d , γ_l^p per almeno due liquidi test e misurato l'angolo di contatto θ delle gocce dei liquidi con la superficie solida, è possibile ricavare almeno due coppie di coordinate (x_1, y_1) e (x_2, y_2) relative rispettivamente al liquido 1 e 2 e può essere determinata una retta di interpolazione tipo $y = mx + b$ dalla quale, a sua volta possono essere determinati i valori di γ_s^d e γ_s^p attraverso la relazione:

$$\gamma_s^p = m^2$$

$$\gamma_s^d = b^2$$

Il metodo prevede di misurare l'angolo di contatto con due liquidi test, il valore della tensione superficiale del materiale solido viene valutato come una media dei valori ottenuti dai due liquidi.

Questo metodo si è dimostrato particolarmente affidabili per la stima delle tensioni superficiali di polimeri a bassa energia (come ad esempio i fluorurati). [4]

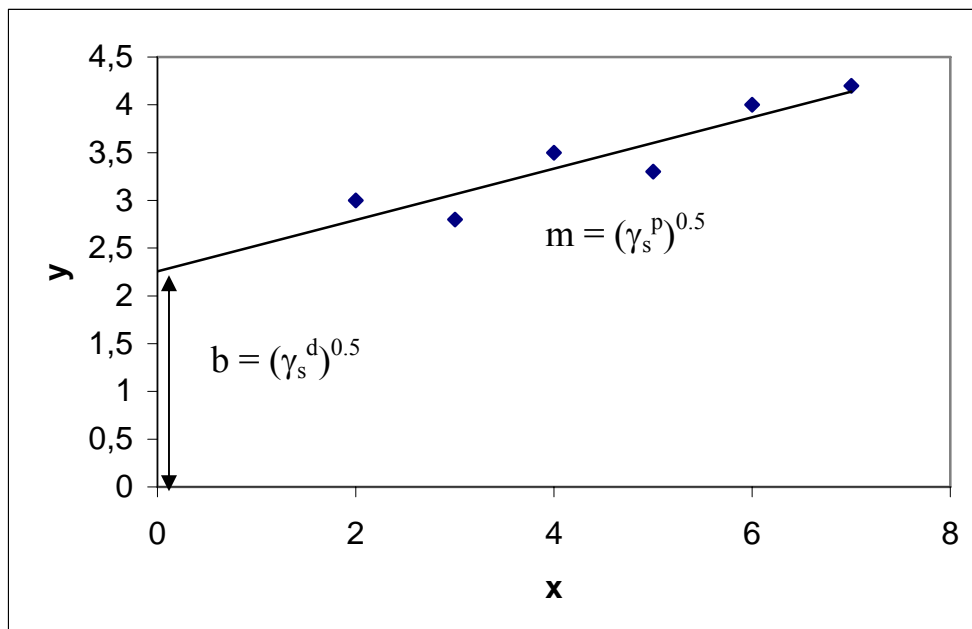


Figura 5.6 Determinazione grafica della tensione superficiale mediante il metodo di Owens-Wendt.

5.2 Determinazione delle Tensioni Superficiali

Introduzione

Dal punto di vista pratico la determinazione delle tensioni superficiali dei solidi richiede quindi, oltre alla conoscenza delle tensioni superficiali dei liquidi di test, anche la misura degli angoli di contatto. Questa misura viene oggi condotta esclusivamente attraverso metodi di osservazione diretta. Il primo strumento sviluppato per effettuare questo tipo di misure è stato *il goniometro di Zisman*. Si trattava di un'apparecchiatura di semplice concezione costituita da un dispositivo per la deposizione della goccia liquida sul solido e da un microscopio a bassa intensità dotato di un *protrattore* (goniometro stampato su di un filtro interposto tra l'occhio e lente) che consentiva di visualizzare direttamente il valore dell'angolo di contatto. Modernamente si effettuano misure utilizzando lo stesso principio del goniometro di Zisman, ma attraverso apparecchiature e metodologie che consentono, non solo una maggiore rapidità esecutiva, ma anche una maggiore precisione e soprattutto una minore soggettività delle misure.

La tecnica più utilizzata è la DSA (Drop Shape Analysis).^[5]

In Figura 5.7 è riportata l'immagine dello strumento DSA utilizzato presso i Laboratori CIVEN di Marghera (VE).

Il cuore dell'apparecchio è un banco ottico alle cui due estremità si trovano rispettivamente la sorgente luminosa e gli strumenti ottici di rilevazione. Tra di esse è interposto il porta campione e il supporto della siringa dispensatrice. Coassiale alla sorgente luminosa si trova una telecamera che è in grado di riprendere le immagini relative al campione e alle gocce di liquido depositate su di esso. Attraverso un sistema di acquisizione le immagini vengono registrate ed elaborate da un software che è in grado, in base a dei riferimenti ottici esterni, di valutare l'angolo di contatto. Fissati i liquidi di prova e il metodo da utilizzare per il computo della tensione superficiale, il software fornisce il valore degli angoli di contatto medi con il liquido polare e con quello apolare, il valore di tensione superficiale totale e i valori di componente polare e apolare della tensione superficiale.

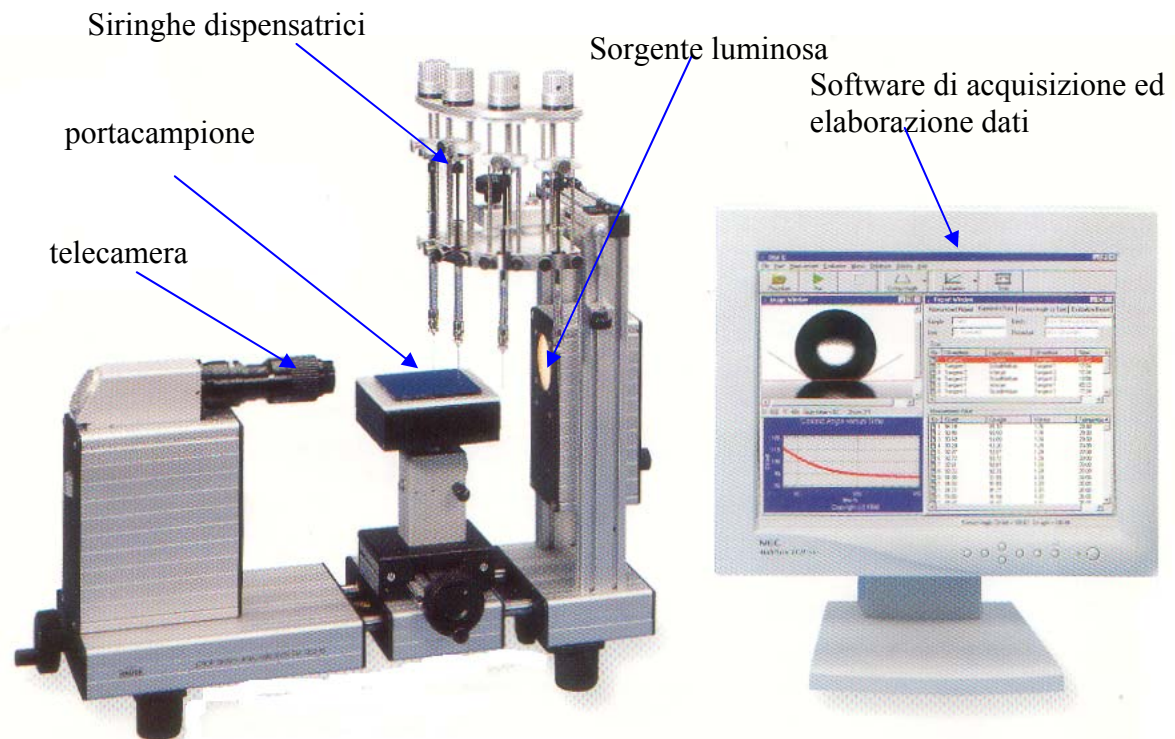


Figura 5.7 Strumento per analisi DSA.

Questo strumento risulta essere particolarmente versatile in quanto consente di effettuare sia misure di tensione superficiale di liquidi che di solidi.

5.2.1 Determinazione delle Tensioni Superficiali dei Liquidi attraverso lo Strumento DSA

Se una goccia di liquido viene posizionata sulla punta cava di un ago questa goccia assumerà una forma e una dimensione dipendenti dalla tensione superficiale del liquido. E' quindi possibile effettuare delle determinazioni di tensione superficiale di liquidi da osservazioni compiute sull'aspetto della goccia. La condizione fondamentale perché questo possa essere fatto è che la goccia sia in equilibrio idromeccanico. [6] [7]

Se le condizioni di questo equilibrio sono soddisfatte, la forza di gravità in ogni posizione dell'asse z della goccia equilibra esattamente la pressione di Laplace che agisce sul contorno della goccia a quella stessa altezza z. Si veda la Figura 8. In condizioni di equilibrio la pressione di Laplace può essere espressa in funzione dei raggi di curvatura principali di una sezione della goccia:

$$\Delta p = \sigma(1/r_1 + 1/r_2) \quad (37)$$

Δp = differenza di pressione tra interno ed esterno della goccia

σ = tensione interfacciale

r_1, r_2 = raggi di curvatura principali di una sezione trasversale della goccia.

La sovrappressione Δp è la pressione che garantisce il mantenimento della curvatura della goccia.

Per una goccia pendente che possiede una simmetria rotazionale lungo l'asse z, come quella riportata in Figura 8, è necessario disporre di una descrizione geometrica analitica dell'andamento dei raggi principali di curvatura in funzione della posizione z. La tangente al contorno della curva in corrispondenza dell'intercetta dell'asse z con il contorno stesso costituisce l'origine dell'asse x. Il profilo della goccia è dato quindi da coppie di valori (x,z) nel piano xz.

In condizioni di equilibrio idromeccanico è possibile applicare l'equazione:

$$\Delta p_{\text{apex}} - \Delta p_p = z \cdot \Delta \rho \cdot g \quad (38)$$

Δp_{apex} = differenza di pressione in corrispondenza dell'apice

Δp_p = differenza di pressione al punto P (x,z)

$\Delta \rho$ = differenza della densità tra il liquido della goccia e l'ambiente

g = accelerazione di gravità

Introducendo le curvature principali k (definite come il reciproco dei rispettivi raggi di curvatura) nelle espressioni di Young-Laplace:

$$\Delta p_{\text{apex}} = \sigma (k_{\text{apex},1} + k_{\text{apex},2}) \quad (39)$$

$$\Delta p_p = \sigma (k_{p,1} + k_{p,2}) \quad (40)$$

$k_{\text{apex},1(2)}$ = curvature principali all'apice

$k_{p,1(2)}$ = curvature principali al punto P (x,z)

Le curvature principali all'apice sono eguali in tutte le direzioni a causa della simmetria radiale della goccia. Applicando la geometria differenziale le espressioni analitiche per le curvature delle sezioni normali principali al punto P (x,z) sono note:

$$k_{p,1} = \frac{d\Phi}{ds} = \left(\frac{d^2z}{dx^2} \right) \cdot \left(1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (41)$$

$$k_{p,2} = \frac{\sin \Phi}{x} = \left(\frac{dz}{dx} \right) \cdot \frac{1}{x} \cdot \left(1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (42)$$

Dalle equazioni (38) e (42) è possibile ottenere:

$$\frac{d\Phi}{ds} = 2k_{apex} - \frac{z \cdot \Delta\rho \cdot g}{\sigma} - \frac{\sin \Phi}{x} \quad (43)$$

s = lunghezza dell'arco lungo il profilo della goccia

Φ = angolo tra la tangente al punto P (x,z) e l'asse delle x .

L'equazione (43) descrive il profilo di una goccia pendente in equilibrio idrodinamico. Per risolvere l'equazione viene convertita in una forma dimensionale, in cui vengono stabilite le seguenti definizioni:

$$X = \frac{x}{a}; Z = \frac{z}{a}; S = \frac{s}{a}; B = \frac{1}{a \cdot k_{apex}};$$

$$\text{con } a = \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta\rho \cdot g}}$$

B = parametro di forma adimensionale della goccia pendente.

a = costante di capillarità

Attraverso queste definizioni l'equazione (7) può essere espressa nel modo seguente:

$$\frac{d\Phi}{dS} = \frac{2}{B} - Z - \frac{\sin \Phi}{X}; \quad \frac{dX}{dS} = \cos \Phi; \quad \frac{dZ}{dS} = \sin \Phi; \quad (44)$$

in corrispondenza dell'apice si applicano le condizioni al contorno: $X=Z=S=\Phi=0$. Da questa si può ottenere:

$$\frac{\sin \Phi}{X} = \frac{1}{B} \quad (45)$$

B è l'unico parametro che determina la forma della goccia. Per questo viene definito il parametro di forma. Inoltre è possibile evidenziare che la tensione interfacciale σ può essere calcolata per una data differenza della densità se il parametro a della goccia può essere determinato dal corrispondente profilo teorico della goccia. L'equazione (44) assieme alle condizioni al contorno (45) sono note come **equazione fondamentale per una goccia pendente**.

Facendo variare il parametro di forma B il profilo teorico della goccia può essere calcolato attraverso un processo di integrazione numerica. Se il profilo teorico della goccia corrisponde con il profilo effettivo della goccia allora può essere calcolato il valore della tensione superficiale. Il problema nel determinare il valore della tensione superficiale di un liquido attraverso la tecnica della goccia pendente si riduce quindi ad un problema di registrazione della forma reale del contorno della goccia e all'integrazione di un profilo teorico fino ad ottenere l'accordo tra i due.

Possono essere implementati vari metodi per effettuare questo calcolo. Nel DSA è implementato il cosiddetto "robust shape comparison method" che rispetto ad altri risulta essere particolarmente stabile ed affidabile.

5.2.2 Determinazione della Tensione Superficiale di Solidi attraverso il DSA

Con il sistema DSA il metodo che viene utilizzato per la determinazione delle tensioni superficiali dei solidi è il cosiddetto **metodo della goccia sessile**.^[8]

Il principio informatore di questo metodo è quello di misurare l'angolo di contatto che una goccia di liquido forma con la superficie del solido una volta che essa viene depositata da un ago. In funzione delle condizioni in cui questa deposizione avviene è possibile distinguere varie procedure operative:

- determinazione dell'angolo di contatto statico
- determinazione dell'angolo di contatto dinamico – angolo di contatto in avanzamento
- determinazione dell'angolo di contatto dinamico – angolo di contatto in regressione.

5.2.2.1 Determinazione dell'Angolo di Contatto Statico

Per effettuare questa misura la superficie del solido in oggetto dev'essere la più piana possibile. Una goccia di liquido con un diametro di 2-6 mm viene depositata sul solido attraverso una siringa. Se la goccia ha le dimensioni nel range indicato l'angolo di contatto che viene misurato non dipende dal diametro (e quindi dalle dimensioni) della goccia stessa.

L'angolo di contatto non è, tuttavia, completamente indipendente dal tempo. In funzione del liquido utilizzato il valore dell'angolo può variare in un range temporale che va dai secondi ai minuti. Le cause di tali variazioni sono da ricercarsi nella capacità solvente che il liquido può avere per il solido, la variazione delle composizione del liquido o fenomeni di stratificazione del liquido. E' necessario tenere conto di questi fattori, conducendo la misura dell'angolo

sempre nello stesso intervallo di tempo, altrimenti la riproducibilità della misura verrà compromessa.

Questo è il metodo che normalmente viene utilizzato presso i Laboratori Civen di Marghera (VE).

5.2.2.2 Determinazione dell'Angolo di Contatto Dinamico

L'angolo di contatto dinamico descrive ciò che accade al confine liquido- solido durante il processo di bagnatura (angolo di contatto in avanzamento) e di asciugamento (angolo di contatto in regressione).^[9]

Angolo di contatto in avanzamento

Durante la misura dell'angolo di contatto in avanzamento l'ago della siringa deve rimanere immerso nella goccia durante tutto l'esperimento. Una goccia del diametro di 2 mm viene depositata sulla superficie solida. La goccia viene quindi lentamente ingrandita aggiungendo più liquido. L'angolo di contatto inizialmente aumenta per poi rimanere praticamente costante alle aggiunte successive. Poco prima che la misura venga eseguita, si interrompe l'emissione di liquido per eliminare la sovrappressione che il flusso di liquido genera nella goccia causandone la deformazione. La misura dell'angolo dev'essere fatta molto rapidamente finché la goccia rimane fissa oppure, lentamente, tende ad avanzare attraverso la superficie.

Rispetto alla determinazione dell'angolo statico, la determinazione dell'angolo di contatto in avanzamento consente di eliminare dalla misura errori legati a fenomeni quali: effetti di sedimentazione, vaporizzazione differenziale, effetti di solubilizzazione all'interfaccia solido-liquido. Con questo metodo vengono misurati gli effetti imputabili solo alle interazioni fisiche tra la superficie e il liquido di test. Bagnando continuamente nuova superficie solida, il metodo dell'angolo in avanzamento simula l'angolo di contatto che si genera tra la superficie del liquido e il solido. Questo metodo rappresenta il più riproducibile di tutti.

Angolo di contatto in regressione

Questo metodo consente, rispetto ai precedenti, di dare anche una valutazione della rugosità superficiale del solido.

Una goccia abbastanza grossa, del diametro approssimativo di 6 mm viene depositata sul solido. L'ago della siringa deve rimanere nella goccia durante la misura. Per misurare l'angolo di contatto in regressione è necessario aspirare del liquido dalla goccia nella siringa.

5.2.3 Parametri che Influenzano l'Angolo di Contatto

Esistono vari parametri ambientali che possono influenzare il valore dell'angolo di contatto.

Temperatura. Gli angoli di contatto dipendono dalla temperatura. L'angolo può aumentare o diminuire con l'aumento della temperatura. Per questa ragione è necessario mantenere un valore costante della temperatura durante le misure, altrimenti le rilevazioni potrebbero non essere comparabili. In particolare la temperatura ha un importante effetto sull'evaporazione dei liquidi di test, parametro, questo, che pesa soprattutto sulla determinazione degli angoli di contatto statici (o di equilibrio).

Tempo. L'angolo di contatto di una goccia statica può variare nel tempo a causa dell'evaporazione del liquido o a causa della variazione delle forze tra la superficie e il liquido. Inoltre anche la qualità della superficie solida è una funzione del tempo. La superficie può invecchiare, in particolare se essa è costituita da polimeri.

Volume, densità e gravità. L'influenza della gravità sull'angolo di contatto è strettamente connessa con la densità del liquido e con il volume della goccia. In funzione del presunto valore dell'angolo di contatto il volume della goccia ottimale varia:

5-10 μl per $\theta < 40^\circ$

20-50 μl per $40^\circ < \theta < 90^\circ$

50-100 μl per $\theta > 90^\circ$

Se il volume della goccia è esterno all'intervallo 2-200 μl i valori di tensione superficiale calcolati possono essere sbagliati.

Dimensioni della goccia. Questo parametro è estremamente importante. Foister ha evidenziato che l'effetto della dimensione viene minimizzato per dimensioni della goccia inferiori a 1 mm. Per motivi pratici non è possibile lavorare con gocce di dimensioni così piccole. Fermo restando che per dimensioni maggiori, la gravità induce una variazione nel valore dell'angolo di contatto, per assicurare una buona riproducibilità è necessario lavorare con gocce delle stesse dimensioni. Per dare un'idea di quanto possano pesare le dimensioni della goccia, basti pensare che passando da una goccia di 1 mm di diametro ad una di 4 mm si possono ottenere valori dell'angolo di contatto fino a 5° inferiori.

Ambiente. Per ambiente si intende l'insieme della fase gas in cui è immersa la goccia e la superficie solida su cui la goccia è depositata. L'effetto dell'equilibrio dello scambio di

molecole tra la fase gas e la fase liquida è particolarmente importante nelle misure di angolo statico. L'evaporazione, e quindi i suoi effetti, hanno un minimo se la misura viene effettuata in un sistema chiuso e se la fase gas viene saturata con il liquido dall'inizio dell'esperimento. Anche l'adsorbimento di liquido alla superficie del solido può influenzare l'angolo di contatto. Questo fenomeno può essere minimizzato se la superficie solida viene saturata di liquido prima dell'inizio dell'esperimento. Per questo motivo viene raccomandato di tenere il campione solido in un ambiente saturo di vapori di liquido test per oltre ore prima di eseguire l'esperimento.

Rugosità superficiale. L'angolo di contatto è estremamente influenzato dalle caratteristiche superficiali del solido, in particolare dalla sua rugosità. In letteratura vengono riportati i seguenti andamenti del valore dell'angolo di contatto in funzione delle rugosità superficiali:

| | |
|--|---|
| $R_A < 0.1 \mu\text{m}$ | nessuna influenza sull'angolo di contatto |
| $R_A > 0.1 \mu\text{m}$ e $\theta > 86^\circ$ | θ aumenta |
| $R_A > 0.1 \mu\text{m}$ e $\theta < 60^\circ$ | θ diminuisce |
| $R_A > 0.1 \mu\text{m}$ e $60^\circ < \theta < 86^\circ$ | nessuna influenza |

Velocità di dosaggio. Nelle misure di angolo dinamico, l'angolo di contatto viene determinato attraverso un aumento/diminuzione del volume della goccia. La velocità con cui il contorno della goccia si muove ha un'influenza sul valore dell'angolo di contatto. Nella letteratura vengono riportati come valori ottimali di tale velocità $0.01 \div 0.1 \text{ mm/min}$. Da notare che non c'è una relazione lineare tra la velocità di movimento del contorno della goccia e la velocità di dosatura del liquido.

5.3 La Bagnabilità

Perché su una superficie solida si crei una ricopertura uniforme è necessario che la miscela, contenente il mezzo *filmogeno*, riesca a bagnare la superficie su cui essa viene depositata. In altre parole, l'adesivo deve bagnare il substrato in modo che tra i due materiali si crei un legame forte. Sfortunatamente la natura relativamente non-polare di molti materiali plastici rende difficile la formazione di legami adesivi di questo tipo, inoltre substrati di natura polimerica sono ricchi, proprio in superficie, o di contaminanti o di catene a peso molecolare inferiore rispetto a quello medio polimerico e ciò porta alla creazione di deboli interazione tra i primi strati atomici del substrato stesso con conseguente scarsa affinità tra substrato ed adesivo. ^[10]

Nel caso delle poliolefine gli stessi “aiutanti di processo” (*processing aids*) quali cere, siliconi, acidi grassi ecc... possono migrare in superficie, dal bulk della matrice, causando un’ulteriore diminuzione di affinità con l’adesivo. Altro problema è la bassa tensione superficiale dei materiali polimerici, per esempio il Polipropilene (PP) ha una tensione di superficie pari a 30 dyn/cm contro le 70 dyn/cm dell’acqua. Siccome una superficie solida si definisce bagnabile quando la sua tensione superficiale è di almeno 7-10 dyn/cm maggiore di quella del liquido bagnante; appare chiaro che, in assenza di opportuni trattamenti superficiali, la maggior parte dei polimeri risulta non bagnabile da ricoprimenti a base acquosa.

Ecco perché le superfici delle materie plastiche vengono attivate, con vari metodi, per aumentarne l’adesività e la bagnabilità.

I trattamenti superficiali fanno parte delle lavorazioni di post-produzione sui manufatti polimerici, allo scopo di modificare la composizione chimica di superficie creando dei gruppi chimici aventi una maggior affinità con l’adesivo da applicare.

Le soluzioni adottabili possono essere diverse: si può “creare” una nuova superficie stendendo un *primer* compatibile sia con la superficie del polimero che con l’adesivo oppure si può utilizzare trattamenti al plasma con i quali si ossida la superficie polimerica rendendola più idrofila e quindi più bagnabile. ^[11]

In generale i vari trattamenti funzionano per rimozione degli stati atomici meno saldamente legati in superficie del polimero, aumentando la rugosità e/o introducendo particolari gruppi funzionali. Il tipo di trattamento dipende dalla matrice utilizzata, per esempio il Polivinilcloruro (PVC) può essere trattato semplicemente con un adatto solvente, mentre poliolefine quali Polietilene (PE) e Polipropilene (PP) richiedono un’ossidazione superficiale e il Politetrafluoroetilene (PTFE) deve venire prima attaccato chimicamente e successivamente modificato, per esempio, con sodio in ammoniaca.

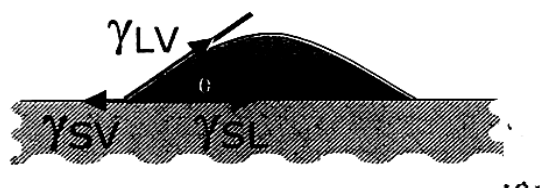
La bagnabilità dipende, quindi, dall’energia superficiale del substrato, infatti se si considera l’acqua, essa bagna completamente una superficie metallica, mentre su una superficie plastica assume la forma di una goccia con un dato angolo di contatto, come mostra la figura 5.8.

Quando un liquido entra in intimo contatto con un solido, la tensione superficiale del solido γ_{sv} tende a spargere il liquido facendogli assumere la forma di un film. Questa forza è opposta alla tensione superficiale del liquido γ_{lv} , che tenta di ridurre l’area superficiale del liquido stesso ed alla tensione interfacciale γ_{ls} , che tenta di minimizzare l’area interfacciale.

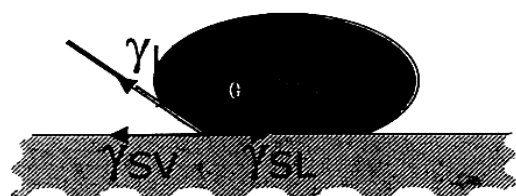
Quando la tensione superficiale del liquido è dell’ordine di grandezza di quella del solido ($\gamma_{lv} \approx \gamma_{sv}$), θ è grande e il liquido assume la forma di una goccia il più possibile sferica. Se la tensione superficiale del liquido è sensibilmente più grande di quella del solido ($\gamma_{lv} > \gamma_{sv}$), θ è grande e la goccia di liquido tende a non cospargersi sulla superficie solida. ^{[10] [11]}



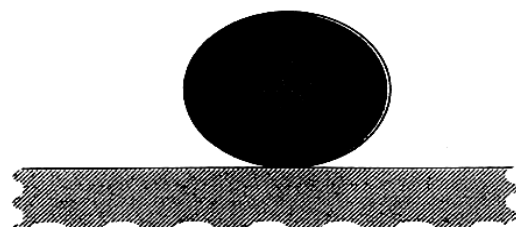
$\gamma_{LV} \ll \gamma_{SV}$
Completa Bagnabilità



$\gamma_{LV} < \gamma_{SV}$
Buona Bagnabilità



$\gamma_{LV} \approx \gamma_{SV}$
Scarsa Bagnabilità



$\gamma_{LV} = \gamma_{SV}$
Bagnabilità Nulla

Figura 5.8 Rappresentazione dei diversi tipi di bagnabilità.

5.4 Trattamenti Superficiali

I polimeri sono utilizzati con successo in campi di particolare applicazione come biomateriali, rivestimenti protettivi, compositi, componenti per apparecchiature e macchine di vario utilizzo e nella tecnologia dei film sottili. [9] [12]

In generale, per il successo di queste applicazioni speciali sono richieste proprietà superficiali come composizione chimica, idrofilicità, ruvidità, cristallinità, conducibilità e densità che molto spesso i polimeri tal quali non possiedono. Comunque, questi materiali hanno eccellenti proprietà chimiche e di volume, sono poco costosi e facili da trattare. Per queste ragioni le

tecniche di modificazione superficiali, che possono trasformare questi materiali in prodotti finiti preziosi, sono divenute una parte importante dell'industria della plastica. In anni recenti, sono stati fatti molti progressi nello sviluppo dei trattamenti superficiali che sono effettuati per raggiungere i seguenti obiettivi:

- produrre speciali gruppi funzionali sulla superficie che diano interazioni specifiche con altri gruppi funzionali presenti su materiali da assemblare,
- aumentare l'energia superficiale,
- modificare l'idrofobicità,
- migliorare l'inerzia chimica verso sostanze aggressive che possono deteriorare il polimero,
- rimuovere contaminanti,
- cambiare la morfologia della superficie per aumentarne la ruvidità o modificarne la cristallinità,
- aumentare la conducibilità elettrica superficiale.

Per migliorare l'interazione tra i supporti plastici ed i vari tipi di sostanze, che ricoprono la loro superficie, è necessaria un'attivazione attraverso processi di modificazione superficiale. Tali processi arrivano a ridotte profondità (alcuni nanometri) consentendo di conferire le desiderate proprietà superficiali lasciando inalterate le proprietà di bulk del materiale stesso. I metodi più usuali per aumentare l'adesione, la bagnabilità ed in generale le caratteristiche delle superfici polimeriche sono:

- trattamenti chimici,
- trattamenti alla fiamma,
- trattamenti CVD,
- trattamenti "corona"
- trattamenti al plasma.

Da sottolineare che tutti questi trattamenti possono portare anche problemi nella matrice polimerica: per esempio il calore apportato dai trattamenti alla fiamma può causare delle distorsioni nelle catene polimeriche, mentre la scarica corona può causare depolimerizzazioni.

[13] [14]

5.4.1 Trattamenti Chimici

I trattamenti chimici sono effettuati per immersione o per semplice bagnatura del manufatto polimerico con vari solventi, solitamente si agisce a temperatura ambiente.

Per esempio trattando campioni di Polipropilene (PP) e Polietilentereftalato (PET) con soluzioni acquose di NaOH ed NaCl 1N, si riscontra che, mentre il PP non va incontro a nessuna

modifica superficiale, nel PET aumenta l'energia superficiale e ciò in funzione del tempo di trattamento.

In questo caso è difficile fare una generalizzazione in quanto, caso per caso, va scelto l'opportuno solvente, nell'opportuna concentrazione e l'opportuna tempistica di trattamento.

5.4.2 Trattamenti alla Fiamma [15]

Anche i trattamenti alla fiamma, come i chimici, sono di facile realizzazione anche se il problema, in questo caso, è di realizzare una fiamma controllandone i parametri operativi al fine di renderla riproducibile nel tempo.

Questi trattamenti sono utilizzati sia su manufatti più o meno voluminosi sia su film e si può disporre o di impianti che lavorano in continuo oppure di dispositivi mobili di piccole dimensioni.

L'apparecchiatura per processi di fiammatura consta di un serbatoio per il combustibile e di un bruciatore dove il combustibile viene miscelato con l'aria e la fiamma è modulata e distribuita sulla superficie da trattare. Proprio per rendere la distribuzione della fiamma la più omogenea possibile sono stati messi a punto un gran numero di ugelli (come mostra la figura 5.9) mentre la configurazione dei bruciatori deve essere studiata a seconda della geometria dell'oggetto da trattare.

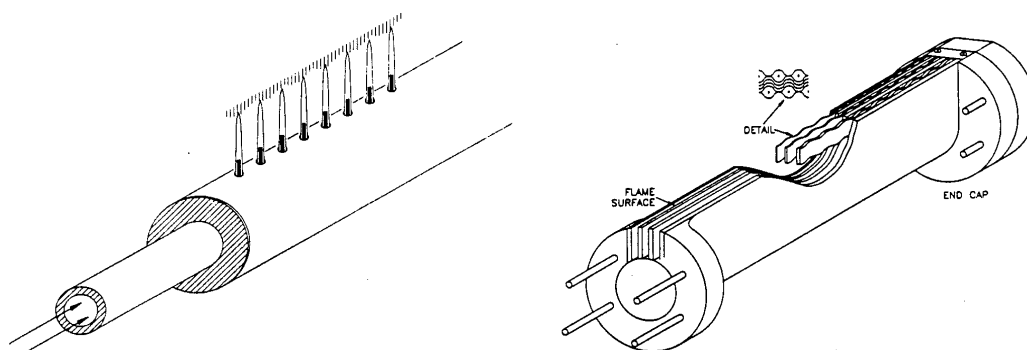


Figura 5.9 Bruciatore tubolare con fori (a sx.) e bruciatore con distributore di fiamma dal profilo alveolare (a dx).

Da sottolineare che il trattamento alla fiamma, per l'enorme quantità di variabili a cui è soggetto (tipo di combustibile e di matrice, composizione della miscela aria-combustibile, portata complessiva, distanza tra campione e fiamma...) non garantisce mai costanza e ripetibilità.

Questo trattamento innesca sulla superficie del manufatto una reazione di combustione di tipo radicalico a cui si associa l'ossidazione del materiale polimerico, dovuta all'azione dell'elevata temperatura.

5.4.3 Trattamenti Chemical Vapor Deposition (CVD) [16]

La deposizione per via chimica in fase vapore (o *Chemical Vapor Deposition*, CVD) è un processo in cui uno o più precursori, presenti in fase gassosa, reagiscono chimicamente su un'opportuna superficie (substrato), dando luogo alla formazione di un film. La versatilità con la quale si possono depositare materiali dotati di particolari proprietà, conferisce alla tecnica CVD una posizione di rilievo nelle moderne tecnologie di fabbricazione di strati sottili. L'elevato numero di gradi di libertà permette infatti di modulare in maniera estremamente fine le caratteristiche del film ottenuto agendo su parametri sia fisici (pressioni, temperature, flusso dei gas, metodi di attivazione del processo) che chimici (natura del precursore, dell'atmosfera di reazione, del substrato). Si possono così preparare film di materiali amorfi, policristallini o monocristallini con spessore variabile dal *monolayer* ai micron.

Il metodo risulta uno dei più promettenti per la soluzione di complessi problemi nell'ambito della chimica dei materiali, in quanto offre numerosi vantaggi tra i quali vanno annoverati:

- (a) la possibilità di ricoprire, con alte velocità di deposizione ed in modo omogeneo, substrati di qualsiasi forma e dimensione, nonché di realizzare deposizioni selettive,
- (b) l'impiego di condizioni di processo *soft* e di temperature di deposizione relativamente basse (questo requisito è fondamentale se si utilizzano dei substrati termicamente sensibili come quelli polimerici),
- (c) la formazione di film ad elevata purezza,
- (d) la realizzazione di strati a composizione controllata,
- (e) la possibilità di ottenere film nanostrutturati esenti da contaminazioni,
- (f) l'applicabilità in campo industriale a deposizioni su larga scala.

I principali svantaggi sono invece legati al costo delle materie prime ed alla disponibilità a livello commerciale di opportuni composti precursori.

Il processo CVD può essere suddiviso per semplicità in sei stadi, che sono schematizzati in figura 5.10 per la decomposizione di un precursore metallorganico in presenza di un gas reattivo.

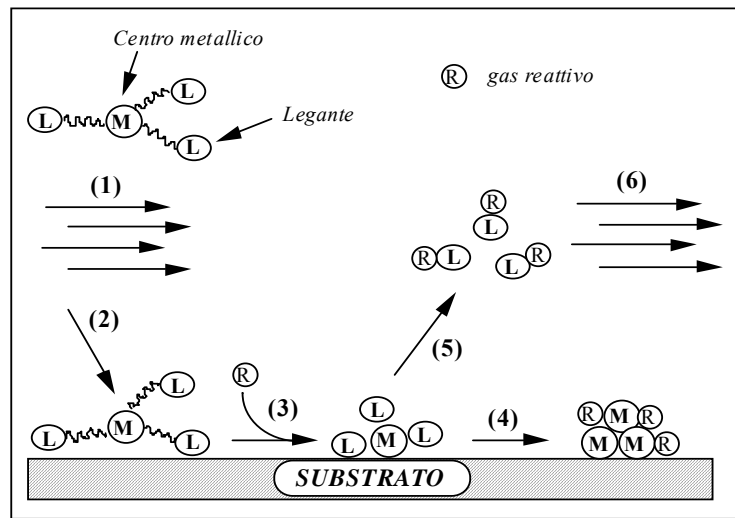


Figura 5.10 Successione schematica degli stadi coinvolti nel processo CVD in presenza di gas reattivo.

Essi includono: (1) il trasporto di massa del precursore organometallico fino al substrato; (2) la diffusione delle molecole attraverso il cosiddetto "strato limite" (ossia la zona immediatamente adiacente al supporto, attraverso la quale il moto delle specie reagenti è governato esclusivamente da fenomeni di diffusione) ed il loro adsorbimento sulla superficie del substrato; (3) la reazione del precursore sul sito di crescita, con formazione della specie da depositare che si lega chimicamente alla superficie; (4) la diffusione di superficie, resa possibile dalla mobilità delle molecole adsorbite, e la formazione del materiale; (5) il desorbimento dei sottoprodotti volatili; (6) il trasporto di massa dei sottoprodotti stessi al di fuori della camera di reazione.

Oltre che per via termica e per via fotochimica, l'attivazione di un processo CVD può anche essere condotta mediante scariche elettriche che generino plasmi a basso grado di ionizzazione: il metodo prende in questo caso il nome di *Plasma-Enhanced* o *Plasma-Assisted CVD* (PE-CVD o PA-CVD). Questa particolare tecnica, che combina un processo chimico con un processo fisico, vedi figura 5.11, si differenzia da un processo CVD convenzionale per il fatto che il precursore viene attivato in fase vapore e reagisce sul supporto partendo da stati eccitati e non dallo stato fondamentale.

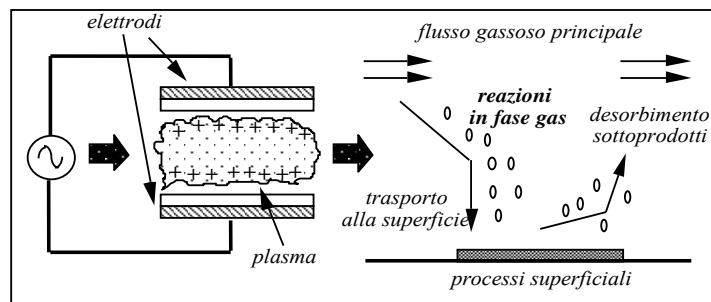


Figura 5.11 Fenomeni fisici e chimici coinvolti in un reattore PE-CVD.

Un confronto tra le tipiche condizioni operative dei processi CVD e PE-CVD è riportato in tabella 5.1:

| | CVD | PE-CVD |
|---------------------------|-----------------------|---------------------|
| Pressione | $(10^4 \div 10^5)$ Pa | $(10 \div 500)$ Pa |
| Temperatura del substrato | $(700 \div 2000)$ K | $(300 \div 700)$ K |
| Velocità di deposizione | $(1 \div 5)$ nm/s | $(0.3 \div 2)$ nm/s |

Tabella 5.1 Tipiche condizioni operative per processi CVD e PE-CVD.

La tecnica PE-CVD si sta rapidamente sviluppando nella sintesi di diversi tipi di materiali per la possibilità di operare a basse temperature con ragionevoli velocità di crescita, mantenendo un'alta qualità del film depositato. È anche possibile, operando a temperature inferiori, minimizzare i fenomeni di *stress* termico e gli eventi di interdiffusione film-substrato che possono verificarsi nella produzione di strati tramite la tecnica CVD convenzionale. Il plasma svolge infatti due funzioni fondamentali: i) dà origine alla formazione di specie reattive, che permettono di superare le limitazioni cinetiche di un normale processo CVD; ii) provoca una alterazione dei processi chimici di superficie a causa del bombardamento del film, in fase di crescita, da parte delle specie in fase vapore.

A fronte di questi vantaggi, i processi PE-CVD presentano alcuni inconvenienti: il primo è dovuto al maggior costo dell'apparato strumentale, mentre il secondo riguarda le maggiori difficoltà di controllo del processo legate alla carenza di conoscenze in merito ai meccanismi di crescita in presenza del plasma.

Le collisioni in fase gas, che rappresentano la caratteristica peculiare dei sistemi PE-CVD, generano radicali, ioni e specie metastabili che sono responsabili dell'attivazione del processo.

5.4.4 Trattamento Corona ^[16] [17]

Questo tipo di trattamento viene effettuato esclusivamente su film polimerici.

Un apparato per attivare un trattamento corona è costituito da un elettrodo collegato ad un generatore ad alte tensione e frequenza e da un rullo metallico ricoperto di materiale dielettrico e collegato a terra, come indicato in figura 5.12.

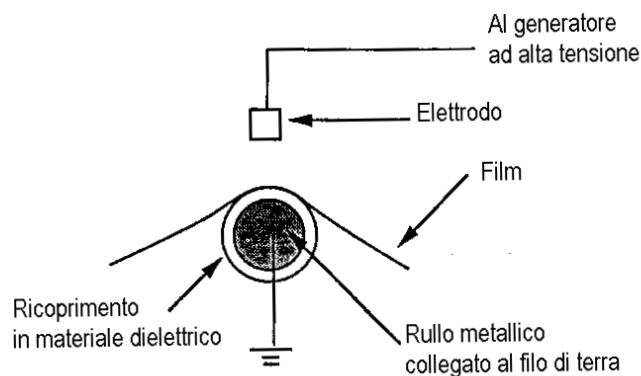
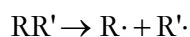
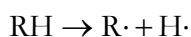


Figura 5.12 Rappresentazione schematica di un apparato per il trattamento corona.

Si tratta di una sorta di grande condensatore fra le cui facce viene fatto scorrere il film da trattare: il film, l'aria ed il materiale isolante (che ricopre il rullo) costituiscono il dielettrico del condensatore. Quando si mette in funzione il generatore di tensione, si crea un gradiente di potenziale tra le due facce del condensatore e così si ionizza l'aria tra l'elettrodo ed il rullo: si forma un plasma che si manifesta con una luce azzurra chiamata "scarica corona" o semplicemente "corona". Il ricoprimento isolante sul rullo impedisce che si formi un arco di scarica tra i due elettrodi.

Il trattamento corona causa l'ossidazione della superficie polimerica, questo processo avviene in due fasi:

- ❖ in un primo stadio l'interazione del plasma con la superficie causa la generazione di radicali liberi:



- ❖ in un secondo momento avviene la rapida reazione di tali radicali con l'ossigeno atmosferico; in figura 5.13 viene riportata la reazione ipotizzata per le poliolefine:

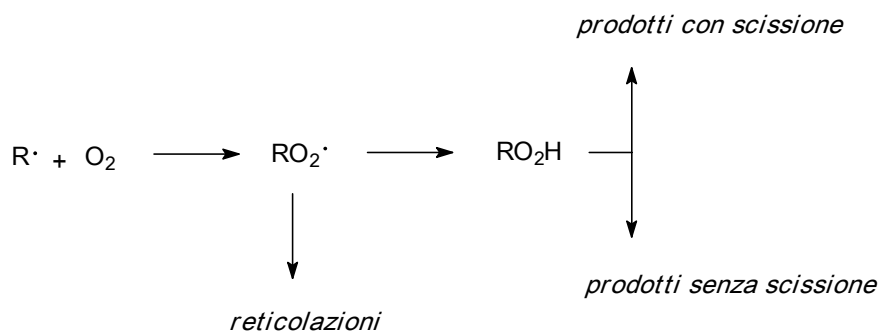


Figura 5.13 Reazioni osservate presso la superficie di poliolefine dovute al trattamento corona.

Queste reazioni rendono possibile la reticolazione e/o la funzionalizzazione della superficie polimerica con o senza scissioni di catena.

La quantità di ossigeno che viene inclusa nella superficie polimerica aumenta con il livello di potenziale applicato.

Assieme al processo di attivazione superficiale si verifica anche la formazione di frammenti di catena a basso peso molecolare. Tali frammenti possono essere volatili e abbandonare la superficie durante il processo. Se invece, questi brevi tratti di catena non sono volatili rimangono sulla superficie del substrato come contaminati e determinano un brusco decremento dell'adesione.

L'umidità è un altro fattore che influenza l'attivazione superficiale, infatti le molecole di acqua interagiscono con i radicali che si trovano sulla superficie del substrato impedendo la formazione di perossidi. La reazione tra radicali ed acqua produce alcoli secondari o terziari stabili bloccando la propagazione delle reazioni di formazione di altri radicali. In conclusione, maggiore è l'umidità dell'ambiente nel quale si produce il trattamento corona, minore è la formazione di gruppi funzionali polari sulla superficie del substrato, che comporta un decremento di adesione, bagnabilità ed energia superficiale.

5.5 Generalità sui Trattamenti “al Plasma” [18] [19] [20]

Con il termine “plasma” si intende genericamente un gas contenente un gran numero di particelle ionizzate assieme ad altre specie cariche e neutre (elettroni, cationi ed anioni, radicali liberi, atomi e molecole).

Sotto questa definizione possono essere raggruppati vari tipi di plasma, comprese le fiamme e le ionizzazioni in presenza di archi elettrici; i vari tipi di plasma vengono classificati in base alla densità di elettroni e alla energia rappresentativa, espressa in ellettronvolt (eV) (Figura 5.14)¹.

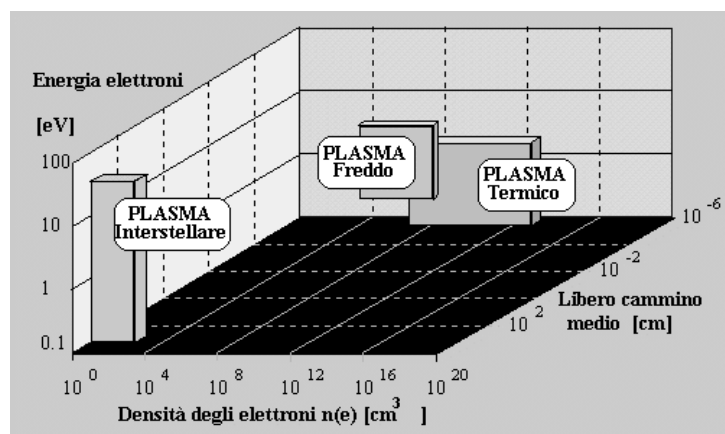


Figura 5.14 Energia e densità elettronica media tipiche per vari tipi di plasmi.

Agli elettroni che compongono un plasma possono essere associate temperature molto elevate, ricavabili direttamente dalla teoria cinetica dei gas:

$$E_t = \frac{1}{2} \cdot \overline{mv^2} = \frac{3}{2} \cdot kT \quad (46)$$

Ove E_t è l'energia cinetica traslazionale media, m la massa della particella, v la sua velocità, k la costante di Boltzmann e T la temperatura espressa in gradi Kelvin.

Il fatto che gli elettroni nei plasmi in seguito a scariche od archi elettrici raggiungano decine di migliaia di gradi¹ non significa che il resto del plasma raggiunga tali temperature, né tantomeno l'ambiente circostante e i materiali con cui vengono a contatto, grazie alla loro trascurabile capacità termica; nel caso di trattamenti superficiali su materiali polimerici si utilizza il *Plasma freddo*, che rende possibile attivare le superfici senza fonderle o deteriorarle.

[19]

5.5.1 Creazione di un Plasma

Per produrre un plasma è necessario che si possa attuare un processo altamente energetico capace di produrre specie cariche: nel caso delle fiamme la combustione avviene con reazioni di propagazione dei radicali liberi; in concomitanza a ciò vi è il processo di formazione del plasma per ionizzazione termica, che si può avere in qualsiasi elemento chimico, innalzandone la temperatura: i metalli alcalini presentano la temperatura di ionizzazione più bassa, grazie al fatto che gli elettroni più esterni di questi elementi sono più debolmente legati al nucleo, mentre per l'elio occorre raggiungere temperature superiori ai 20'000 °C, raggiungibile all'interno del sole e delle altre stelle.

Il plasma può essere ottenuto anche per irraggiamento con un fascio luminoso di sufficiente intensità (e ciò che avviene nella ionosfera); in laboratorio usualmente si ricorre in genere al metodo della ionizzazione elettrica: in un campo elettrico sufficientemente intenso gli elettroni liberi, essendo accelerati nell'intervallo fra un urto ed un altro, possono acquistare un'energia cinetica superiore all'energia di legame degli elettroni atomici e quindi sufficiente a provocare un processo di ionizzazione con la conseguente liberazione di nuovi elettroni. Il processo di aumento del numero di elettroni liberi ricorda il modo di crescita di una valanga ed è largamente utilizzato nelle lampade per illuminazione a gas, nella strumentazione elettronica, ecc. Il plasma può essere ottenuto anche mediante ionizzazione prodotta da particelle cariche

¹ con 1eV si hanno 11'600 K; con 0,1 eV (fiamme, le quali hanno però anche energie superiori) la temperatura si aggira intorno ai ~1'000 K = 700÷800°C).

accelerate (elettroni, ioni, ecc.) in questo caso la ionizzazione avviene in seguito all'urto di particelle.

5.5.2 La Scarica Distruttiva

In assenza di cause ionizzanti specifiche l'aria contiene sempre una certa quantità di ioni, ma talmente piccola che la corrente in condizioni normali risulta inapprezzabile. Se si costituisce però un campo elettrico nell'aria di intensità gradatamente crescente, i pochissimi ioni presenti vengono a muoversi verso le armature che mantengono il campo con velocità sempre crescente.

Quando ciascuno di questi ioni ha acquistato una velocità tale che urtando contro le molecole neutre dell'aria riesce a scinderle in altri ioni positivi e negativi (ionizzazioni per urto) e questi a loro volta agiscono su altre molecole neutre scindendole e così via, si arriva ad un certo punto in cui la corrente di conduzione ionica acquista in questo modo rapidissimo una intensità tanto elevata da manifestarsi sotto il ben noto aspetto della scarica elettrica.

Questa dunque si manifesta quando il campo elettrico ha raggiunto una intensità tale da imprimere ai primi ioni già esistenti nell'aria una velocità tale da determinare la successiva ionizzazione per urto.

5.5.3 La Conduzione Spontanea nei Gas a Pressione Ridotta

Nei gas rarefatti la scarica elettrica si innesca con tensioni assai minori che alle pressioni ordinarie e la conduzione attraverso la colonna gassosa varia in misura notevole col grado di rarefazione del gas.

Questo fenomeno si può osservare agevolmente predisponendo due elettrodi (Figura 5.15) alle estremità di un tubo di vetro a tenuta perfetta comunicante con una pompa per l'estrazione dell'aria.

Si osserva che col procedere della rarefazione dell'aria nel tubo la scarica fra i due elettrodi del tubo avviene a tensioni sempre minori, fino ad un valore minimo di tensione che si verifica in corrispondenza di una pressione del gas dell'ordine di pochi decimi di mmHg: in queste condizioni, con un tensione di poche centinaia di volt, la scarica si innesca anche su lunghezze di oltre 1m di tubo, mentre alla pressione ordinaria questa stessa tensione non può vincere neanche un millimetro di intervallo di aria. Successivamente spingendo oltre la rarefazione nel tubo, la tensione necessaria a provocare la scarica riprende ad aumentare in misura molto rapida fino a raggiungere dei valori elevatissimi nel vuoto.

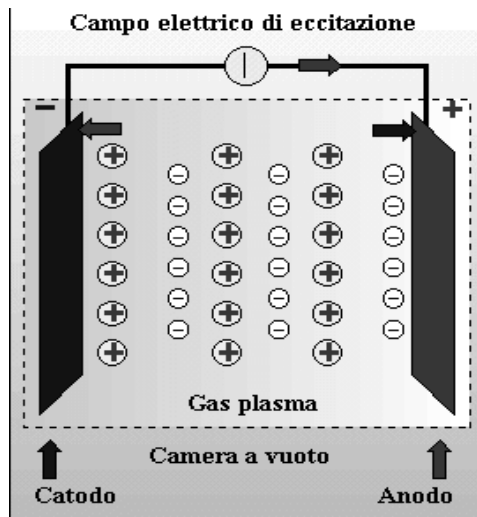


Figura 5.15 Campo elettrico di eccitazione.

Modificando la tensione fra i due elettrodi vi sarà una corrente variabile a seconda della tensione applicata fra questi due elettrodi (Figura 5.16) e la scarica viene mantenuta grazie all'emissione secondaria presso il catodo.

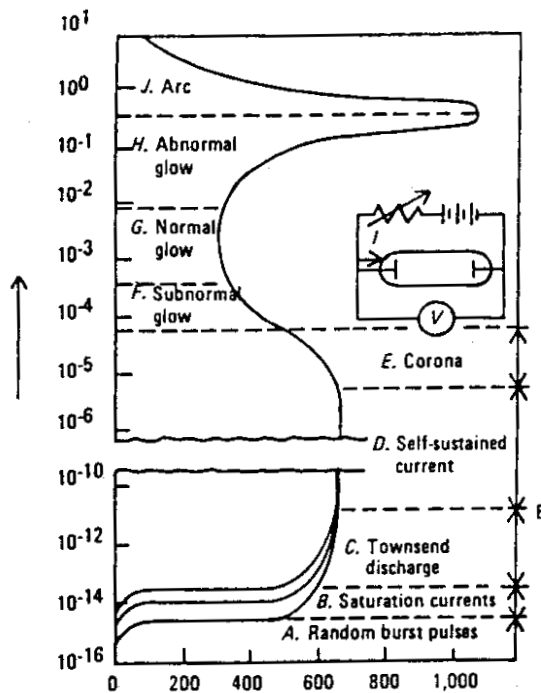
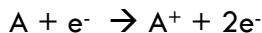


Figura 5.16 Relazione fra la tensione applicata (in ordinata) e la corrente (in ascissa).

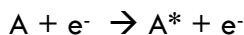
5.5.4 Formazione e Propagazione di un Plasma

La produzione di un plasma mediante ionizzazione elettrica con scarica ad incandescenza prevede l'utilizzo di un campo elettrico prodotto in corrente continua od alternata.

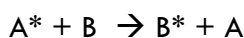
Mediante la ionizzazione elettronica vengono utilizzati elettroni liberi per ionizzare un atomo:



In altri casi l'impatto con un elettroni può provocare il passaggio degli elettroni dei livelli energetici più interni ad uno stato eccitato:



Ove A^* è un atomo metastabile che può – mediante collisioni successive – dar luogo a formazione di atomi ionizzati:

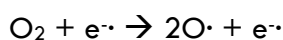


e



Nel caso l'elettrone libero collida con una molecola, può avvenire un gran numero di processi.

Si possono formare radicali liberi, come nel caso l'impatto avvenga con una molecola di ossigeno:



In altri casi l'impatto di un elettrone può dar luogo ad una ionizzazione o a radicali liberi:



Quest'ultima reazione è chiamata dissociazione ossidativa, con produzione contemporanea di ioni e radicali liberi. [20]

5.5.5 Interazione Plasma - Superficie

In generale le reazioni fra il plasma e la superficie dei polimeri possono essere classificate in tre gruppi:

- reazioni superficiali: l'interazione fra le specie chimiche contenute nel plasma e quelle della superficie polimerica possono produrre gruppi funzionali e reticolazioni; è possibile ottenere tali reazioni mediante trattamenti al plasma con argon, ammoniaca, monossido di carbonio, anidride carbonica, fluoro, idrogeno, azoto, diossido d'azoto, ossigeno ed acqua.
- plasma-polimerizzazione: con la dispersione di monomeri organici (CH_4 , C_2H_6 , C_2F_4 , ecc.) in un plasma è possibile creare film sottili polimerici sulle superfici da trattare.

- incisione-erosione: del materiale può essere rimosso da una superficie polimerica mediante erosione fisica o attraverso la formazione di prodotti volatili.

5.6 PLATO: Plasma Technology and Surfaces [21] [22]

Le modifiche superficiali apportate sui film in ETFE mediante deposizione al plasma freddo di strati sottili a base di silice sono state effettuate (ed il processo è ora in via di ottimizzazione) presso i laboratori Fraunhofer di Brema sotto la supervisione del Dr Matthias Ott.

L'istituto Fraunhofer IFAM (Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Applied Materials Research – Adhesive Bonding Technology and Surfaces), è tra le organizzazioni europee più all'avanguardia nell'ambito della tecnologia e della ricerca industriale.

Il lavoro svolto dall'istituto va dalla ricerca vera e propria fino all'immissione nel mercato di nuovi ed innovativi prodotti. I campi industriali di applicazione vanno dal settore ingegneristico, alla produzione di veicoli ed apparecchiature anche micro-assemblate, al packaging, al settore tessile ed elettronico. Il settore di business dell'istituto si concentra principalmente nella produzione e caratterizzazione di adesivi e ricoperture superficiali.

La ricerca nel campo delle superfici si divide in tecnologia al plasma e tecnologia dei ricoprimenti. Entrambe queste aree di studio passano attraverso il pretrattamento delle superfici di interesse. Il risultato dei trattamenti è il conferimento di nuove o addizionali proprietà alle superfici che può aumentare i campi di applicazione del materiale trattato.

Questi tipi di modifiche sono ottenibili mediante o la tecnologia del plasma a bassa pressione oppure quella del plasma a pressione atmosferica. Per fare alcuni esempi: uno strato anticorrosivo prodotto via polimerizzazione al plasma mostra adesione eccellente, elevate proprietà barriera ed eccellenti stabilità termica, meccanica e chimica; la superficie di film utilizzati nell'industria alimentare può essere modificata attraverso uno "strato barriera" così da ottenere dei materiali per packaging impermeabili all'ossigeno ed al vapor d'acqua.

La tecnologia PLATO "Plasma Technology and Surfaces" disponibile presso i laboratori Fraunhofer offre la possibilità di sviluppare soluzioni economiche ed adatte a modificare vari tipi di superfici.

5.6.1 Plasma a Bassa Pressione

Il plasma a bassa pressione (LP) è utilizzato per pulire, attivare e ricoprire le superfici. Il processo può essere combinato in modo flessibile così da impartire al materiale trattato varie proprietà attraverso un solo step di processo (ad esempio è possibile realizzare una ricopertura anticorrosiva ed extra aderente).

Il plasma a bassa pressione può essere impiegato su tutti i substrati anche dalle forme più complesse. Il processo non è inquinante, sicuro e non sottopone i materiali trattati a carichi meccanici e termici. [23] [24]

L' IFAM ha a disposizione vari impianti per questo tipo di deposizione al plasma da apparecchiature in scala di laboratorio fino ad apparecchiature pilota per produzioni in scala industriale.

5.6.2 Plasma a Pressione Atmosferica

Il plasma a pressione atmosferica (AP) permette di ottenere risultati simili a quello a bassa pressione anche se in questo caso la linea di lavorazione non prevede una camera da vuoto. In questo caso è possibile lavorare in continuo ad alte velocità.

Nella figura 5.17 è mostrato l'impianto per la deposizione al plasma freddo utilizzato per i film polimerici a base di ETFE.



Figura 5.17 Impianto per deposizione al plasma a bassa pressione.

Particolare dell'interno dell'impianto.

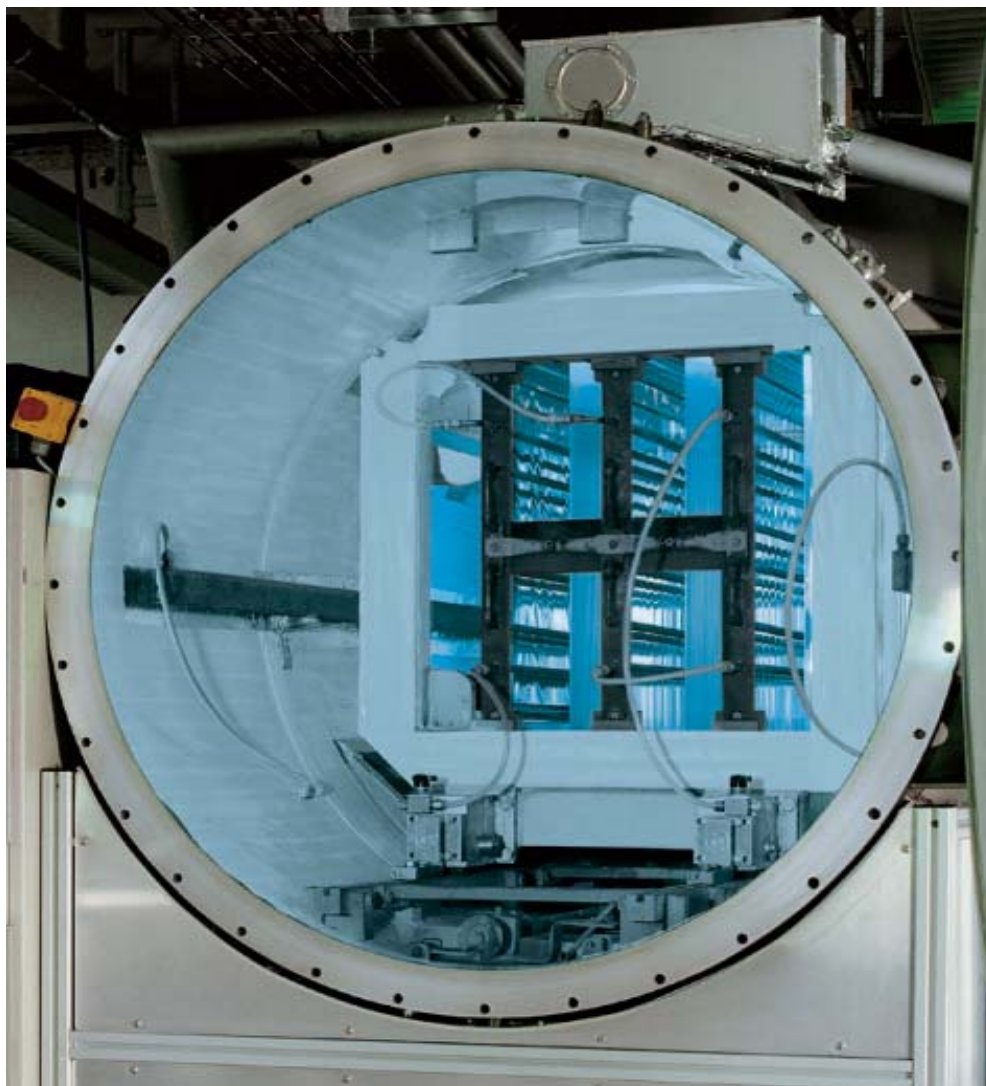


Figura 5.18 Particolare dell'interno della camera di deposizione.

5.6.3 Metodo di Deposizione

La camera di deposizione dove viene inserito il film da trattare è schematizzata in figura 5.19; come si può notare l'impianto comprende il reattore vero e proprio dove è posto il film, un elettrodo in radiofrequenze (RF) a 13.56 MHz, una serie di ugelli per l'entrata dei gas (ossigeno o HMDSO) da inviare nel reattore e tutto un sistema di pompaggio.

La pressione in camera è mantenuta sui 10^{-5} Pa quindi in condizioni di vuoto non spinto.

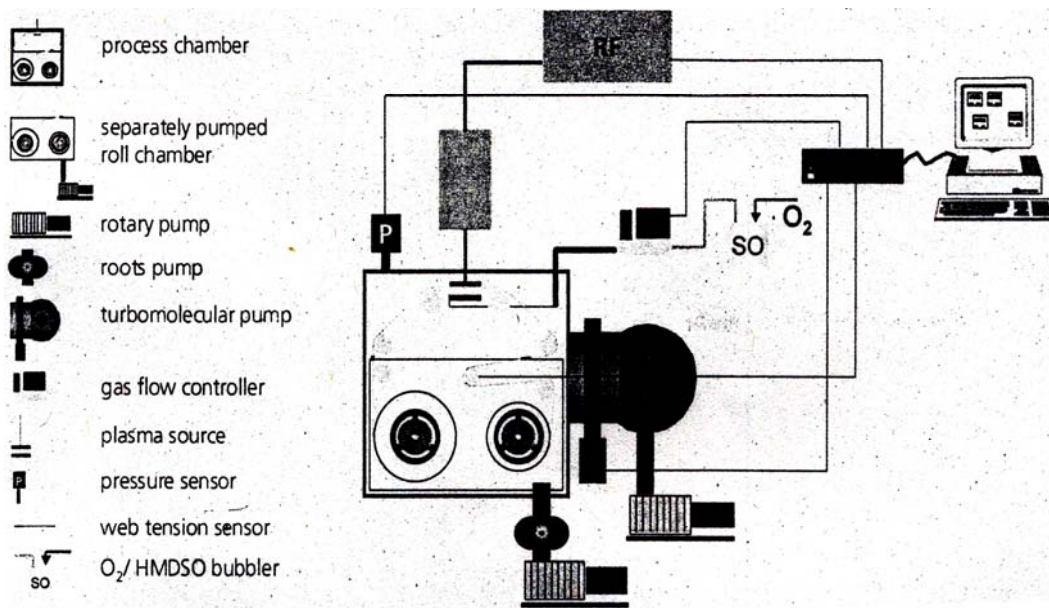


Figura 5.19 Schema dell'apparato utilizzato per le deposizioni al plasma su film in ETFE.

I trattamenti superficiali apportati sui film in ETFE si compongono essenzialmente di due steps:

- attivazione della superficie,
- deposizione vera e propria.

L'attivazione non è altro che un'ossidazione della superficie del film ottenuta inviando nel reattore ossigeno che, a contatto con i primi strati atomici del polimero, innesca delle reazioni che portano alla creazione di gruppi funzionali più reattivi.

La figura 5.20 mostra come si vengono a creare dei gruppi ossidrilici, carbossilici o radicali sulla superficie del film dopo reazione con le specie reattive prodotte dal plasma a partire da atomi di ossigeno. E' proprio grazie alla creazione di tali funzionalità reattive che si verrà a formare un legame stabile tra superficie polimerica e strato di silice depositato.

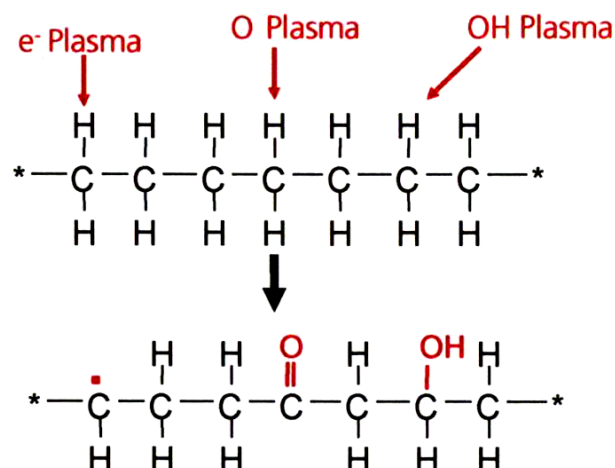


Figura 5.20 Processo di attivazione sulla superficie di film polimerici.

La deposizione dello strato idrofilico avviene, invece, qualora si invii nel reattore ossigeno (indispensabile per l'attivazione della superficie) ed altri gas le cui molecole sono scisse dal plasma nei componenti che poi creano il deposito; nel caso specifico si parte da molecole di esametildisilossano (HMDSO) e si deposita silice (SiO_x). [25] [26]

Bibliografia

- [1] B.W. Cherry, *"Polymer Surfaces"*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1981
- [2] AIMAT (a cura di): *"Materiali per l'ingegneria"*, McGraw-Hill, Milano, 1996
- [3] Tesi di dottorato Enrico Florian, *Surface treatments on PP and PET for the packaging industry and preparation of innovative PU membranes for nanofiltration*
- [4] J. Bradrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke: *"Polymer Handbook"*, Wiley Interscience, Hoboken NJ, USA, 1999
- [5] D.W. Van Krevelen: *"Properties of Polymers"*, Elsevier, Amsterdam 1990
- [6] Balkenende, Van de Boogard, Scholten, Willard, *Langmuir* 14 (1998) 5907-5912
- [7] S. Wu, *J. Polymer Sci., Part C* 34 (1971) 19-31
- [8] D. Markgraf, K. Naenburg, L. Pranevicius, D. Sates: *"Surface Treatments of Plastic : Technology & Applications"*, Technomic Pub. Company, Lancaster PA, USA, 1997
- [9] C. Chan: *"Polymer Surface Modification and Characterization"*, Hanser Publisher, Munchen, D, 1994
- [10] A.B. Strong: *"Plastics-Materials & Processing"*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (NJ, USA), 1996
- [11] G. Bonizzoni, E. Vassallo: *Vacuum* 64 (2002) 327-336
- [12] D. Zhang, S. Oh, Y. Hong, Y. Kang, *Synthesis and characterization of a new adhesion-activator for polymer surface*, *Inter. J. of Adhesion & Adhesives* 25 (2005) 371-378
- [13] J. Rasmussen, E. Stedronsky, G. Whitesides, *Introduction, modification and characterization of functional groups on the surface of low-density polyethylene film*, *J. of the American Chemical Society* 99 (1977) 4736-4745
- [14] *Enciclopedia Europea*, 8° vol., Aldo Garzanti, Milano, 1979
- [15] L. Olivieri, E. Ravelli: *"Elettrotecnica Industriale"*, Cedam, Padova, 1974
- [16] L. Bardos, H. Barankova, *Surface and Coatings Technology*, 133-1334 (2000) 522-527
- [17] H.K. Yasuda, Y.S. Yeh, S. Fusselman, *Pure Appl. Chem.* 63 (1990)
- [18] Strobel, C. Dunatov, J.M. Strobel, C.S. Lyons, S.T. Perron, M.C. Morgen, *J. Adhesion Sci. Technology* (1989)
- [19] U. Kogelschatz: *Plasma Phys. Control. Fusion*, 46 (2004)
- [20] Z. Hubicka, M. CADA, m. Sicha, A. Churipita, P. Pokorny, L. Soukup, L. Jastrabik, *Plasma Sources Sci. Technol.* 11 (2002) 195-202
- [21] Laboratori Fraunhofer di Potsdam; *Report on: Hydrophilic surface treatment of ETFE films and THV films*; luglio 2005

- [22] http://www.ifam.fraunhofer.de/2804/fachinfo/broschueren/Broschuere-2804-DE-Plasmatechnik_und_Oberflaechen-Plato.pdf
- [23] C. Jie-Rong, T. Wakida; *Studies on the surface free energy and surface structure of PTFE film treated with low temperature plasma*; Chinese State Education Comitee (1996) 1733-1739
- [24] R. R. Rye, A. J. Howard, A. J. Ricco; *Photolithographic metallization of fluorinated polymers*; Thin Films 262 (1995) 73-83
- [25] M. Machida, K. Norimoto, T. Watanabe, K. Hashimoto, A. Fujishima; *The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst*; Jornal of Materials Science 34 (1999) 2569-2574
- [26] U. Konig, M. Nitschke, M. Pilz, F. Simon, C. Arnhold, C. Werner; *Stability and ageing of plasma trated poly(tetrafluoethylene) surfaces*; Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 25 (2002) 313-324

Tecniche di Produzione

Le tecnologie utilizzate, durante il lavoro di dottorato, sono state la miscelazione mediante plastografo Brabender, l'estrusione (effettuata grazie all'estrusore *bi-vite della Collin*), e l'estrusione in bolla, conosciuta anche come *Film Blowing*.

6.1 Miscelazione mediante Plastografo Brabender

Il plastografo Brabender (Figura 6.1) è un reometro di coppia, per scopi applicativi, di simulazione o ricerche di laboratorio. Con tale strumento si ottengono indicazioni sui tempi di lavorazione e sugli sforzi sopportabili dal materiale senza degradarlo. Consente inoltre di miscelare energicamente piccole quantità in una fase di messa a punto del materiale senza ricorrere a macchinari di dimensioni maggiori come gli estrusori. Lavorando con quantità di materiale di circa 50 grammi è l'unità ideale per i test atti alla misurazione delle proprietà reologiche e alla raccolta di dati da utilizzare successivamente in macchinari più complessi.

Il plastografo utilizzato in questo lavoro dispone di un motore da 3 kW, un misuratore di coppia, fino a 150 Nm, e un modulatore di velocità per variare i giri del rotore fra 1 e 150 rpm. La temperatura del fuso è controllabile e monitorata da una termocoppia situata all'interno della camera di mescolamento. I materiali di partenza vengono immessi attraverso una tramoggia nella camera, dove vengono riscaldati e subiscono l'applicazione di sforzi di taglio tra due viti controrotanti, rotanti a velocità diverse.

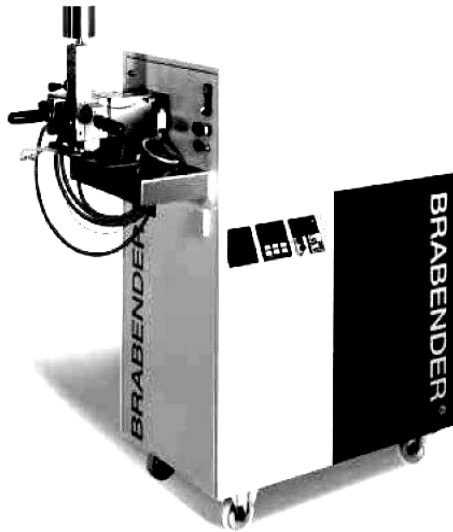


Figura 6.1 Plastografo Brabender.

Tramite l'interfaccia collegabile ad un personal computer è possibile ottenere grafici in cui l'asse delle ascisse rappresenta il tempo di lavorazione e l'asse delle ordinate la coppia misurata dal rotore del plastografo e la temperatura del lavorato. Un esempio nel caso di melt blending di un nanocomposito polimerico a carica lamellare è dato in figura 6.2.

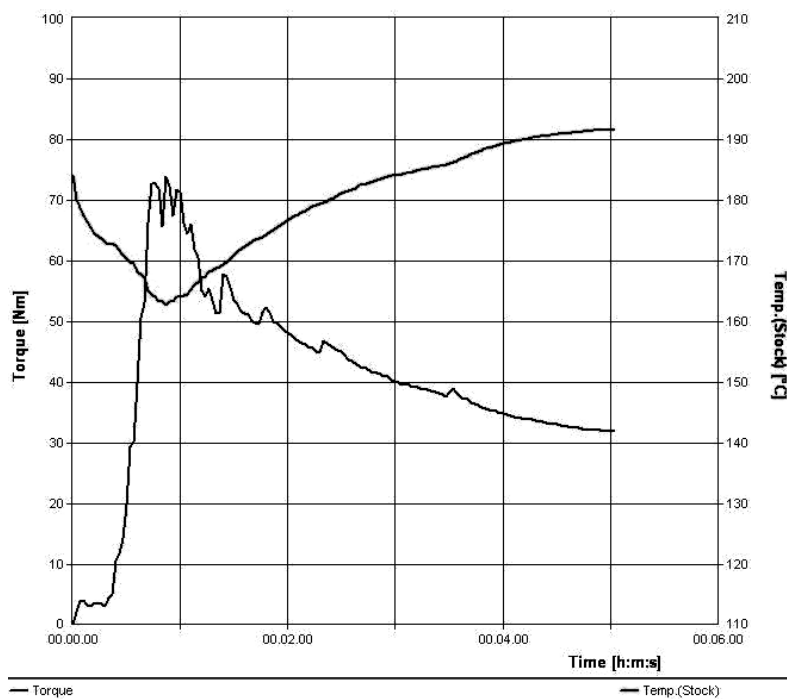


Figura 6.2 Rappresentazione di un processo di mescolamento in Brabender.

L'andamento del grafico può essere analizzato dividendo lo stesso in due parti:

- in un primo tempo vengono rilevati valori molto alti del momento torcente, dovuti agli sforzi di taglio applicati al materiale a temperatura relativamente bassa; in questa fase si ha la più alta trasmissione di questi sforzi all'interno della matrice, e quindi l'eventuale delaminazione della carica;
- successivamente, a causa dell'attrito di mescolamento, si nota un aumento della temperatura, che porta ad un calo della viscosità del materiale e quindi del momento torcente; in questa fase si avrà una minore trasmissione degli sforzi di taglio, ma la minore viscosità della matrice permette una più facile dispersione delle lamelle separate precedentemente. [1]

6.2 L'estrusore Bivite

L'estrusione è un processo di produzione industriale del tipo a deformazione plastica che consente di produrre pezzi a sezione cilindrica. Uno schema rappresentativo è mostrato in figura 6.3.

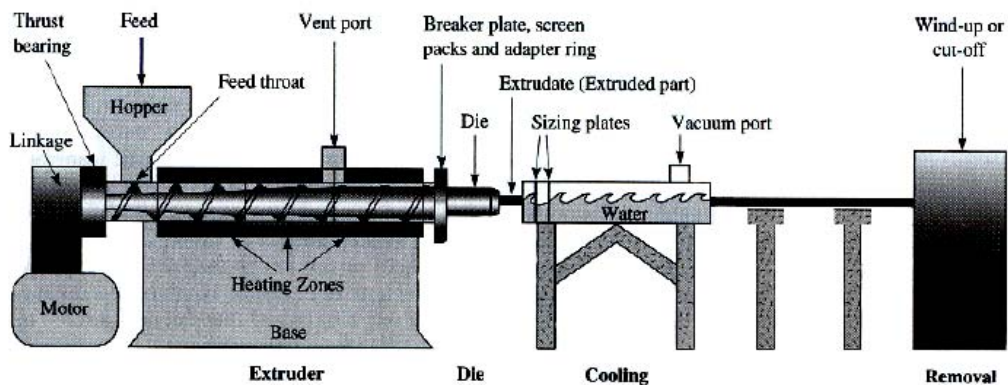


Figura 6.3 Schema di una tipica linea di estrusione.

Un polimero, sottoforma di granuli (*pellets*), viene inserito all'interno di una camera cilindrica riscaldata contenente una o due viti coassiali in rotazione. Al termine del sistema cilindro-vite il polimero, opportunamente miscelato con gli additivi desiderati, fuoriesce, grazie alla spinta delle viti, attraverso una piastra (*filiera*) dotata di uno o più fori che impartisce al profilato polimerico una opportuna geometria trasversale. L'estrusore impiegato per la sintesi dei nanocompositi è dotato di un unico ugello di uscita del polimero, permettendo così di ottenere come prodotto estruso il cosiddetto *spaghetto*. Successivamente, quest'ultimo viene raffreddato

per immersione in un bagno d' acqua, asciugato sotto l'azione di ventilatori o di aria compressa e raffreddato ulteriormente in aria lungo il percorso che lo porta alla taglierina con la quale viene stoccato sottoforma di granuli o pellets.

Un sistema generale di estrusione può essere suddiviso in tre sistemi:

- *Sistema di alimentazione:* per alimentare il polimero all'interno dell'estrusore è in genere sufficiente una tramoggia gravimetrica; nel caso si debbano dosare polveri sottili è più indicato l'uso di coclee. Se si richiede la miscelazione, sono previsti, come nella compoundazione di cariche in polvere e polimero, sistemi di dosatori ponderali e/o volumetrici controllabili via calcolatore al fine di garantire una precisione maggiore delle quantità di materiale inserite. In tal modo è possibile gestire la portata, che in termini di riempimento della vite, condiziona l'azione meccanica della vite sul materiale.
- *Sistema estrusore:* è il complesso vite-cilindro all'interno del quale il polimero viene fuso e trasportato. Un sistema di resistenze garantisce il riscaldamento controllato dei diversi settori in cui questa zona è suddivisa: il loro numero può variare da poche unità a dieci o più (l'estrusore impiegato per il lavoro in oggetto è dotato di cinque settori). Il riscaldamento, controllabile via software, garantisce la rampa di temperature più adatta alla corretta fusione del polimero e alla modulazione della sua viscosità. Inoltre, il profilo di temperatura deve presentare un andamento tale da rendere ottimale la lavorazione lungo le tre fasi: alimentazione (feed section), compressione (compression section), laminazione (metering section).
- *Filiera:* rappresenta la parte terminale dell'estrusore; attraverso di essa il materiale fluisce allo stato fuso verso l'esterno attraverso una serie di fori che danno la forma alla massa fusa. Da qui in avanti il materiale viene raffreddato in modo tale da consolidare la massa polimerica in una forma precisa.

Elemento fondamentale del sistema di estrusione è la *vite*, che assolve contemporaneamente a più funzioni:

- trasporta la resina lungo l'estrusore;
- trasmette energia meccanica al materiale come contributo allo sviluppo del processo di fusione;
- miscela i componenti del materiale;
- sviluppa una pressione tale da permettere l'uscita della resina dalla filiera.

Al fine di ottimizzare tali funzioni, è di fondamentale importanza la geometria del suo profilo, che può essere suddivisa in tre zone, come riportato in figura 6.4.

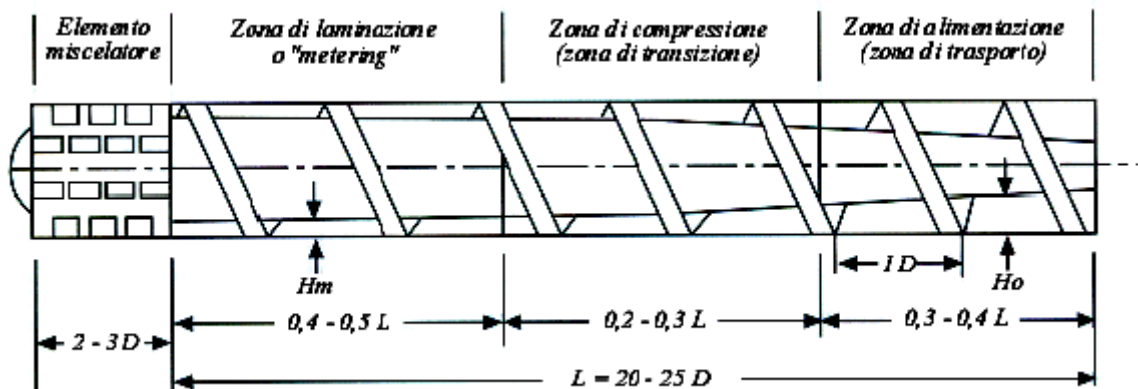


Figura 6.4 Zone funzionali in cui può essere suddivisa una vite.

Nella *zona di alimentazione* il polimero è ancora allo stato solido e viene semplicemente trasportato verso la successiva *zona di compressione* o *fusione*: in questo settore grazie alla sinergia delle resistenze elettriche e degli sforzi meccanici sviluppati sul polimero dal moto della vite, il materiale plastico giunge gradualmente a fusione. A fusione completata, il polimero viene trasportato e lavorato attraverso la *zona di laminazione* o di *trasporto fluido*, che consente un'intima miscelazione ed omogeneizzazione del polimero.

Al fine di conseguire esiti efficaci nella produzione dei materiali nanocompositi a matrice polimerica è necessario modulare opportunamente la vite in base al polimero lavorato, introducendo sezioni diverse, più o meno aggressive nella trasmissione delle sollecitazioni del materiale, che permettano di regolarne la miscelazione. Una geometria della vite, che consente un'elevata miscelazione e la trasmissione di elevati sforzi di taglio, è quella *sinistrorsa*: il polimero fuso tende ad essere rimandato a monte del settore considerato (controcorrente), mentre il suo flusso netto verso la filiera avviene attraverso la luce fra cilindro e filetto della vite. ^[1]

Esistono diverse tipologie di estrusori (fig. 6.5), ognuna delle quali si differenzia per numero delle viti, senso di rotazione e geometria della viti.

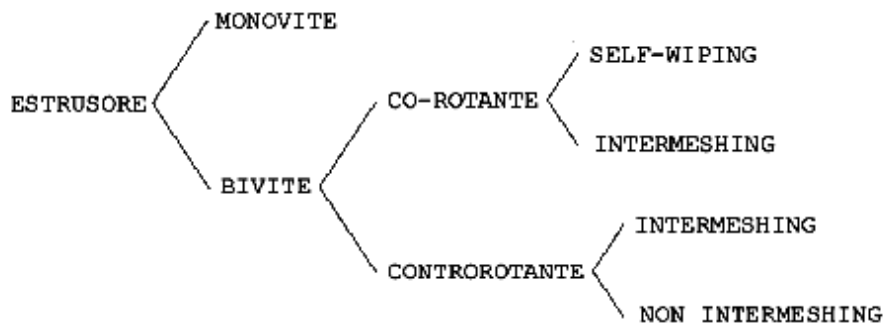


Figura 6.5 Tipologie di estrusori.

Le viti si differenziano le une dalle altre in base alla geometria del loro profilo sia trasversale che longitudinale; i parametri geometrici caratterizzanti una vite sono rappresentati graficamente nella figura 6.6.

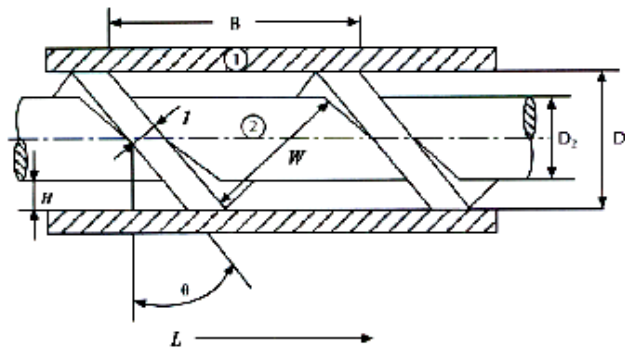


Figura 6.6 Parametri geometrici caratteristici di una vite.

In figura 6.6 il sistema cilindro-vite è caratterizzato dai seguenti parametri: B , passo della vite; W , distanza fra le ali della filettatura; L , lunghezza totale dell'estrusore; H , luce fra cilindro e vite (profondità del canale); θ , angolo di inclinazione fra cilindro e filettatura; D_1 , diametro della vite (tip to tip) e D_2 , diametro d'origine.

Un parametro assai importante che caratterizza la vite di un estrusore è il *numero di diametri* (L/D), ovvero il rapporto fra la lunghezza totale della vite (L) e il suo diametro esterno (D_1): questo parametro è una misura indicativa della capacità di lavorare e miscelare il materiale. Inoltre, fornisce anche informazioni sull'energia necessaria per la rotazione della vite (amperaggio): alti valori del rapporto indicano normalmente buone caratteristiche di miscelazione e buone capacità di fusione, spesso però associate ad alti valori di energia assorbita dalla macchina.

Un altro rilevante parametro, in un sistema estrusore, è il *rapporto di compressione* H_0 / H_m fra la profondità del canale nella zona iniziale di alimentazione e quella nella zona finale di

laminazione o trasporto fluido. Tale rapporto tiene conto della portata volumetrica del materiale, che diminuisce quando la polvere o i granuli si compattano nella zona del fuso, eliminando l'aria contenuta tra i granuli: aria e umidità tornano indietro in controcorrente attraversando il materiale alimentato, oppure vengono allontanate per mezzo di un caminetto che attraversa lo spessore del cilindro nella zona di compressione, precedente la zona finale di laminazione.

6.2.1 L'estrusore Bivite Co-Rotante Intermeshing

Per poter effettuare le sintesi di nanocompositi polimerici, obiettivo della tesi, il tipo di estrusore più adatto è il *bi-vite co-rotante intermeshing*, il più impiegato industrialmente fra gli estrusori bi-vite, insieme al *contro-rotante intermeshing*.

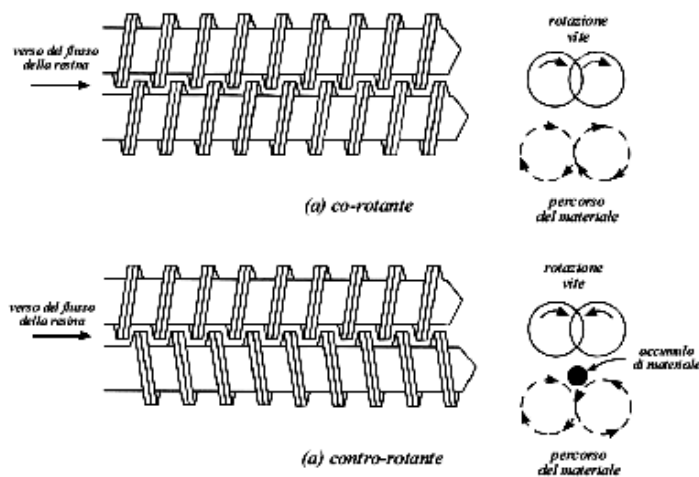


Figura 6.7 Estrusore bi-vite: co-rotante (a) e contro-rotante (b).

In sistemi a vite co-rotante (figura 6.7 a) il materiale sviluppa un percorso a otto attorno alle viti stesse permettendo un elevato e continuo contatto con le pareti del cilindro e rendendo efficiente il riscaldamento per via termica. Invece, in sistemi a vite contro-rotante (figura 6.7b) il materiale tende ad accumularsi nelle due zone di contatto, sopra e sotto, tra le viti stesse. Tali ammassi vengono fatti avanzare lungo la vite per mezzo dell'azione delle ali di filettatura. Nella parte fra le due viti si ottengono valori di sforzo meccanico, agenti sul materiale, molto elevati, ma che non interessano tutto il materiale accumulatosi. L'effetto di sforzo di taglio complessivo è, pertanto, inferiore sia agli estrusori bivite co-rotanti sia ai monovite: la maggior parte del materiale non subisce nessuna azione meccanica e viene solo trasportata alla fine dell'estrusore. Tale sistema ha però il vantaggio, rispetto ad un co-rotante, di sviluppare un più

efficiente pompaggio e quindi più alti volumi di materiale finale, indispensabile per alcune applicazioni in cui l'aspetto di buona miscelazione è secondario.

Un'ulteriore differenza fra estrusore bi-vite co-rotante e contro-rotante risiede nel *tempo di residenza* del polimero all'interno del sistema: il co-rotante è caratterizzato da una certa distribuzione di tale tempo, con code più lunghe ed altre più corte. In tal modo è possibile raggiungere un'ottima miscelazione (caratteristica adatta alla produzione di nanocompositi), ma se il polimero è termolabile si assiste ad una sua degradazione, facilitata anche dalla presenza di elevati sforzi di taglio. Per questo motivo, ad esempio il polivinilcloro (PVC), polimero termolabile per eccellenza, può essere lavorato solo ed esclusivamente con estrusori bi-vite contro-rotanti, che sono caratterizzati da tempi di residenza piuttosto bassi.

Da quanto detto si può capire che l'estrusore bi-vite co-rotante intermeshing sia il più idoneo alla sintesi di EVA e Mater-Bi® nanocompositi: permette il raggiungimento di elevati sforzi di taglio per cercare così di ottenere un'efficiente miscelazione, entrambi necessari per un'esfoliazione delle nanocariche e per una loro uniforme dispersione. [2]

6.3 L'estrusione in Bolla: Film Blowing

Introduzione

Tra tutte le plastiche, il polietilene (PE) è uno dei materiali più vecchi e importanti in quantità. Già nel 1993, la produzione di PE nell'Europa dell'ovest è stata stimata approssimativamente a $8.8 \cdot 10^6$ tonnellate, suddivise in: $4.4 \cdot 10^6$ tonnellate nel polietilene a bassa densità (LDPE), $1.2 \cdot 10^6$ tonnellate di polietilene lineare a bassa densità (LLDPE) e $3.2 \cdot 10^6$ tonnellate di polietilene ad alta densità (HDPE). Nel 1993, il 74% di LDPE e LLDPE è stato utilizzato per la produzione di film. Sebbene una piccola quantitativo di film venga prodotto attraverso l'estrusione a testa piana (film casting), il processo che viene più profondamente ed efficacemente utilizzato è il processo tubolare *film blowing*.

I principali vantaggi che si ottengono con tale processo di filmatura sono:

- processo continuo e produzione di un film tubolare in una singola operazione,
- regolazione della circonferenza e dello spessore del film tramite il controllo del volume d'aria insufflata nella bolla, dei parametri del processo di estrusione e della velocità di tiraggio del film lungo il processo,
- eliminazione di effetti come la disposizione del bordo della bolla e la temperatura non uniforme che possono, invece, risultare con il processo film casting,

- La capacità di un'orientazione bi-assiale, che permette l'uniformità ed il miglioramento delle proprietà meccaniche.

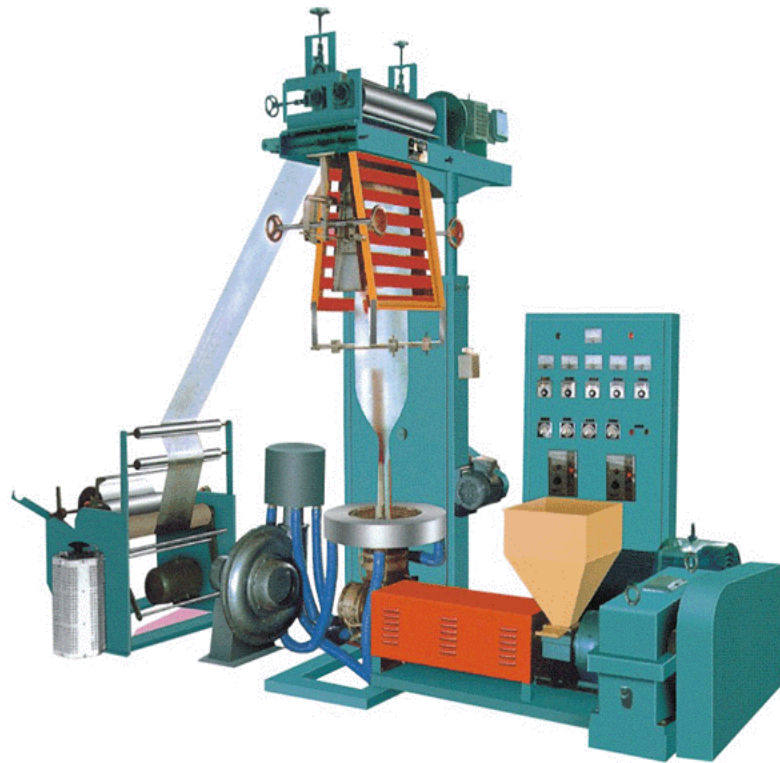


Figura 6.8 Il processo di Film Blowing.

6.3.1 Descrizione del Processo

Il processo di *Film Blowing* (filmatura in bolla), rappresentato in figura 6.9, è un importante processo industriale che viene utilizzato per la produzione di sottili film polimerici orientati *bi-assialmente*.

Il polimero viene trasportato e fuso in un estrusore. Da qui, con una velocità costante di flusso della massa, viene forzato ad entrare all'interno di una trafilatura di forma anulare per formare un "tubo" continuo; una pressione interna e un tiraggio assiale concorrono, invece, all'estensione bi-assiale del film.

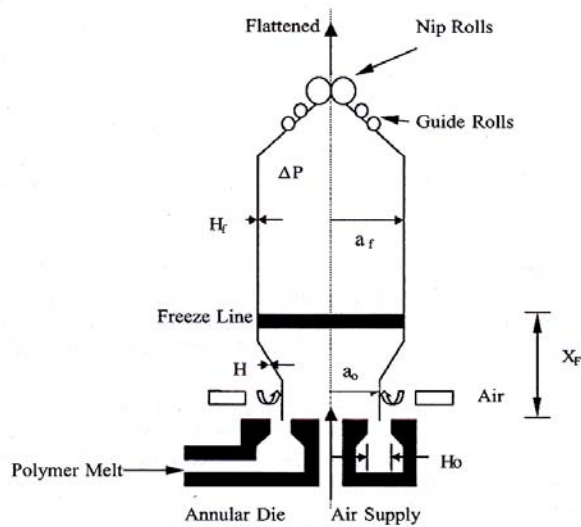


Figura 6.9 Schema del processo film blowing.

Lasciando lo stampo anulare, si ha la formazione di un tubo polimerico, mentre il fuso che fluisce è raffreddato dal soffiaggio d'aria lungo il film. Durante il periodo in cui il polimero è allo stato fluido, esso sarà stirato in due direzioni. Inizialmente, il tubo polimerico creato viene gonfiato da una pressione interna, dovuta all'insufflaggio d'aria proveniente da un orifizio nello stampo anulare, leggermente superiore alla pressione atmosferica. Si crea così una "bolla". È da sottolineare che l'aria non può sfuggire dalla bolla, poiché questa viene pinzata da una calandra (*nip rolls*) situata superiormente. In tal modo il film viene così stirato nella *direzione circonferenziale o trasversale*. Al termine del processo di estrusione, l'avvolgimento del film causa l'allungamento nella direzione longitudinale e producendo lo stiro o *draw down*. L'altezza a cui inizia la solidificazione del film viene definita linea di gelo o *freeze-line* ^[1], ove $T_f = T_m$. In molti processi la deformazione della bolla che avviene al di là della freeze-line è trascurabile. ^[2] ^[3]

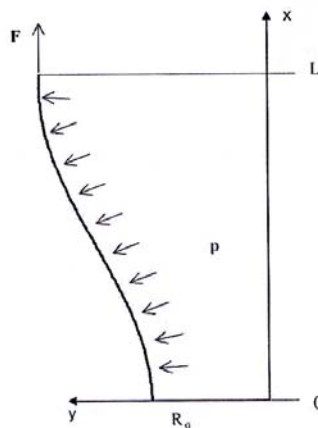


Figura 6.10 Membrana dopo la deformazione: creazione della bolla.

Le dimensioni finali del film sono determinate da:

- il rapporto di gonfiaggio o *blow up ratio* (BUR) definito come il rapporto tra il raggio della bolla alla linea di raffreddamento ed il raggio dello stampo (R_f / R_0) è determinato dal livello di pressione all'interno della bolla, che comporta lo stiramento circonferenziale (tangenziale);
- lo stiro o *draw down ratio* (DR) ossia il rapporto tra la velocità ai nip rolls e la velocità del polimero fuso uscente dallo stampo. La velocità di tiraggio dei nip rolls comporta lo stiramento nella direzione longitudinale.

Il film solidificato viene tirato verso l'alto e appianato in un foglio a doppio strato dai nip rolls che chiudono la bolla e costituiscono un sigillo ermetico, nella parte finale.

Gli spessori del film prodotto vanno da 15 a 500 μm e la velocità di produzione è molto elevata. [3]

I più comuni film plastici prodotti da questo processo sono l'LDPE ramificato, il polietilene lineare a bassa densità (LLDPE) e i film di HDPE lineare. Inoltre, è possibile produrre film multistrato utilizzando in concomitanza più di un'estrusione.

Le proprietà del film così creato sono controllate dall'orientazione molecolare e dagli stress indotti dalla cristallizzazione.

Un requisito importante è la stabilità della bolla in modo da consentire continue operazioni di processo e la produzione di un film per lo meno accettabile. In generale è possibile definire tre forme di instabilità o la combinazione di queste:

- variazione periodica asimmetrica del diametro della bolla, conosciuto come *bubble instability* (BI),
- movimento elicoidale della bolla (HI),
- variazione nella posizione dell'altezza della linea di raffreddamento (FLHI).

Sweeney [4] propose il concetto di range di diametro (D_r) per poter misurare il *grado della helical instability* (DHI).

Il diametro medio, \bar{D} , e il DHI sono il risultato delle seguenti equazioni:

$$\bar{D} = \bar{P}_l - \bar{P}_r, \quad (1)$$

$$D = P_{l,\max} - P_{r,\min}, \quad (2)$$

$$D_{\min} = P_{l,\min} - P_{r,\max}, \quad (3)$$

$$D_r = D_{\max} - D_{\min}, \quad (4)$$

$$DHI = \frac{D_r}{D} \times 100, \quad (5)$$

ove \bar{D} è il diametro medio della bolla e \bar{P} la distanza media della bolla da un linea di riferimento come mostrato in figura 6.11.

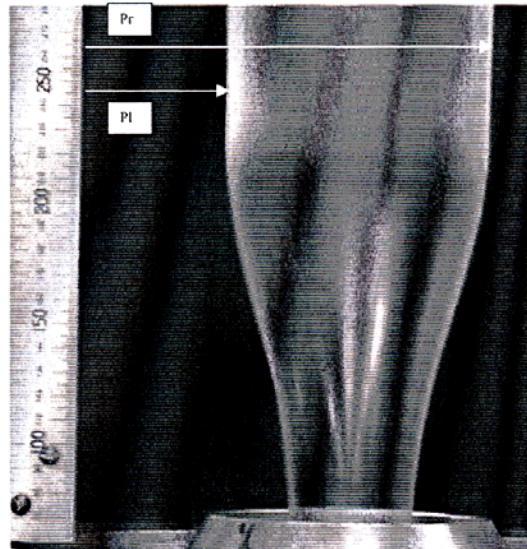


Figura 6.11 Forma tipica di una bolla.

Osservando l'immagine, la sottoscrizione r denota la distanza, dalla linea di riferimento, del bordo destro della bolla e l quella del bordo sinistro.

La bolla viene definita stabile se DHI è inferiore al 20%, parzialmente stabile se è tra 20-40% e instabile se è maggiore di 40%.

Le proprietà del film prodotto dipendono dal polimero usato e dalle condizioni di processo. Una rappresentazione schematica è riportata in figura 6.12.

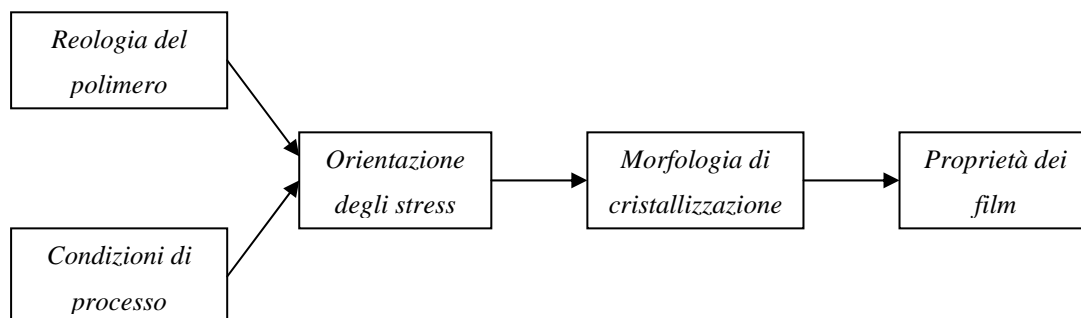


Figura 6.12 Dal polimero al prodotto: una rappresentazione schematica.

È in genere risaputo che le proprietà risultanti sono influenzate in modo preponderante dalla morfologia, in stretta connessione alla cristallizzazione indotta, in cui l'orientazione viene aumentata nella regione di formazione della bolla. Dato che il fuso polimerico esibisce un

comportamento viscoelastico non lineare, l'accrescimento di tale orientazione è una funzione complessa dei parametri di processo e del materiale usato.

A tal proposito, vengono di seguito brevemente riportate le equazioni governanti il processo blown film, il comportamento reologico e l'influenza degli stress, la morfologia del film e le proprietà meccaniche ed ottiche, mettendo tal volta in confronto LDPE, HDPE ed LLDPE per facilitarne la discussione. [5]

6.3.2 Equazioni Governanti il Processo Film Blowing

Pearson e Petrie [4] furono i primi a sviluppare in dettaglio le equazioni cinematiche e dinamiche descriventi il flusso del fluido nel Film Blowing, basate sulla teoria del *thin shell* dove lo spessore della bolla è molto piccolo rispetto al diametro.

Per uno stato continuo stazionario di un fluido incomprimibile, la legge di conservazione della massa in qualunque punto lungo la bolla fornisce la relazione per una produttività volumetrica:

$$Q=2\pi aHv_s=\text{costante} \quad (6)$$

dove v_s è la velocità meridionale, Q la velocità totale di flusso volumetrico attraverso lo stampo, a il raggio locale della bolla e H lo spessore locale del film.

Dato che il problema è asimmetrico, v_t (velocità nella direzione trasversale) è zero, mentre v_n (velocità nella direzione normale) non è esattamente nulla dato il cambiamento dello spessore del film, ma è trascurabile.

La derivata dell'equazione (6) rispetto a , s , distanza lungo il film, produce una relazione della velocità di deformazione nel Film Blowing:

$$\frac{dv_s}{ds} = -\frac{1}{H}v_s \frac{dH}{ds} - \frac{1}{a}v_s \frac{da}{ds} \quad (7)$$

Più precisamente il termine a sinistra dell'uguale rappresenta la velocità di stiramento in tutta la lunghezza del film, mentre nella parte destra dell'uguaglianza i due termini (entrambi negativi) sono rispettivamente le velocità di stiramento nelle direzioni dello spessore (n) e tangenziale (t). La velocità di allungamento in ogni direzione è una funzione di quantità misurabili.

Il bilancio di equilibrio della forza nella direzione normale produce:

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{\sigma_s}{\rho_s} + \frac{\sigma_t}{\rho_t}, \quad (8)$$

in cui :

- σ_s e σ_t sono gli stress estensionali rispettivamente nel direzione meridionale, s , e trasversale t .
- ΔP è la differenza tra la pressione interna e la pressione esterna (atmosferica),
- ρ_s e ρ_t indicano i principali raggi di curvatura nelle due direzioni definiti da semplici geometrie differenziali:

$$\rho_s = -\frac{[1 + (da/dz)^2]^{3/2}}{d^2a/dz^2} \quad (9)$$

$$\rho_t = a \left[1 + \left(\frac{da}{dz} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (10)$$

Un bilancio della forza nella direzione dell'asse di simmetria z porta alla seguente relazione:

$$F_z = \Delta P \pi a^2 + 2\pi a H \sigma_s \cos \theta \quad (11)$$

in cui F è la tensione applicata a $z = X_F$, e

$$\cos \theta = \left[1 + \left(\frac{da}{dz} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (12)$$

Nell'analisi di Pearson e Petrie sono trascurati gli effetti dell'inerzia, della gravità, della tensione superficiale e dell'aria di trascinamento. Tali assunzioni sono dovute alla reale sottile membrana della bolla del film e alle forze viscosi dominanti il processo per la fusione del polimero.

Tuttavia, le predizioni del modello basato sulla formulazione di Pearson e Petrie comportano rilevanti problematiche. Una di queste è che aumentando la pressione di gonfiatura della bolla, si verifica una diminuzione del raggio della bolla (mantenendo costanti la freeze-line e la forza di tiro dei rulli). Ciò si è visto in accordo con i dati sperimentali (di LDPE, LLDPE e

HDPE) per un alto rapporto di blow-up (BUR), $BUR > 1$, mentre se $BUR < 1$ è stato osservato l'effetto opposto. [4]

6.3.3 Il Comportamento Reologico e l'Influenza degli Stress

Nei processi polimerici, il comportamento reologico del fuso polimerico gioca un ruolo molto importante. La storia termica e di deformazione che un polimero ha subito durante il processo di estrusione possono interessare la microstruttura del film e, pertanto, anche le proprietà finali. La processabilità di un polimero è principalmente determinata dal suo comportamento reologico. Infatti, Minoshima e White [5] scoprono che le lunghe catene delle ramificazioni concorrono ad aumentare gli stress normali di taglio e ad intensificare sostanzialmente la velocità di allungamento uniassiale. Tale comportamento produce una bolla stabile durante il processo.

Anche gli stress nel film sono importanti. Essi differiscono nelle due direzioni: longitudinale e trasversale e sono in particolar modo rilevanti quelli alla freeze-line in quanto influenzano notevolmente le proprietà finali del film prodotto. Si è visto che per poter stimare l'influenza degli stress, definiti come funzioni della distanza dallo stampo, del raggio, della velocità di tiro e della temperatura, vengono misurate anche la pressione interna alla bolla e la forza di tiro.

6.3.4 La Morfologia del Film

Per cercare di predire le proprietà del film, è importante comprendere al pieno l'impatto delle condizioni di processo sulla struttura risultante del film prodotto.

Dato che l'orientazione (dei segmenti) delle macromolecole nello scorrimento del fuso è data da un grande numero di nuclei, la velocità di cristallizzazione aumenta notevolmente e può perfino aumentare la temperatura della cristallizzazione stessa. A parte tali fenomeni, la microstruttura può essere influenzata dall'orientazione indotta dalla cristallizzazione e di conseguenza vengono influenzate del proprietà del prodotto finale.

Si è appreso che l'orientazione dovuta alla cristallizzazione gioca un ruolo molto importante nel processo di Film Blowing, dato che l'effetto del sottoraffreddamento del fuso sembra essere controbilanciato da un incremento della cristallizzazione dovuto all'orientazione delle macromolecole nella regione di formazione della bolla. Pertanto, la temperatura di cristallizzazione nel film è approssimativamente uguale alla temperatura di cristallizzazione che può essere ottenuta dall'analisi DSC effettuando il raffreddamento, ad esempio, alla

velocità di $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Se in aggiunta si vanno a confrontare campioni di LDPE, LLDPE e HDPE si possono osservare notevoli differenze morfologiche, data la diversa microstruttura. [5]

È stato investigato lo sviluppo dell'orientazione macromolecolare e la microstruttura in blown films tubolari per polimeri semi-cristallini come l'HDPE. È stato appurato che la non elevata orientazione delle macromolecole nel fuso polimerico aumenta nella regione in cui viene formata la bolla, ma viene in particolar modo aumentata da un incremento della velocità di cristallizzazione e dal controllo della direzione di crescita dei cristalli. Dall'analisi XRD si sono potuti distinguere due stadi di cristallizzazione. Nel primo, cristalli a forma di lamelle, aventi l'orientazione dell'asse c (fig. 6.13) lungo la direzione degli stress principali, crescono in una direzione perpendicolare agli stress lungo l'asse b indicando una struttura a spiedino. Nel secondo stadio, le lamelle crescono attorcigliandosi attorno all'asse b ove la dimensione dei cristalli è piccola dato l'elevato numero di nuclei. Di conseguenza il numero di spirali è molto piccolo. Si è concluso che le superfici del blown films di PE sono composte da sottili lamelle che si accumulano le une sopra le altre con le loro normali allineate alla direzione di estrusione (fig. 6.14). La distribuzione di tali pacchetti di lamelle accumulate tra loro dipende dalla direzione degli stress principali. La morfologia ottenuta per l'LDPE e l'LLDPE si è visto essere in stretta connessione con i parametri di processo, come il BUR e il DR, e l'entità e la direzione degli stress.

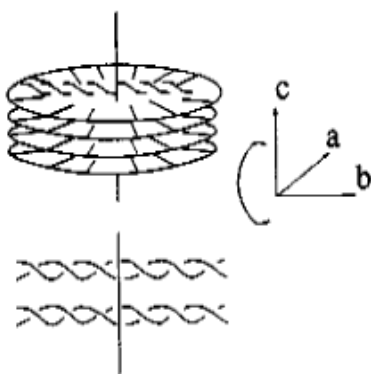


Figura 6.13 Modello della cristallizzazione.

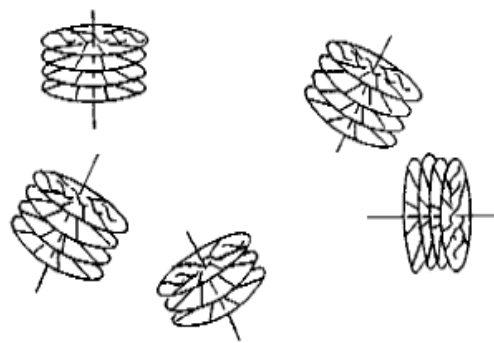


Figura 6.14 Modello per la morfologia cristallina.

6.3.5 Le Proprietà Meccaniche ed Ottiche

Le proprietà meccaniche sono influenzate dagli stress alla freeze-line, in quanto questi sono in stretta correlazione con l'aspetto morfologico e quindi con la cristallizzazione.

Le varie proprietà meccaniche (modulo elastico longitudinale e trasversale, la resistenza a trazione, il comportamento a snervamento e a rottura) sono in stretto collegamento con il draw

ratio (DR) e con gli stress all'altezza della freeze-line, indipendentemente dal tipo di LDPE, dalla geometria dello stampo, dallo spessore del film e dalle condizioni di processo applicate. Per quanto concerne i *moduli* si è visto che per blown films di LDPE, quelli in direzione trasversale eccedono quelli in direzione longitudinale. In generale si è visto che per tale materiale l'aumento di DR comporta un incremento del modulo di Young.

Inoltre, si è constatato che aumentando sempre il DR si verifica, in direzione longitudinale, un incremento della sollecitazione a rottura, mentre diminuisce l'allungamento a rottura; nella direzione trasversale invece si riscontra un calo sia nel valore di sollecitazione che allungamento a rottura. [5]

Per le *proprietà ottiche*, si deve sottolineare che la qualità superficiale è influenzata dalla notevole estensione dei difetti. Tali difetti derivano dal processo di estrusione, in particolare dal flusso polimerico all'interno e al termine dello stampo che può portare a superfici irregolari sul film prodotto. Ciò implica che producendo blown films tramite un fuso polimerico esibente un elevato comportamento elastico, dovuto all'ampia distribuzione media molecolare e specialmente alla presenza dell'elevato peso molecolare o delle catene di ramificazione, risultano moderate performances ottiche. Queste sono in stretta relazione con l'entità del DR e sembra che dipendano molto più dal flusso all'interno dello stampo rispetto alla regione di formazione della bolla.

6.3.6 Il Materiale usato nel Film Blowing

Il polietilene è un polimero termoplastico relativamente poco recente, caratterizzato da molteplici gradi differenti tra loro e che possono essere controllati da:

- variazione nel grado della ramificazione corta della catena polimerica,
- variazione nel grado della ramificazione lunga della catena polimerica,
- variazione nel peso molecolare medio,
- variazione nella distribuzione molecolare media,
- la presenza di una piccola quantità di residui co-monomeri,
- la presenza di additivi o residui di polimerizzazione.

Ad esempio, l'LDPE, dato le sue corte catene di ramificazione, ha una cristallizzazione approssimativamente limitata al 40%. Di conseguenza la sua densità è tra 910 Kg/m³ e 935 Kg/m³. Invece, l'assenza di ramificazioni nell'HDPE è responsabile di una più elevata cristallizzazione che raggiunge circa il 70%. La sua densità è tra 940 Kg/m³ e 970 Kg/m³. Il LLDPE è polimero lineare con corte e regolari catene e con limitata cristallizzazione: dato

l'utilizzo di piccole quantità di co-monomeri C₄ e C₈, la sua densità va da tra 915 Kg/m³ e 940 Kg/m³.

Tutti questi tre materiali hanno un differente comportamento reologico in quanto i primi due hanno un melt flow index di 1 circa, mentre per l'LLDPE è di 8, comportando in aggiunta diverse performances nel film prodotto.

6.3.7 Applicazioni

Le tipiche applicazioni possibili includono il packaging industriale (ad esempio film per sacchi o container), il packaging del consumo (es. sacchetti per il congelatore, film usati per il trasporto, film per avvolgere i cibi, film per sacchetti), film accoppiati (es. accoppiati con l'alluminio o la carta come quelli per il latte o il caffè), film di barriera (film fatti di materiali naturali come le poliammide e l'EVOH usati per avere un effetto barriera all'ossigeno nel packaging alimentare (es. per la conservazione della carne o del formaggio)), film per prodotti medicinali e nel campo dell'agricoltura (es. film per le serre).

Bibliografia

- [1] A. Brent Strong, *Plastic: materials and processing*, Birmingham University, Pretice-Hall 1996
- [2] Martin Zatloukal, Jiří Vlček, *Modelling of blowing process by using variational principles*, Elsevier 2004
- [3] V. J. Ervin, J. J. Shepherd, *Numerical approximation of the Newtonian Film Blowing problem*, Elsevier 2005
- [4] S. Muke, H. Connel, I. Sbarski, S.N. Bhattacharya, *Numerical modelling and experimental verification of blowing film processing*, Elsevier 2003
- [5] Paul Prudent Tas, *Film Blowing: from Polymer to Product*, Eindhoven University of Technology, 1994

Tecniche di Caratterizzazione

La struttura, la morfologia, la geometria dei materiali nanocompositi, così come le proprietà meccaniche e di superficie, si possono investigare con tecniche e strumenti convenzionali. Le tecniche di caratterizzazione si suddividono principalmente in termiche, chimiche o composizionali, meccaniche, morfologiche e di superficie.

7.1 Caratterizzazione Termica

Al fine di ottenere una caratterizzazione del comportamento termico dei materiali si possono effettuare diverse prove con lo scopo di valutare:

- l'entità e la velocità di variazione del peso in funzione della temperatura o del tempo in atmosfera controllata, variazione a seguito di decomposizione, evaporazione, ossidazione o deidratazione (analisi TGA);
- le temperature di transizione vetrosa, di fusione e di cristallizzazione (analisi DSC).

7.1.1 Analisi Termogravimetriche (TGA)

Le prove termogravimetriche possono essere realizzate in due modi: termogravimetria isoterma e termogravimetria in scansione. Il primo metodo consiste nel registrare la variazione in peso come funzione del tempo mantenendo costante la temperatura. Questa prova permette di verificare la stabilità termica del campione, la velocità di decomposizione, l'effetto di differenti gas sulla decomposizione stessa e le possibili reazioni di assorbimento o deassorbimento. Per il secondo metodo si registra, invece, la variazione di peso di un campione in funzione della temperatura che varia linearmente una volta fissata la velocità di riscaldamento. Si ottiene, in questo modo, un *termogramma* o *curva di decomposizione termica* che fornisce l'andamento del peso del campione all'aumentare della temperatura. Le

apparecchiature più moderne permettono di essere utilizzate in un ampio campo di velocità di riscaldamento così da consentire, per esempio, di essiccare il campione prima di effettuare la prova.

Dai risultati di una termogravimetria in scansione è facile ottenere l'informazione differenziale riferita alla funzione di perdita in peso con la temperatura o il tempo. Uno dei principali vantaggi rispetto alle prove isoterme, è la possibilità di caratterizzare il comportamento del campione su un ampio campo di temperature e velocità di riscaldamento. In generale, le temperature impiegate possono variare dai 25 ai 1000°C e le velocità da 1 a 500°C/min.

Lo strumento impiegato nell'analisi è una termobilancia, di cui si riporta lo schema nella figura 7.1.

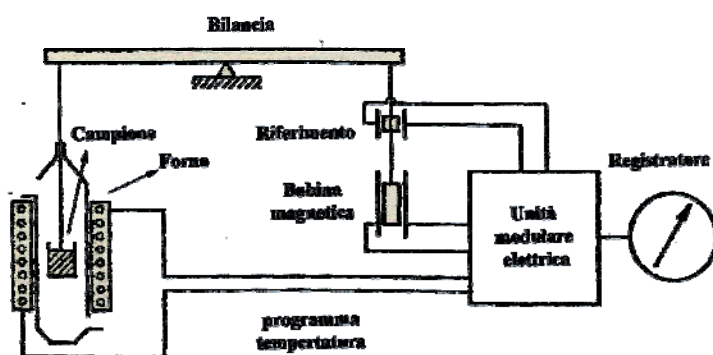


Figura 7.1 Rappresentazione schematica di un apparato per TGA.

Esso è costituito da una bilancia di precisione posta all'interno di una fornace ad atmosfera controllata; l'atmosfera può essere inerte (ad esempio azoto) o ossidante (ad esempio aria). Il campione viene posto sul piatto della bilancia. Il programma termico viene caricato da un PC che registra in tempo reale i dati provenienti dalla bilancia, con possibilità di visualizzarli in divenire. Il portacampione si trova all'interno della fornace, che viene raffreddata in continuo sul lato esterno ed è percorsa internamente da un flusso di gas che permette di condizionare l'atmosfera intorno al campione e di allontanare i prodotti della degradazione.

Il cambiamento di peso misurato dalla bilancia viene compensato dall'unità modulare elettrica in cui è situata una bobina magnetica, percorsa da corrente, che genera una forza repulsiva in modo da riportare la scala della bilancia sullo zero. Il cambiamento di corrente necessario a questo scopo risulta essere proporzionale al cambiamento di peso del campione: il registratore fornisce quindi direttamente l'andamento del peso in funzione della temperatura o del tempo. La leggibilità dello strumento è pari ad 1µg, mentre la portata del gas di flussaggio può variare da 0 a 400 ml/min.

Dall'andamento del peso residuo del campione sottoposto a riscaldamento, si possono ricavare numerose informazioni sul polimero in esame, quali il contenuto di sostanze volatili, la temperatura a cui inizia a decomporsi, il contenuto di residuo inorganico, una conoscenza di massima della stabilità termica del materiale in analisi, l'efficacia dei ritardanti di fiamma, ecc.

Nella figura 7.2 viene riportato lo strumento utilizzato durante l'attività di dottorato.

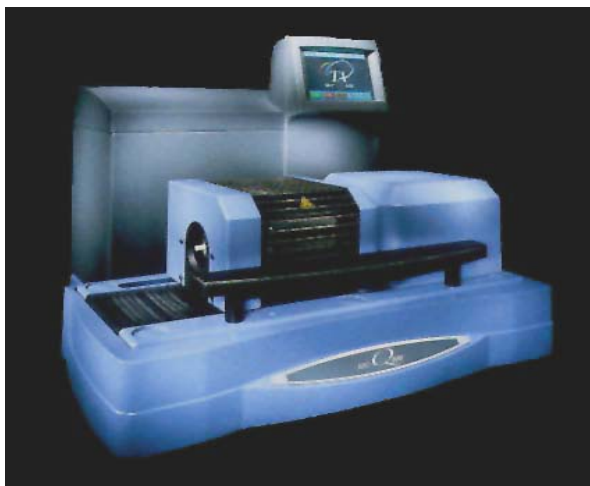


Figura 7.2 TGA Q600.

7.1.2 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)

La Calorimetria a Scansione Differenziale è una tecnica che misura i flussi di calore e le temperatura associate a transizioni del materiale sottoposto a riscaldamento in atmosfera controllata. Le informazioni ricavabili dalle analisi DSC riguardano le temperature di transizione, il grado di cristallinità, il calore specifico, e la qualità endo o eso termica delle transizioni stesse. Lo strumento funziona in base alla relazione che lega il flusso di calore dQ alla variazione di temperatura dT secondo la legge termica equivalente a quella di Ohm:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dT}{R} \quad (1)$$

dove R è la resistenza elettrica del disco termoelettrico.

All'interno della cella di misura (fig. 7.3) vengono poste due capsule portacampioni termicamente isolate tra loro e contenenti una il materiale da caratterizzare e l'altra il riferimento (in genere una capsula vuota).

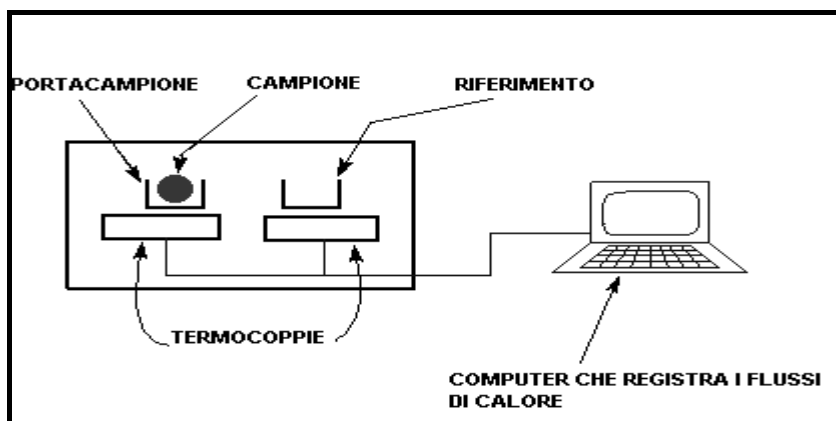


Figura 7.3 Schema di funzionamento della DSC.

Un computer regola i flussi di calore e fa sì che i due crogiuoli (su cui vengono posizionate le due capsule portacampioni) si scaldino allo stesso modo: quando, per effetto delle transizioni che avvengono nel materiale al variare della temperatura, il crogiuolo contenente il campione genera flussi di calore endotermici o esotermici, il computer registra queste variazioni di flusso e adegua il riscaldamento al fine di mantenerlo costante con il campione di riferimento. ^[1]

Le prove vengono eseguite in atmosfera inerte (in flusso di azoto) al fine di evitare ogni possibilità di fenomeni ossidativi che potrebbero falsare la rivelazione dei fenomeni transitori; i campioni sono inseriti in capsule ermetiche in alluminio.

Nelle figure 7.4 e 7.5 vengono riportate, a titolo illustrativo, due apparecchiature, presenti in laboratorio, per poter effettuare tale tipologia d'analisi.



Figura 7.4 Apparecchiatura per analisi DSC usata.



Figura 7.5 Altra apparecchiatura per analisi DSC presente in laboratorio.

7.2 Caratterizzazione Chimica

Le proprietà chimiche, come la tipologia dei legami chimici e la natura vibrazionale ad essa associata, sono state esaminate con la spettroscopia a raggi infrarossi in trasformata di Fourier (FT-IR).

7.2.1 Spettroscopia a Raggi Infrarossi in Trasformata di Fourier

Tale tecnica è una spettroscopia di assorbimento legata ai movimenti vibrazionali di stiramento delle molecole, che modificano la lunghezza dei legami, e di deformazione, che mutano gli angoli di legame. Come è noto, infatti, vale la seguente relazione:

$$E = h \cdot \nu \quad (2)$$

E = energia associata alla radiazione [J];

h = costante di Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s);

ν = frequenza della radiazione [s^{-1}].

Quindi, se la radiazione che colpisce la molecola ha frequenza tale che l'energia ad essa associata sia uguale a quella richiesta per il moto vibrazionale di uno dei suoi legami, allora tale radiazione viene assorbita e si ha di conseguenza un aumento nell'ampiezza delle oscillazioni del sistema stesso. Dal momento che ogni legame assorbe radiazioni a frequenze caratteristiche, è possibile ricavare informazioni sulla presenza dei diversi gruppi funzionali in un composto e quindi sulla natura chimica di una sostanza.

L'analisi viene effettuata con uno spettrofotometro che invia sul campione in esame radiazioni infrarosse di frequenze variabili, di norma tra 4000 e 400 cm^{-1} .

Per ridurre l'errore dovuto al rumore di fondo, si utilizza la strumentazione FT-IR, ossia uno *spettrofotometro che lavora in trasformata di Fourier*. Si riporta nella figura 7.6 uno schema dell'apparecchiatura utilizzata.

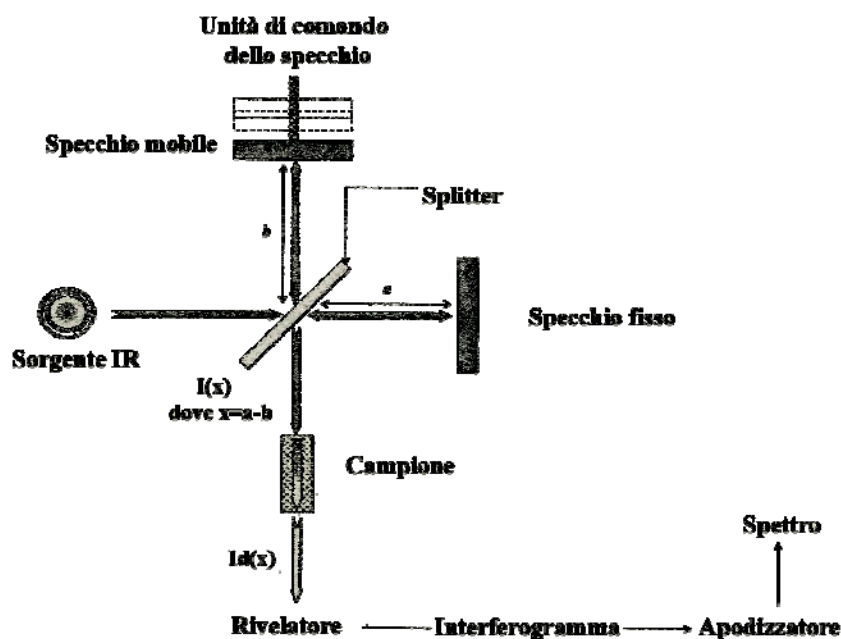


Figura 7.6 Rappresentazione schematica di uno spettrofotometro FT-IR.

Il raggio in uscita dalla sorgente IR è suddiviso in due parti per mezzo di uno specchio semi-trasparente (splitter): i due raggi ottenuti vengono quindi sfasati tra loro, in quanto vanno a riflettersi uno su uno specchio fisso e l'altro su uno specchio mobile. I raggi provenienti dai due specchi vengono poi ricombinati tra loro e, attraversando il campione, generano l'interferogramma, che viene sottoposto all'anti-trasformata di Fourier, secondo un processo detto apodizzazione; si ottiene in questo modo lo spettro infrarosso del campione.

Quanto detto finora, però, riguarda la spettroscopia in trasmissione.

Se invece interessa l'analisi della superficie di una sostanza, si usa un'altra tecnica di campionatura, che viene detta *riflettanza totale attenuata* (ATR). Essa sfrutta la proprietà della luce riflessa di penetrare leggermente (1-5 μm) sulla superficie del campione. Durante la prova, quest'ultimo viene fissato sulla superficie di un cristallo (di norma in Zn e Se) attraverso cui viene fatta passare la radiazione. Tale metodologia è rappresentata in figura 7.7.

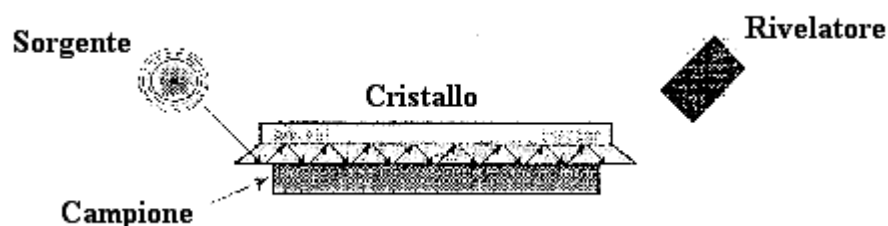


Figura 7.7 Rappresentazione schematica di un dispositivo ATR-FTIR.

La banda di assorbimento, però, oltre a fornire informazioni qualitative sul tipo di legami presenti, può anche fornire informazioni quantitative sul numero di molecole presenti nella sostanza. Vale, infatti, la legge di Lambert-Beer:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon \cdot c \cdot \lambda \quad (3)$$

A = assorbanza [adim];

I_0 = intensità della radiazione che incide il campione;

I = intensità della radiazione emessa dal campione;

ε = coefficiente di estinzione molare [l/(mol·m)];

c = concentrazione [mol/m];

λ = lunghezza del cammino ottico [m].

Il valore di ε per ciascun picco dello spettro è una costante caratteristica di quel composto; di conseguenza la legge sopra scritta può essere usata per paragonare le diverse concentrazioni di particolari legami chimici in sostanze diverse. Ad esempio, siano x e y due composti e siano j e k i due legami di cui ci interessa la concentrazione; valgono allora le seguenti relazioni:

$$\left(\frac{A_j}{A_k} \right)_x = \left(\frac{c_j}{c_k} \right)_x \quad \left(\frac{A_j}{A_k} \right)_y = \left(\frac{c_j}{c_k} \right)_y \quad (4)$$

Se, ad esempio, vi è la consapevolezza che una delle concentrazioni rimane costante, è possibile avere delle informazioni qualitative sul valore numerico della seconda concentrazione. Tuttavia esse sono soltanto relative e non assolute; per avere informazioni assolute sul contenuto di un determinato legame bisogna ricorrere a delle formule semi-empiriche o effettuare una calibrazione preventiva del metodo.

Di seguito viene riportato lo spettrofotometro infrarosso in trasformata di Fourier Nicolet Nexus 670 utilizzato per le analisi.



Figura 7.8 Spettrofotometro infrarosso in trasformata di Fourier Nicolet Nexus 670.

7.3 Caratterizzazione Meccanica

Ogni volta che una forza è applicata ad un solido, questo si deforma in risposta alla sollecitazione. Considerando solo piccole deformazioni, nel momento in cui non venga applicata alcuna forza, il materiale ritorna alla sua configurazione originale: la *deformazione* viene definita *elastica*. In questo tipo di deformazione tutto il lavoro fatto per deformare il pezzo viene immagazzinato sotto forma di energia elastica che viene restituita una volta eliminata la sollecitazione. Per questo motivo è possibile paragonare provini di diverse forme: dividendo la forza applicata F per l'area della sezione trasversale A si ottiene lo sforzo σ e dividendo la variazione di lunghezza ΔL per la lunghezza iniziale L_0 si ottiene la deformazione ε . La relazione fra sforzo e deformazione (legge di Hooke) permette il calcolo del modulo elastico (E):

$$\frac{F}{A} = \sigma = E \varepsilon \quad (5)$$

Il modulo elastico rappresenta, quindi, la pendenza della curva sforzo-deformazione (σ - ε) in condizioni elastiche: alti angoli corrispondono ad alti moduli cioè a materiali rigidi.

Il comportamento di un materiale reale è in generale diverso da quello idealmente elastico: la presenza di grandi deformazioni porta infatti ad una risposta di tipo plastico del materiale. In queste condizioni l'energia spesa per deformare il pezzo non viene recuperata del tutto, così come parte della deformazione stessa. Nella curva completa σ - ε sono rappresentabili dei punti particolari che risultano utili nella determinazione delle caratteristiche meccaniche:

- *Proportional limit*: è il punto dove la curva sforzo-deformazione comincia a deviare dalla linearità. Il valore del modulo si ottiene da punti della curva che sono entro questo limite.
- *Limite di snervamento*: è il punto in cui il materiale comincia a deformarsi plasticamente; oltre questi valori di deformazione il materiale non riesce più a recuperare del tutto la deformazione subita.
- *Limite a rottura*: è il punto della curva in cui si ha la rottura del pezzo.

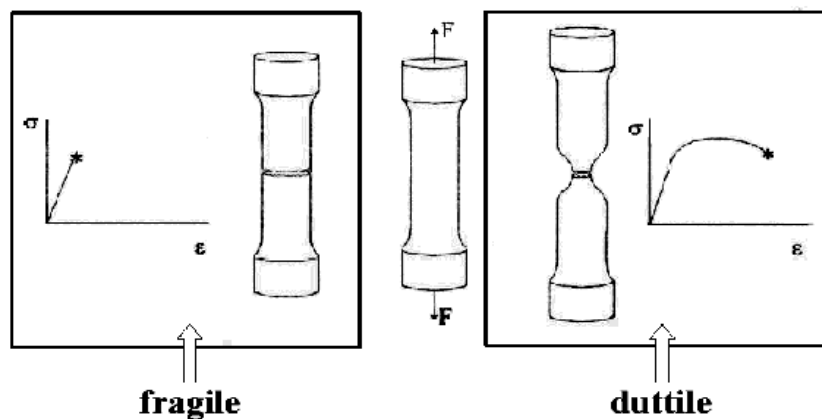


Figura 7.9 Rottura fragile e rottura duttile: si evidenzia la strizione nel provino duttile.

È possibile analizzare il comportamento elasto-plastico del materiale studiando la struttura e l'organizzazione delle macromolecole del polimero. In campo elastico, infatti, la deformazione avviene per un movimento recuperabile delle catene rappresentato dal disaggrovigliamento delle molecole nella zona amorfa, con un'orientazione lungo la direzione di sollecitazione, ma con una scarsa deformazione della parte cristallina della struttura. Superato il limite di snervamento le deformazioni diventano permanenti, i movimenti delle catene portano alla rottura degli entanglements fra le molecole, a scorrimenti lungo piani cristallini e a formazione di cricche e cavità. L'andamento della curva sforzo-deformazione ingegneristica presenta un punto di massimo dato dallo snervamento, a questo segue una diminuzione dello sforzo applicato in quanto per effetto della strizione si riduce la sezione resistente utile del provino. Dopo il completo strizionamento del provino, lo sforzo applicato rimane più o meno costante fino all'insorgere di fenomeni di incrudimento, che corrispondono ad aumenti dello sforzo applicato per mantenere costante la velocità di deformazione impostata. In questa fase si passa gradualmente dalla rottura dei legami secondari e dal disaggrovigliamento delle macromolecole, alla vera e propria rottura della catena principale. [2]

Per quantificare e verificare gli effetti dell'introduzione di nanocariche sulle proprietà meccaniche del polimero, sono stati effettuati dei test meccanici che prevedevano l'utilizzo di

un *dinamometro Galdabini SUN 2500* (fig. 7.10) da 25 kN. Si possono svolgere test al fine di determinare:

- Modulo elastico a trazione,
- Modulo elastico a flessione,
- Allungamento a snervamento,
- Allungamento a rottura,
- Sollecitazione a snervamento,
- Sollecitazione a rottura.



Figura 10 Dinamometro Galdabini Sun 2500.



Figura 11 Esempio di estensimetro.

Per poter studiare le proprietà meccaniche dei rispettivi campioni ci si è avvalsi delle prove a trazione al dinamometro e dell'analisi termica Dinamico Meccanica (DMA), i cui provini sono stati prodotti tramite lo stampaggio a compressione di seguito descritto.

7.3.1 Stampaggio a Compressione

L'apparecchiatura (fig. 7.12) consiste in due piatti termostatati uno dei quali fisso e l'altro mobile. Il piatto mobile è comandato da un sistema oleo-pneumatico con cui è possibile applicare pressioni fino a 200 bar. E' presente anche un sistema di raffreddamento misto aria-acqua dei piatti. Riscaldamento, raffreddamento e pressioni sono completamente controllabili dal pannello di controllo della pressa, che permette anche di impostare un programma di stampaggio in più fasi di durata stabilita dall'utente.

All'interno dei piatti della pressa si pongono delle piastre metalliche sagomate con il profilo voluto del provino. La coazione di temperatura e pressione porterà il polimero, che si pone tra tali piastre metalliche, a riempire lo stampo sagomato, previa fusione.



Figura 7.12 Pressa utilizzata in laboratorio.

7.3.2 Prove a Trazione

Sono state eseguite prove trazione sia su provini che su film.

I provini per l'esecuzione del test a trazione hanno la tipica forma di osso *di cane*. Presentano parametri geometrici e dimensionali che sono riportati in tabella 7.1, definiti dalla normativa, e sono stati prodotti tramite stampaggio a compressione in condizioni di temperatura e pressione che verranno illustrate nella parte sperimentale.

I provini devono essere esenti da torsione e devono avere coppie di superfici parallele, bordi privi di incisioni, difetti, infossature superficiali e bave. Al fine di ottenere una maggior precisione nell'acquisizione dei valori di deformazione si è utilizzato un estensimetro: il solo movimento della traversa come riferimento per la registrazione dei dati è, infatti, spesso impreciso e meno attendibile. Per una corretta misurazione della deformazione del provino è necessario che l'estensimetro sia essenzialmente privo di inerzia e in grado di misurare le variazioni della lunghezza con un'accuratezza maggiore: ciò corrisponde a $\pm 1\mu\text{m}$ per la misura del modulo, basata su una lunghezza di misura di 50 mm. E' inoltre necessario che non ci sia danneggiamento del provino da parte dei coltelli, né scivolamento tra estensimetro e provino.

Nella tabella 7.1 vengono riportate le caratteristiche geometriche dei provini sottoposti a tale tipologia di prova.

| Caratteristica geometrica | Dimensione in millimetri |
|----------------------------------|---------------------------------|
| Lunghezza totale | 149 |
| Lunghezza della parte utile | 60±0.5 |
| Raggio | ≥60 |
| Larghezza delle estremità | 120 |
| Larghezza della parte utile | 10.50 |
| Spessore | 4 |

Tabella 7.1 Caratteristiche geometriche dei provini per prova a trazione.

Nella determinazione del modulo a trazione la prova viene svolta con una velocità di trazione di 1 mm/min e con un sollecitazione iniziale di 0.90 Mpa in rispetto della normativa UNI EN ISO 527 che prevede che il σ_{prec} soddisfi la relazione $\sigma_{prec} \leq 5 \cdot 10^{-4} E_t$ dove E_t rappresenta il modulo teorico del materiale in esame. Il provino viene sollecitato fino al raggiungimento di valori di deformazione del 6% e successivamente viene calcolato graficamente il modulo a trazione E con una retta tangente la curva nella zona di massima pendenza, all'interno di un intervallo compreso fra valori di deformazione di 0.05% e 0.20% come previsto dalla norma.

[3] Nella prova a rottura il test è viene condotto alla velocità di 50 mm/min con una sollecitazione iniziale di 0.50 MPa.

Per quanto concerne i *film*, prodotti tramite il processo di Film Blowing in impianto pilota, per poter eseguire le prove sono stati avvolti ad ambo le estremità con del parafilm in modo da evitare la rottura prematura dovuta alla presa delle ganasce. Inoltre, contrariamente agli ossi di cane, non ci si è avvalsi dell'utilizzo dell'estensimetro in quanto avrebbe anch'esso provocato un'anticipata rottura del campione, portando alla formulazione di risultati non veritieri. Le caratteristiche geometriche dei film vengo riportati nella tabella 7.2.

| Caratteristica geometrica | Dimensione in millimetri |
|---|---------------------------------|
| Lunghezza totale | 100 |
| Lunghezza parallela (della parte utile) | 83 |
| Spessore | 0.02 |
| Circonferenza | 260 |
| Diametro testa | 25 |

Tabella 7.2 Caratteristiche geometriche dei film per prova a trazione.

In tal caso il film viene sollecitato fino al raggiungimento di valori di deformazione del 4% e successivamente viene calcolato graficamente il modulo a trazione E con una retta interpolante

il tratto della curva preso in considerazione. In tal caso non viene considerato un intervallo compreso tra definiti valori: l'effettiva bassa entità di deformazione e la forma a gradini della curva non facilitano e non rendono possibile la determinazione del modulo secondo i parametri di normativa.

7.3.3 Analisi Dinamico- Meccaniche (DMA)

Le proprietà dinamico-meccaniche vengono studiate quantitativamente applicando una sollecitazione sinusoidale al provino e una rampa di temperatura. È possibile, mediante l'utilizzo di uno strumento DMA, studiare particolari moti delle catene polimeriche e risalire così a parametri assai importanti per la caratterizzazione: modulando la temperatura si riesce, infatti, a vedere come varia il modulo elastico e a risalire a importanti temperature di transizione come la T_g . Per questa tesi è stato utilizzato un apparecchio DMA 2980 della T.A. Instruments.

Il campione viene sottoposto a una sollecitazione che può essere a trazione, flessione o torsione. Quando il materiale è soggetto ad una deformazione sinusoidale del tipo:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t, \quad (6)$$

lo sforzo σ ad essa associato è sfasato di un angolo δ rispetto alla deformazione imposta:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta). \quad (7)$$

A seconda di come il materiale risponde alla sollecitazione si possono avere diversi valori dell'angolo di sfasamento δ :

- $\delta=0^\circ$, cioè la deformazione è in fase con lo sforzo applicato, se il materiale si comporta come un solido perfettamente elastico;
- $\delta=90^\circ$, cioè la deformazione è in opposizione di fase rispetto allo sforzo applicato, se il materiale si comporta come un fluido perfettamente viscoso;
- δ variabile fra 0° e 90° quando il materiale è un sistema viscoelastico come generalmente sono i polimeri.

In figura 7.13 viene rappresentata la differenza di fase tra sforzo e deformazione applicata.

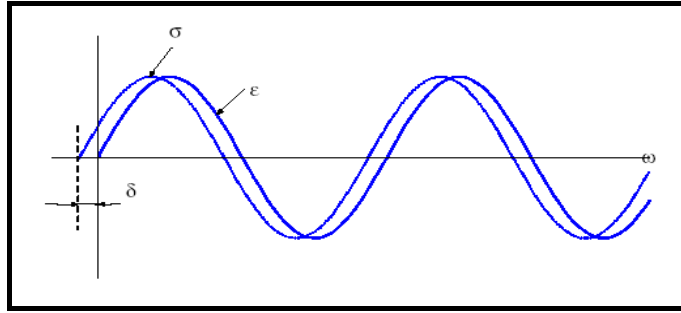


Figura 7.13 Differenza di fase δ fra curva sinusoidale di sforzo σ e deformazione ε .

Sviluppando, con le comuni relazioni trigonometriche la (7), si ottiene un'espressione del tipo:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta), \quad (8)$$

dalla quale si vede che la sollecitazione agente sul provino è la somma di due contributi, uno in fase con la deformazione e uno in quadratura: si evidenziano, quindi, i due tipi di risposta del materiale viscoelastico, quello tipico del solido elastico e quello proprio del fluido viscoso. Se si considerano lo *storage modulus* (E') e il *loss modulus* (E'') con:

$$E' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \cos \delta, \quad (9)$$

$$E'' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \sin \delta, \quad (10)$$

si può definire un parametro importante e facilmente ricavabile, detto $\tan \delta$, pari al rapporto fra il loss modulus e lo storage modulus:

$$\tan \delta = E'' / E'. \quad (11)$$

Rappresentando in notazione complessa la deformazione e lo sforzo con le espressioni:

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_0 e^{i\omega t}, \quad (12)$$

$$\hat{\sigma} = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}, \quad (13)$$

si può definire il modulo elastico complesso come somma dei due termini legati alle caratteristiche elastiche e viscosi del polimero. Infatti, vale la relazione:

$$\hat{E} = \hat{\sigma} / \hat{\varepsilon} = (\sigma_0 / \varepsilon_0) e^{i\delta} = (\sigma_0 / \varepsilon_0) (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE''. \quad (14)$$

La rappresentazione sul piano complesso delle grandezze E' , E'' e $\tan\delta$ è fornita come esempio in figura 7.14.

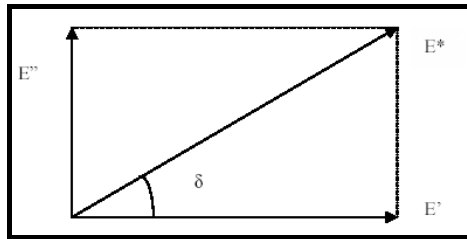


Figura 7.14 Storage modulus, loss modulus e angolo di sfasamento δ rappresentati su un piano complesso.

L'analisi DMA permette di ricavare i valori dello storage modulus, del loss modulus e della $\tan\delta$ i cui andamenti, al variare della temperatura, sono in stretta relazione con le variazioni di fase e di struttura del polimero. Ai picchi dell'andamento di queste grandezze sono, infatti, associati effetti di risonanza fra la frequenza di sollecitazione imposta e determinati moti molecolari che diventano spontaneamente attivi a specifiche temperature. Da un punto di vista strutturale, infatti, durante il riscaldamento la catena polimerica è soggetta a una serie di movimenti che prendono il nome di *transizioni termiche*. La più importante di queste è sicuramente la temperatura di transizione vetrosa (T_g): è la temperatura minima alla quale sono possibili movimenti coordinati dei terminali di catena; macroscopicamente si vede che cambiano le proprietà del polimero, che passa da uno stato rigido e fragile ad uno gommoso e facilmente deformabile. Le tecniche per determinare il valore della T_g dall'andamento delle grandezze rilevate dallo strumento sono molteplici. [4] Normalmente si recupera il valore in corrispondenza del picco della $\tan\delta$ nell'intervallo in cui lo storage modulus diminuisce bruscamente.

7.4 Caratterizzazione Morfologica

È stato possibile esaminare la morfologia e la struttura del materiale attraverso le tecniche di diffrazione dei raggi X (XRD) e della microscopia elettronica a scansione (SEM) e per trasmissione (TEM).

7.4.1 Diffrazione dei Raggi X (XRD)

I raggi X sono prodotti quando una particella elettricamente carica con una sufficiente energia cinetica, viene decelerata rapidamente. La radiazione X viene creata in un *tubo a raggi X* che contiene una sorgente di elettroni e due elettrodi metallici ad alta differenza di potenziale.

Gli elettroni colpiscono l'anodo con elevata energia e all'impatto producono raggi X che vengono irradiati in tutte le direzioni. Non tutti gli elettroni vengono decelerati allo stesso modo: alcuni perdono la loro energia unicamente nell'impatto, dando luogo a raggi X con una lunghezza d'onda λ minima. La relazione che lega λ con la differenza di potenziale (d.d.p) applicata è del tipo:

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV} , \quad (15)$$

con c velocità della luce, V la differenza di potenziale, h la costante di Planck ed e carica dell'elettrone.

Grazie alla (15) si può risalire alla lunghezza d'onda della radiazione impiegata per fare l'analisi. Una delle possibili tecniche di indagine con i raggi X è quello che si basa sulla *legge di Bragg* (16):

$$n\lambda = 2d \sin \theta , \quad (16)$$

dove n è l'ordine di riflessione, λ la lunghezza d'onda, θ l'angolo fra luce diffratta e il piano cristallino, d la distanza interplanare. La (16) mostra come sia possibile risalire alle distanze interplanari proprio variando la lunghezza d'onda o l'angolo di rilevamento. La diffrazione infatti, è dovuta principalmente all'esistenza di interazioni di fase fra più onde: se per una qualsiasi causa, come la presenza di piani reticolari o di strutture lamellari, nascono differenze nei cammini percorsi dai vari raggi, si possono avere rafforzamenti o attenuazioni delle intensità dei raggi. Se questa differenza è un multiplo intero di λ si avrà un rafforzamento mutuo in direzione θ . Una rappresentazione di ciò che può succedere quando i raggi X incontrano un cristallo viene riportata in figura 7.15.

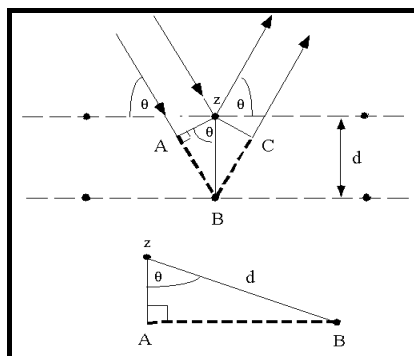


Figura 7.15 Nascita di differenze di percorso in un cristallo.

L'analisi XRD viene fatta al fine di determinare proprio lo spostamento dei piani lamellari della carica inorganica: analizzando prima gli spettri diffrattometrici della polvere pura e del polimero neutro, è possibile confrontarli con quelli del materiale nanocomposito dopo l'estrusione. Se i picchi diffrattometrici risultano spostati, allargati o addirittura scomparsi rispetto a quelli della polvere pura, vuol dire che è cambiata o scomparsa la spaziatura fra i piani lamellari e ciò è indice di un'intima interazione avvenuta tra carica e matrice polimerica e, quindi, di una buona dispersione della polvere inorganica. [5] [6]

7.4.2 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

Nelle analisi morfologiche l'utilizzo della microscopia risulta un sistema semplice e veloce per avere informazioni sulla superficie e sulla struttura di base del materiale. Il potere risolutivo d , ossia la distanza minima fra due punti distinguibili, viene definito come funzione di λ (lunghezza d'onda della radiazione con cui svolgo le analisi) e $n \sin \alpha$ apertura numerica dalla relazione:

$$d = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (17)$$

Dato che il valore dell'apertura numerica, legato essenzialmente al tipo di lente e al mezzo in cui si propaga la radiazione, varia generalmente fra 0.95 – 1.40, per aumentare il potere risolutivo bisogna variare la lunghezza d'onda della radiazione con cui si fa l'analisi. Da tale osservazione nasce il *Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)*. La scoperta della natura ondulatoria degli elettroni e la formulazione della relazione di De Broglie, mettono in relazione λ con la velocità di una particella v , con la sua massa m e con la costante di Planck h :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (18)$$

Inoltre, tenendo conto che vale il principio di conservazione dell'energia per un elettrone sottoposto a una differenza di potenziale V secondo la relazione:

$$Ve = \frac{1}{2} mv^2 \quad (19)$$

è possibile valutare la lunghezza d'onda di un fascio di elettroni accelerato per mezzo di una d.d.p. e verificare che la λ così ottenuta garantisce un potere risolutivo nettamente più alto rispetto ad un normale microscopio ottico:

$$\lambda = \frac{h}{m\sqrt{2Ve/m}} \cong \frac{12.3}{\sqrt{m}}. \quad (20)$$

Infatti, con una d.d.p. di 100kV si ottengono valori di lunghezza d'onda pari a 0.04 Å, un potere risolutivo di 5 Å e una profondità di campo di 5 μm. Valori tipici del potere risolutivo di un microscopio ottico sono invece mai superiori a 2000 Å.

Il principio di funzionamento è comunque completamente diverso rispetto ai tradizionali microscopi ottici: il SEM, infatti, sfrutta l'interazione del fascio di elettroni con il materiale che genera, oltre a elettroni trasmessi, anche diverse forme di energia rappresentate come esempio in figura 7.16:

- Emissione elettronica (elettroni secondari, retrodiffusi, Auger),
- Emissione fotonica (infrarossa e visibile),
- Emissione di raggi X.

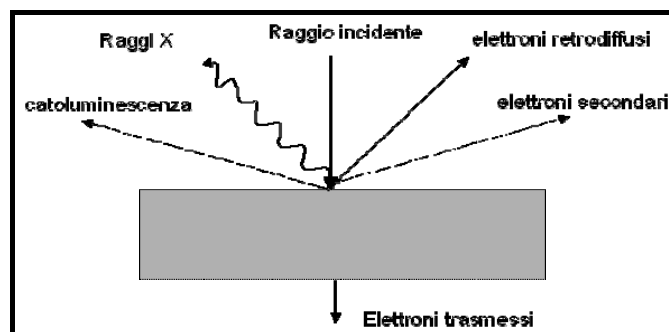


Figura 7.16 Interazione fra raggio incidente e campione.

Ciascuna di queste forme di energia è in grado di fornire indicazioni sulla natura e sulla morfologia del materiale, ma la fonte più comunemente sfruttata è l'emissione di elettroni secondari.

Un fascio di elettroni delle dimensioni di circa 100Å colpisce la superficie del provino secondo un reticolo di tipo televisivo, cioè spennellando secondo linee parallele. Gli elettroni secondari a bassa energia che risultano emessi, vengono raccolti da un rilevatore e trasformati in segnale elettrico, successivamente amplificato e presentato su uno schermo, in sincronismo con il movimento del pennello elettronico sul provino. Si crea così un'immagine che riproduce

fedelmente la superficie del pezzo in esame e, grazie alla grande profondità di campo, garantisce un'eccezionale sensazione di tridimensionalità. Si offre in figura 7.17 una rappresentazione della struttura del SEM. [7]

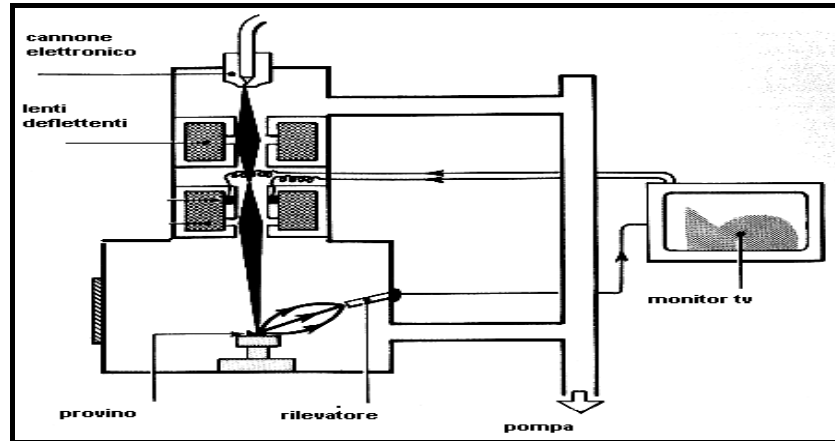


Figura 7.17 Rappresentazione della struttura di un SEM.

7.4.3 Microscopio Elettronico in Trasmissione (TEM)

Mentre il SEM è finalizzato principalmente allo studio delle superfici, il TEM fornisce, invece, informazioni sulla struttura massiva del campione.

Nella figura 7.18 è illustrato lo schema di funzionamento del microscopio elettronico in trasmissione.

L'apparecchio è costituito da un tubo verticale in cui viene fatto un vuoto dell'ordine di 10^{-4} - 10^{-5} torr per permettere il moto degli elettroni. Nella parte superiore è posto un filamento di tungsteno che riscaldato emette elettroni; questi vengono accelerati dall'anodo forato, al potenziale voluto. L'emissione deve essere molto intensa, poiché l'apertura del sistema è piccola e quindi è necessario un flusso elevato per poter avere immagini luminose sullo schermo. L'angolo di emissione degli elettroni deve essere piccolo per evitare aberrazioni.

Le lenti sono costituite da elettromagneti che hanno la funzionalità di focalizzare il fascio elettronico. Come conseguenza connessa con il campo magnetico vi è il fatto che il fascio di elettroni, oltre a divergere, ruota anche intorno all'asse verticale, ma questo non disturba l'osservazione. Uno schermo fluorescente è messo nella parte inferiore e permette l'osservazione visiva dell'immagine attraverso alcune finestre poste sul tubo del microscopio.

In tale microscopio sono presenti aberrazioni analoghe a quello ottico; in particolare quella cromatica dovuta alla diversa velocità degli elettroni emessi dalla sorgente.

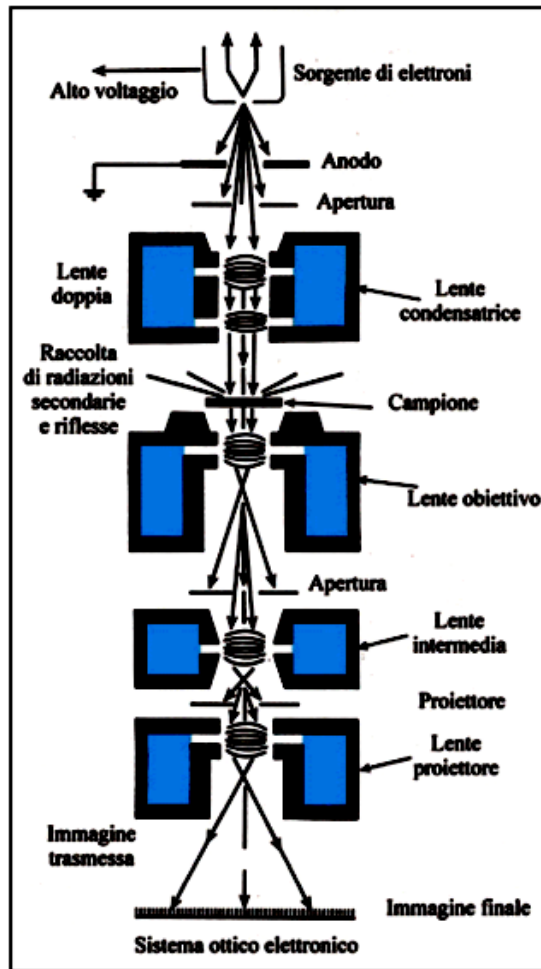


Figura 7.18 Schema semplificato del TEM.

Lo spessore del campione deve essere sufficientemente sottile in modo da consentire che alcuni degli elettroni incidenti siano in grado di attraversarlo; durante tale attraversamento molti elettroni sono assorbiti ed altri, in corrispondenza a disuniformità di arrangiamento atomico del cristallo, sono deviati irregolarmente

L'immagine che compare sullo schermo fluorescente è la rappresentazione del flusso di elettroni che colpisce lo schermo punto per punto. La luminosità è funzione del flusso ed è da correlare ovviamente alla trasparenza del campione in osservazione nel punto corrispondente. Quindi, ad esempio, l'immagine di una dislocazione o della presenza, come nel caso dei materiali nanocompositi, di particelle di diversa densità disperse nella matrice del campione, appare come una linea più scura, nell'esame in trasparenza di un campione sottile, perché gli elettroni interferiscono con la dislocazione, o con la relativa particella e sono deviati.

In riferimento alla figura 7.19, viene riportata la modalità con cui si forma l'immagine.

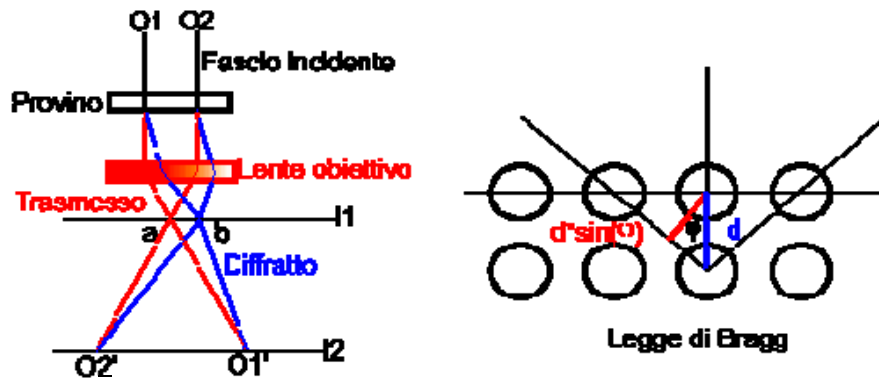


Figura 7.19 Rappresentazione schematica della formazione dell'immagine.

Quando il fascio incide sul campione, una parte degli elettroni del medesimo viene diffratta, deviando dalla direzione del fascio trasmesso, mentre la restante passa attraverso il provino indisturbata; sia il fascio trasmesso che quello diffratto passano attraverso una lente obiettivo che ha il compito di focalizzarli sul piano I_1 : gli elettroni *diffratti* si incrociano nel punto *b* sul piano I_1 , e vanno a formare l'immagine più oltre sul piano I_2 ; gli elettroni *trasmessi* si incrociano in *a* sul piano I_1 e formeranno l'immagine più oltre sul piano I_2 . Quindi sullo schermo, posto a I_2 , il fascio degli elettroni diffratti si sovrappone esattamente al fascio di quelli trasmessi, contribuendo, con diverso contrasto, all'immagine.

Il discorso fatto assume l'ipotesi semplificativa che esista un unico piano che diffrange gli elettroni: allora esiste un unico punto *b* di diffrazione; è abbastanza ovvio che in realtà i piani che diffrangono gli elettroni sono invece molti, e quindi non si otterrà un unico punto di diffrazione, ma una matrice di "spot" di diffrazione, con al centro il punto *a*, lo spot del fascio trasmesso. A seconda delle esigenze e a seconda dell'area del fascio che si decide (maneggiando un diaframma) di far passare, è possibile ottenere una serie di spot di diffrazione o una serie di circonferenze concentriche di diffrazione.

Il TEM è realizzato in modo tale che sia possibile non solo mettere a fuoco l'immagine ingrandita su I_2 , ma anche gli spot di diffrazione su I_1 . [8]

7.5 Analisi di Superficie

È stato possibile analizzare le caratteristiche superficiali dei materiali dopo filmatura grazie alle tecniche di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS), alle misure di angolo di contatto e tensione superficiale (SCA) ed alla microscopia a forza atomica (AFM).

7.5.1 Spettroscopia Fotoelettronica a Raggi X (XPS)

Nella spettroscopia fotoelettronica, la ionizzazione degli atomi costituenti la sostanza in esame viene indotta tramite una radiazione X, si parla, così, di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (“X-Ray Photoelectron Spectroscopy” – XPS).

I fotoelettroni emessi, in seguito all'interazione di un atomo con un fascio di fotoni di energia $h\nu$, hanno energia cinetica, E_k , data dalla relazione di Einstein:

$$E_k = h\nu - BE \quad (21)$$

BE = “binding energy” del fotoelettrone.

Nella tecnica XPS, vista l'energia della radiazione (dell'ordine dei KeV), l'emissione di elettroni avviene sia da livelli interni, ossia dal core, che da quelli di valenza. Poiché la BE degli elettroni è diversa per i vari elementi chimici, l'XPS permette di identificare le specie chimiche presenti sulla superficie dei campioni analizzati.

I fotoelettroni emessi provengono solamente da uno strato superficiale limitato (10-100 Å) poiché quelli provenienti da strati più interni subiscono fenomeni di *scattering anelastico*. Ecco perché le spettroscopie di fotoelettroni sono metodi di analisi di superficie e non di “bulk”.

Il processo di fotoemissione provoca la formazione di una lacuna elettronica nel livello di provenienza dell'elettrone emesso; un atomo che presenta un buco in un livello interno non è in una situazione stabile e sono possibili due tipi di decadimento che prendono piede proprio per colmare tale lacuna o “buca” di core:

- 1) fluorescenza di raggi X,
- 2) processi Auger.

In figura 7.20 sono schematizzati i possibili processi di decadimento del “buco” elettronico formatosi nei livelli interni.

In entrambi i fenomeni di decadimento, il buco lasciato libero dal fotoelettrone è riempito da un elettrone che arriva da un livello più esterno.

Nella fluorescenza l'energia residua è emessa come fotone X mentre in quella Auger l'energia è usata in un processo di ionizzazione di un elettrone più esterno.

Tali decadimenti sono velocissimi e i tempi di vita degli stati iniziali sono limitati (per elettroni di valenza 10^{-8} sec per quelli del "core" $10^{-14} - 10^{-15}$ sec).

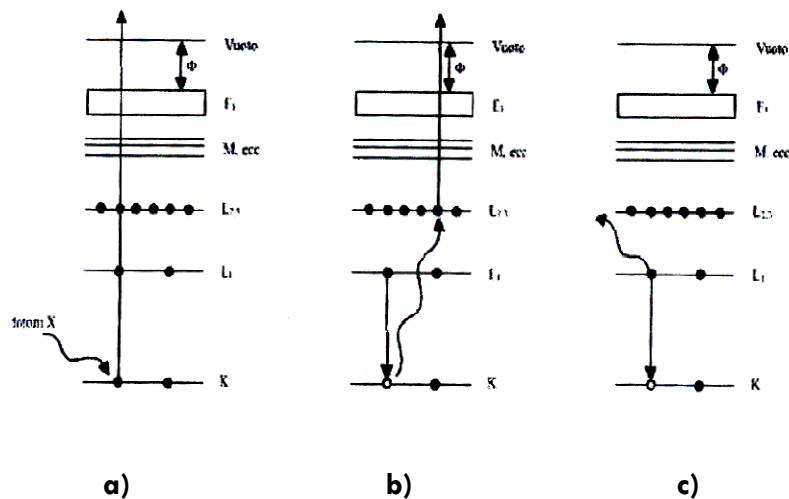


Figura 7.20 Confronto schematico tra le spettroscopie: (a) fotoelettronica o di fotoelettroni, (b) Auger, (c) di fluorescenza X.

Questi processi supplementari originano due ulteriori metodi spettroscopici:

- 1) spettroscopia in emissione di raggi X ("X-Ray Emission Spectroscopy" o XES),
- 2) spettroscopia dell'elettrone Auger ("Auger Electron Spectroscopy" o AES).

Entrambi i decadimenti avvengono a carico dello stesso buco elettronico e perciò sono competitivi; tra i due, però, il processo Auger è il più probabile nel caso di atomi leggeri mentre la fluorescenza prevale nel caso di atomi più pesanti.

Da sottolineare che anche negli spettri XPS compaiono picchi relativi al processo Auger in quanto questo porta alla formazione di fotoelettroni che sono analizzati insieme a quelli originati dal processo fotoelettronico primario.

I parametri significativi di una banda fotoelettronica sono essenzialmente due: la "binding energy" (BE) e l'intensità.

Il primo di essi fornisce informazioni di natura qualitativa circa la composizione del campione indagato, consentendo anche di avere informazioni sullo stato di ossidazione dell'elemento. Invece i dati relativi alle intensità spettrali permettono l'analisi quantitativa.

Il sistema di analisi misura la quantità di fotoelettroni caratterizzati da una certa energia cinetica e così, dalla conoscenza dell'energia della radiazione ionizzante, si risale al valore della BE dei fotoelettroni stessi e quindi alla composizione superficiale dei campioni.

L'energia cinetica degli elettroni Auger, dipendendo unicamente dai valori di energia dei livelli coinvolti nella transizione, non varia con l'energia della radiazione ionizzante (come invece accade per gli elettroni fotoemessi). Tale caratteristica, unita alla possibilità di usufruire di sorgenti X diverse, permette di distinguere i picchi Auger da quelli fotoelettronici, qualora l'attribuzione risulti dubbia.

In uno spettro XPS oltre ai picchi principali compaiono anche picchi di intensità limitata che possono essere dovuti alla sorgente (picchi fantasma o satellite) o al verificarsi di transizioni poco probabili (picchi "shake-up" e "shake-off").

I picchi satellite sono dovuti alla non cromaticità della sorgente. I picchi fantasma sono dovuti, invece, all'eccitazione di elettroni prodotta da transizioni che si verificano in elementi diversi da quello che costituisce la sorgente. Tali elementi sono presenti come impurità nella sorgente stessa.

I picchi di "shake-up" e "shake off" si formano per il fatto che parte dei fotoelettroni emessi, può perdere energia a favore degli elettroni di valenza che vengono, di conseguenza, eccitati ad un livello più alto non occupato ("shake-up") o possono essere ionizzati ("shake-off"). Questo fenomeno si verifica con probabilità diversa per diversi atomi ed anche in funzione del guscio dal quale derivano i fotoelettroni e dall'intorno chimico dell'atomo interessato. Per questa ragione la presenza di picchi di "shake-up" viene utilizzata per riconoscere particolari stati di ossidazione o specie chimiche non univocamente determinabili in base alla posizione del picco XPS principale.

La misura di BE e, quindi, l'analisi qualitativa della superficie, può essere complicata dal fenomeno di caricamento della superficie che provoca lo spostamento dei picchi verso valori più alti, anche di alcuni eV. Il caricamento dei picchi è legato al potenziale positivo che si crea sulla superficie del campione a causa della perdita di fotoelettroni e degli elettroni Auger e che causa il rallentamento degli elettroni emessi. Tale fenomeno diventa evidente in tutti i casi in cui non c'è continuità elettrica tra il campione e la struttura metallica dello strumento, come accade con composti isolanti come i polimeri.

Poiché il caricamento influenza tutti i picchi in egual misura, è possibile correggerne la posizione in funzione di quella di uno o più picchi di riferimento. In tal senso è usualmente utilizzato il picco C 1s posizionato a 285.0 eV dovuto al carbonio di contaminazione.

Per concludere, il sistema deve operare in condizioni di ultra alto vuoto (Ultra High Vacuum o U.H.V. 10^{-7} - 10^{-8} Pa) per due motivi: in primo luogo perché gli elettroni emessi dal campione, durante il loro cammino verso il detector, incontrino il minor numero possibile di molecole di

gas così da minimizzare i fenomeni di *scattering* che portano a perdite di sensibilità; in secondo luogo perché, essendo la spettroscopia XPS un'analisi di superficie, che riguarda i primi strati atomici del materiale, c'è altissima sensibilità alla contaminazione.

7.5.2 Misure dell'Angolo di Contatto (SCA)

La misura dell'angolo di contatto statico (SCA) è la tecnica di analisi della superficie più semplice utilizzata per avere informazioni sull'energia della superficie di un solido.

Quando una goccia di liquido viene posizionata su una superficie solida e la tensione superficiale del liquido è maggiore di quella del solido, essa assume un determinato angolo di contatto che può variare, per uno stesso liquido, in funzione dell'energia superficiale del supporto.

Per eseguire una misurazione del SCA devono essere soddisfatte le seguenti condizioni:

- la superficie deve essere rigida ed immobile,
- la superficie deve essere liscia (l'eventuale la rugosità deve essere compresa tra 0.1-0.5 μm),
- non ci devono essere interazioni tra il liquido ed il solido.

All'equilibrio l'ampiezza dell'angolo di contatto, se sono soddisfatte le precedenti condizioni, è unicamente determinata dall'equazione di Young.

La misura dell'angolo di contatto avviene mediante un apposito apparecchio le cui parti essenziali sono: piano portacampione, microsiringa collegata al dispositivo di distribuzione gocce, sistema d'acquisizione dell'immagine; come è schematizzato in figura 7.21.

Una goccia di liquido viene posta sul campione: la tensione superficiale (fra liquido e superficie del campione) e la forza di gravità agenti sulla goccia concorrono a definire la forma della stessa.

Il software presente nell'elaboratore collegato allo strumento permette di analizzare l'immagine acquisita attraverso un'apposita telecamera, calcolando la misura dell'angolo di contatto fra liquido e superficie.

Si utilizzano due liquidi di prova, aventi caratteristiche diverse: un liquido polare (es. acqua) ed uno apolare (es. diiodometano).

In seguito all'acquisizione di diverse misure dell'angolo di contatto con i due diversi liquidi di prova, viene calcolata la tensione superficiale, basandosi su uno degli appositi algoritmi presenti.

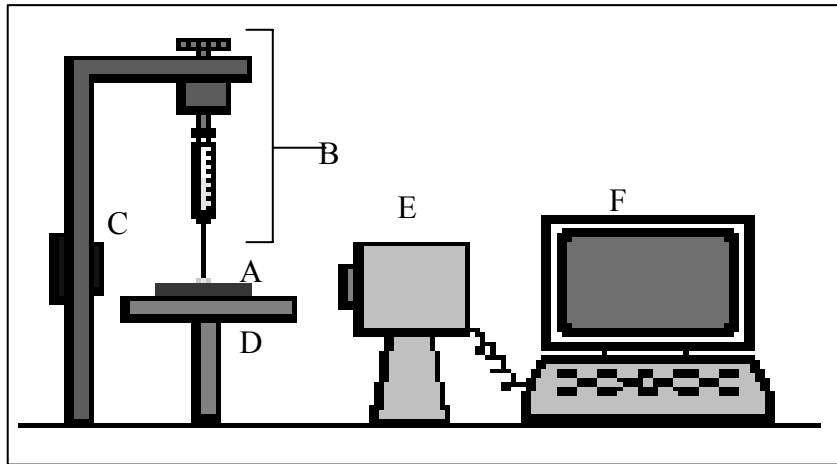


Figura 7.21 Schema dello strumento per la misura dell'angolo di contatto. A: campione, B: dispositivo per la distribuzione delle gocce sulla superficie del campione, C: dispositivo di illuminazione, D: piano portacampione, E: telecamera per l'acquisizione delle immagini, F: elaboratore con software per l'analisi dell'immagine e per il calcolo dell'angolo di contatto e della tensione superficiale.

Come unità di misura è utilizzata, solitamente, la dyn/cm , essa equivale come valore a quello delle altre due unità di misura utilizzate nelle misure di tensione superficiale:

$$1 \text{ dyn/cm} = 1 \text{ mN/m} = 1 \text{ erg/cm}^2$$

L'esigenza di avere un riscontro immediato, rapido e facilmente eseguibile, sui campioni appena trattati, direttamente sul posto ove avviene il trattamento ha portato allo sviluppo del test mediante *inchiostri calibrati*, secondo la norma ASTM D 2578. Si tratta di una serie di boccette contenenti soluzioni di formammide ed etilcellosolve, in rapporti variabili, addizionate con dei coloranti (inchiostri): alla formammide pura corrisponde una tensione superficiale di 56 dyn/cm , all'etilcellosolve puro una tensione superficiale di 30 dyn/cm ; per percentuali variabili dei due componenti si hanno soluzioni aventi tensioni superficiali intermedie, come riportato in tabella 7.3.

Tramite un applicatore a pennello o a batuffolo imbevuto, viene stesa un po' di soluzione avente la minore tensione superficiale sulla superficie da analizzare: se la traccia del liquido risulta uniforme (superficie bagnabile) la tensione superficiale del materiale è minore od uguale a quella indicata sulla boccetta; se invece la traccia del liquido è disuniforme, suddivisa in goccioline, la superficie non è bagnabile ed occorre testarla con liquidi aventi una maggiore tensione superficiale, sino ad ottenere una traccia distinta ed uniforme.

| Percentuale volumetrica di formammide | Percentuale di etilcellosolve | Tensione sup. [dyn/cm] (a 23°C) |
|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 0 | 100,0 | 30 |
| 2,5 | 97,5 | 31 |
| 10,5 | 89,5 | 32 |
| 19,0 | 81,0 | 33 |
| 26,5 | 73,5 | 34 |
| 35,0 | 65,0 | 35 |
| 42,5 | 57,5 | 36 |
| 48,5 | 51,5 | 37 |
| 54,0 | 46,0 | 38 |
| 59,0 | 41,0 | 39 |
| 63,5 | 36,5 | 40 |
| 67,5 | 32,5 | 41 |
| 71,5 | 28,5 | 42 |
| 74,7 | 25,3 | 43 |
| 78,0 | 22,0 | 44 |
| 80,3 | 19,7 | 45 |
| 83,0 | 17,0 | 46 |
| 87,0 | 13,0 | 48 |
| 90,7 | 9,3 | 50 |
| 93,7 | 6,3 | 52 |
| 96,5 | 3,5 | 54 |
| 99,0 | 1,0 | 56 |

Tabella 7.3 Dati relativi alla tensione superficiale di soluzioni, a concentrazione variabile, di formammide ed etilcellosolve.

Per tensioni superficiali superiori a 56 dyn/cm è possibile utilizzare rapporti variabili di formammide ed acqua distillata (vedi tabella 7.4): si tratta di una soluzione non prevista dalla normativa che tuttavia è abbastanza utilizzata in campo industriale.

| Percentuale volumetrica di formammide | Percentuale di acqua | Tensione sup. [dyn/cm] (a 23°C) |
|--|-----------------------------|--|
| 100,0 | 0,0 | 56 |
| 81,2 | 18,8 | 58 |
| 65,0 | 35,0 | 60 |
| 47,0 | 53,0 | 62 |
| 30,6 | 69,4 | 64 |
| 18,2 | 81,8 | 66 |
| 8,6 | 91,4 | 68 |
| 3,6 | 96,4 | 70 |

Tabella 7.4 Dati relativi alla tensione superficiale di soluzioni, a concentrazione variabile, di formammide ed acqua distillata.

Le misure con inchiostri calibrati sono caratterizzate da una discreta riproducibilità, ma i valori ottenuti non sono tuttavia precisi come quelli misurati mediante apparecchiature, come quella schematizzata in figura 7.21; si tratta perlopiù di una tecnica che dà indicazioni relative, rispetto a standard predefiniti.

7.5.3 Microscopio a Forza Atomica (AFM)

Il principio di funzionamento di un microscopio a forza atomica è il seguente: una punta molto acuminata (dell'ordine dei micron) viene fatta "scorrere" sulla superficie del campione da analizzare. Le forze di interazione tra la punta e gli atomi della superficie in esame, dell'ordine dei nanonewton, provocano una deflessione della leva, o cantilever, sulla quale la punta è montata. Ad un cambiamento di topografia della superficie in esame corrisponde un cambiamento nella deflessione della leva, che viene rivelato dalla posizione di un fascio laser (vedi figura 7.22). Da una scansione sulla superficie del campione, si può ottenere un'immagine tridimensionale con un'accuratezza nella misura dell'altezza dell'ordine di 0.1 nm. Questa tecnica di microscopia permette di osservare campioni su scala nanometrica, si effettua in aria, non è distruttiva e non richiede preparazioni particolari.

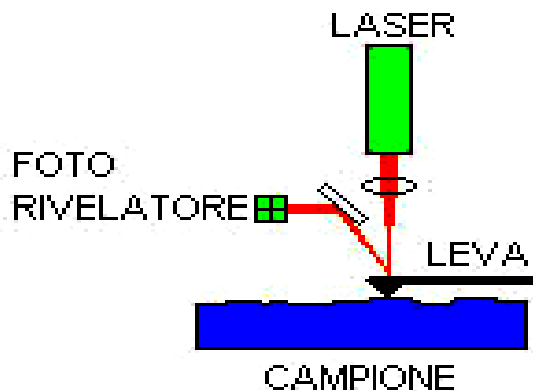


Figura 7.22 Schema di funzionamento di un microscopio a forza atomica.

Punta e campione sono posti ad una distanza variabile tra qualche Angstrom ed un centinaio di Angstrom. Il cantilever viene deflesso verso l'alto o il basso. Un rivelatore registra l'ampiezza della deflessione in corrispondenza di ogni punto e traduce tale valore in informazioni sulla topologia del campione in esame. C'è interazione tra la punta e il campione di natura sia attrattiva che/o repulsiva. La punta e il cantilever sono equivalenti ad una massa attaccata alla molla: per effetto dell'interazione con la superficie del campione, la molla oscilla fino a quando l'attrazione (repulsione) non è bilanciata dalla forza di reazione:

$$F = -k \cdot \Delta z \quad (22)$$

Dove k è la costante elastica della molla, mentre Δz è la deflessione.

Le punte sono appese ad una estremità del cantilever, in corrispondenza del punto in cui è focalizzato il laser. I microscopi AFM richiedono cantilever la cui costante elastica, k , sia ottimale, cioè più bassa della costante elastica equivalente di un sistema di atomi di un solido, dell'ordine di 10 N/m . La costante k dipende dalla forma, dalle dimensioni e dal materiale di cui è costituito il cantilever. Le punte sono in silicio o in nitruro di silicio (Si_3N_4).

Esistono tre tipi di analisi AFM:

1- Contact Mode Imaging: (tipo appena descritto) la variazione spaziale delle forze repulsive tra sonda e campione, o della posizione del cantilever viene convertita in immagine tridimensionale. Le forze coinvolte sono quelle repulsive di Van der Waals tra sonda e superficie e la forza applicata dal cantilever. Tali forze sono dell'ordine di $10^{-6} - 10^{-7} \text{ N}$.

2- Non Contact Mode: il cantilever oscilla senza toccare la superficie da analizzare e la sonda agisce nel campo delle forze di Van der Waals. La forza in questo caso è dell'ordine di 10^{-12}

N. Con questo metodo possono essere rilevate le aree contaminate o contenenti gruppi idrofobici.

3- Topping Mode: analogo al primo sistema ma qui vengono eliminate le forze laterali e di trascinamento. Questo perché il cantilever viene fatto oscillare in modo che la sonda tocchi il campione ad ogni oscillazione.

Bibliografia

- [1] <http://www.psrc.usm.edu/macrogalleria.htm>
- [2] Fuchs, O. *Polym. Handb*, 3rd edn., (eds. J. Brandrup and E.H. Immergut), Wiley Interscience, 1989
- [3] Norma Italiana, *Determinazione della caratteristiche a trazione*, UNI-EN-ISO 527/2 Gennaio 1997
- [4] Norma Italiana, *Determinazione della caratteristiche a trazione*, UNI-EN-ISO 527/2 Gennaio 1999
- [5] Yeh Wang, Feng Cheng, Yann Li, Kai Wu. *Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers*, *Composites Engineering* 35 (111-124), 2001
- [6] Zilig C, Reichert P, Dietsche F, *Kunststoffe* 1998;88;1812
- [7] Documentazione tecnica: SEM
- [8] http://www.ing.unitn.it/analisi_al_TEM.htm

Nanocompositi a Base EVA

Il copolimero polietilene-co-vinilacetato (EVA) utilizzato nel mio lavoro di ricerca contiene il 5% di vinilacetato ed è noto più semplicemente come EVA 5%.

Si è cercato di ottenere un polimero caricato con silicati naturali, eventualmente organicamente modificati, o idrossidi doppi di alluminio, il più omogeneamente dispersi a livello nanometrico, avvalendosi delle seguenti cariche:

- *Cloisite 15A, 20A e 30B;*
- *Bentone 108;*
- *Dellite 72T;*
- *Idrotalcite.*

Successivamente sono stati introdotti degli additivi anticondensa, visto che questi materiali sono pensati come film per ricoperture agricole innovative. Per questo motivo si è cercato di ottenere dei film il più idrofilici possibile in modo da evitare tutti i problemi connessi alla formazione di gocce d'acqua (come ampiamente descritto nel Capitolo 1). ^{[1] [2] [3]}

Sono stati testati due tipi di additivi anticondensa, uno a base di alchilammine che verrà indicato, per tutta la trattazione, come AntifogA; ed il secondo a base di acidi grassi a catena più o meno lunga (tensioattivi), che verrà indicato come AntifogB.

Successivamente sono stati introdotti, nelle varie formulazioni, anche dei compatibilizzanti in modo da ottenere una maggior dispersione della carica nella matrice polimerica. ^{[4] [5]}

Per la sintesi dei nanocompositi è stato utilizzato dapprima il plastografo Brabender che ha permesso un primo studio sul comportamento del polimero in fase di lavorazione e sulle quantità più adeguate di nanocarica da inserirvi; successivamente si è passati alla sintesi dei compositi mediante estrusore bi-vite co-rotante intermeshing della Collin. ^[6]

Durante la fase di sintesi al plastografo Brabender si è utilizzata come matrice polimerica quella dell' LDPE. Questa scelta si spiega in quanto l'LDPE è un polimero molto simile all'EVA

5% ma a differenza di quest'ultimo è stato più ampiamente studiato. Dell'LDPE si conoscevano già sia le temperature di lavorazione sia le eventuali problematiche connesse alla lavorazione stessa e all'introduzione di filler inorganici. Una volta messe a punto le adeguate temperature e giri vite per la sintesi di compositi a base LDPE si è passati all'estrusione di compositi a base EVA. In questo modo si sono ottenuti dei materiali mediante procedure che ricalcano quelle effettivamente utilizzate per la lavorazione industriale dell'EVA. [7]

Ultimo passaggio è stata l'estrusione in bolla dei materiali precedentemente ottenuti. L'estrusione in bolla è stata effettuata mediante impianto pilota direttamente presso la ditta PATI S.p.A. responsabile di questo progetto di ricerca e leader nel settore della produzione dei film in bolla. [8]

Tutti i vari materiali sono stati analizzati mediante prove termiche (TGA e DSC), meccaniche (trazioni sia su campioni ad osso di cane che su film dello spessore di 50µm), morfologiche (XRD, TEM e SEM e foto dei film estrusi) e di superficie (SCA).

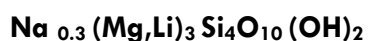
La discussione procederà innanzitutto con la descrizione delle prime prove effettuate al miscelatore Brabender su LDPE e successivamente ci sarà la descrizione dei compositi a base EVA ottenuti mediante estrusione.

Per semplificare la trattazione i vari campioni sono stati suddivisi in gruppi: nel primo sono descritti i campioni in EVA e varie cariche inorganiche (la percentuale di filler inorganico rimane fissa); nel secondo i campioni in EVA e varie cariche inorganiche con l'aggiunta degli additivi anticondensa; nel terzo e quarto sono discussi i campioni in EVA compatibilizzati e caricati con filler inorganici (a percentuale in peso fissa) con e senza gli additivi anticondensa; nel quinto e sesto verranno presentati i risultati ottenuti per i compositi a base EVA a varie percentuali in peso di idrotalcite in presenza o meno di additivi antigoccia.

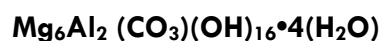
Infine nel settimo gruppo sono trattati i campioni in EVA, cariche inorganiche e diossido di titanio; innovativi sistemi trifase dove il sinergismo carica-diossido di titanio-additivo anticondensa sembra aver portato all'ottenimento di film polimerici a base EVA con le migliori caratteristiche meccaniche (resistenza a trazione) e di superficie (buoni guadagni in termini di idrofilicità).

8.1 Sintesi mediante Plastografo Brabender

Nella prima parte di questo lavoro sperimentale si è deciso di ottenere, mediante plastografo, dei compositi a base LDPE, cariche inorganiche ed additivi anticondensa. Si è così deciso di testare due tipi di cariche inorganiche il bentone108 (un fillosilicato) e l'idrotalcite (un idrossicarbonato). La figura 8.1 mostra la formula chimica di questi due filler inorganici.



a) Bentone108



b) Idrotalcite

Figura 8.1 Struttura chimica della due cariche inorganiche introdotte nella matrice dell'LDPE.

8.1.1 Sintesi dei Campioni

Sono stati sintetizzati vari campioni di LDPE caricati con le due cariche inorganiche, con i due masterbatches di additivo antifog (AntifogA e AntifogB) e con una miscela di carica inorganica e masterbatches anticondensa. La carica inorganica è presente per circa il 2.5% in peso, mentre l'additivo anticondensa per il 4%.

| Campione | Quantità di polimero (g) | Quantità di nanocarica (g) | Quantità di additivo anticondensa (g) | Percentuale di nanocarica (%) | Torque (Nm) |
|-------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------|
| LDPE | 43 | - | - | - | 57 |
| LDPE BEN | 43 | 2.1 | - | 3.1 | 86 |
| LDPE IDR | 43 | 2.1 | - | 2.3 | 70 |
| LDPE AntifogB | 42 | - | 3.3 | - | 55 |
| LDPE AntifogA | 42 | - | 3.3 | - | 65 |
| LDPE BEN AntifogA | 42 | 2.1 | 3.3 | 2.6 | 65 |
| LDPE BEN AntifogB | 42 | 2.1 | 3.3 | 3.2 | 57 |
| LDPE IDR AntifogA | 43 | 2.0 | 3.5 | 1.8 | 60 |
| LDPE IDR AntifogB | 43 | 2.0 | 3.3 | 2.3 | 48 |

Tabella 8.1 Dati relativi alla produzione dei diversi campioni mediante plastografo Brabender.

In tutti casi i campioni compositi e/o additivati sono stati realizzati mantenendo costanti i parametri operativi ovvero: la temperatura di sintesi a 170°C, la velocità di rotazione dei rotori a 130 giri/minuto e scegliendo come tempistica di produzione 5 minuti.

La tabella 8.1 riassume i dati relativi alla produzione dei diversi campioni e riporta anche le quantità relative agli additivi ed alle cariche inserite nella matrice polimerica. La percentuale di nanocarica riportata è stata calcolata tramite analisi termogravimetrica in atmosfera reattiva (all'aria) quantificando il residuo a 600°C. Questo dato serve a confermare che la quantità di carica inorganica inserita nei diversi campioni è compresa tra il 2 e il 3%. Invece il dato relativo al *torque* si riferisce alla sforzo di taglio che agisce sul materiale durante la produzione dei campioni.

I materiali sintetizzati sono stati successivamente pressati in modo da ottenere dei film e sono stati, così, sottoposti a varie analisi.

8.1.2 Analisi dei Dati Sperimentali

8.1.2.1 Termogravimetria (TGA)

Tutte le analisi termogravimetriche sono state effettuate tra 40 e 900°C con rampe di 20°C/minuto, in atmosfera reattiva (ossia all'aria) in modo da calcolare l'eventuale residuo inorganico.

Queste analisi hanno permesso di valutare la resistenza termica dei vari campioni; la tabella 8.2 riporta per ogni campione la temperatura a cui si è riscontrata la massima velocità di perdita in peso percentuale ossia la temperatura di decomposizione dei campioni stessi. ^[9]

Appare chiaro che, laddove siano state introdotte cariche inorganiche nella matrice del polietilene, aumenta la temperatura di decomposizione del materiale ossia, il composto acquisisce una maggior stabilità termica. Per esempio l'LDPE tal quale ha temperatura di massima velocità di decomposizione attorno ai 400°C mentre qualora sia stata introdotta l'idrotalcite, nella matrice, tale temperatura arriva ai 420°C e nel campione contenente idrotalcite ed AntifogB si passa a 474°C. Per questo motivo si può dire che, in generale, l'additivazione e/o il caricamento dell'LDPE ha consentito di ottenere campioni più resistenti termicamente. ^{[10] [11]}

| Campione | Temperatura di massima velocità di decomposizione (°C) |
|-------------------------|---|
| LDPE | 402.9 |
| LDPE BEN | 447.7 |
| LDPE IDR | 422.4 |
| LDPE AntifogB | 426.2 |
| LDPE AntifogA | 417.4 |
| LDPE BEN AntifogA | 447.7 |
| LDPE BEN AntifogB | 470.4 |
| LDPE IDR AntifogA | 399.7 |
| LDPE IDR AntifogB | 474.1 |

Tabella 8.2 Dati relativi alla temperatura di massima velocità di decomposizione dei campioni sintetizzati tramite plastografo Brabender, ottenuti mediante analisi TGA.

8.1.2.2 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)

Per quanto riguarda le analisi di calorimetria a scansione differenziale, sono state eseguite sfruttando un ciclo termico da -5 a 130°C, da 130 a 0°C e da 0 a 130°C, con rampa di temperatura di 10°C/minuto; tutte le analisi sono state effettuate in atmosfera inerte.

La tabella 8.3 mostra le temperature di fusione e cristallizzazione registrate nelle varie analisi ed il grado di cristallinità calcolato per i vari campioni.

Come si evince dai dati riportati, l'introduzione nella matrice di polietilene degli additivi anticondensa e/o delle cariche inorganiche, non comporta delle variazioni evidenti sia nelle temperature di fusione e cristallizzazione che nella percentuale di cristallinità. Segno che sia le cariche che l'additivo anticondensa non disturbano la nucleazione e l'accrescimento delle sferuliti nell'LDPE. [12]

| Campione | Temperatura Cristallizzazione (°C) | Temperatura Fusione (°C) | Percentuale di Cristallinità (%) |
|-----------------------|------------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| LDPE | 97.3 | 109.7 | 30.2 |
| LDPE BEN | 92.2 | 112.4 | 28.3 |
| LDPE IDR | 94.3 | 110.2 | 29.0 |
| LDPE AntifogB | 93.1 | 110.0 | 32.0 |
| LDPE AntifogA | 92.8 | 110.6 | 32.2 |
| LDPE BEN AntifogA | 92.8 | 111.5 | 29.5 |
| LDPE BEN AntifogB | 92.3 | 111.5 | 23.2 |
| LDPE IDR Anti-fog AL | 93.6 | 110.9 | 27.5 |
| LDPE IDR Anti-fog ALS | 92.3 | 111.5 | 25.9 |

Tabella 8.3 Dati relativi alle temperature di fusione e cristallizzazione dei diversi campioni sintetizzati tramite plastografo Brabender, registrate mediante analisi DSC.

8.1.2.3 Prove Meccaniche di Resistenza a Trazione

Per valutare le proprietà meccaniche dei diversi campioni sono stati stampati dei provini di dimensioni standard (spessore di 1.9 mm e larghezza di 10.0 mm) e sono stati sottoposti a prove di trazione al dinamometro così da calcolarne il modulo elastico a trazione (E), l'allungamento allo snervamento (A_s), la sollecitazione a snervamento (σ_s) ed a rottura (σ_r) e l'allungamento percentuale a rottura (A_r).

La tabella 8.4 sintetizza i risultati ottenuti.

Nel caso dei campioni in questione si osserva un abbassamento del modulo elastico (E) passando dal polietilene tal quale a quello additivato e caricato. Ciò significa che i materiali sintetizzati sono meno rigidi rispetto all'LDPE, la conferma viene anche dai dati relativi all'allungamento percentuale a rottura (A_r) che aumenta passando dalla matrice pura a quella additivata e caricata. [8] [13]

Le due eccezioni sono i campioni di LDPE caricato con idrotalcite e bentone dove, invece, si è riscontrato un aumento del modulo elastico ossia si è verificato un irrigidimento del materiale.

Nel caso specifico dell'introduzione dell'idrotalcite si è verificato un aumento dell'allungamento percentuale a rottura e questa è una tipica conseguenza dell'introduzione di cariche inorganiche silicatiche nanodimensionali nelle matrici polimeriche.

Il guadagno in rigidità ottenuto con l'introduzione della bentonite, invece, è accompagnato da un abbassamento nell'allungamento percentuale a rottura probabilmente da imputare ad una non del tutto sufficiente intercalazione tra carica e matrice di LDPE.

Nel caso dell'LDPE caricato con idrotalcite, inoltre, è importante sottolineare che non si è riscontrato un peggioramento nelle caratteristiche a snervamento rispetto alla matrice di polietilene tal quale. Al contrario, l'introduzione del bentone ha comportato un forte abbassamento dell'allungamento allo snervamento. [13]

| Campione | A_s (%) | σ_s (MPa) | σ_r (MPa) | E (MPa) | A_r (%) |
|-------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------|------------------------------|
| LDPE | 70.6 | 10.6 | 8.9 | 169.3 | 272.0 |
| LDPE BEN | 12.1 | 10.2 | 7.7 | 179.2 | 180.8 |
| LDPE IDR | 62.8 | 10.8 | 12.3 | 177.5 | 318.2 |
| LDPE AntifogB | 72.1 | 10.2 | 12.5 | 124.7 | 397.6 |
| LDPE AntifogA | 70.2 | 10.3 | 10.9 | 110.0 | 470.2 |
| LDPE BEN AntifogA | 70.0 | 9.4 | 10.6 | 110.6 | 321.3 |
| LDPE BEN AntifogB | 50.5 | 9.2 | 9.5 | 115.7 | 250.1 |
| LDPE IDR AntifogA | 36.8 | 9.1 | 8.5 | 111.7 | 203.4 |
| LDPE IDR AntifogB | 15.3 | 9.8 | 7.5 | 128.1 | 174.5 |

Tabella 8.4 Dati relativi alle proprietà meccaniche dei campioni sintetizzati, ottenuti mediante prove di trazione al dinamometro.

Per quanto riguarda i campioni caricati con i due master antifog si nota un calo di rigidità, valutabile sia in termini di abbassamento del modulo elastico che di aumento dell'allungamento a rottura. Ciò può essere dovuto al fatto che i comuni master commerciali sono costituiti da polimero a più basso peso molecolare ed a più alto melt flow index, rispetto al polimero da additivare; questo per aumentare la dispersione del master stesso nel polimero. Nel caso dei campioni caricati con idrotalcite ed additivati con i due master antifog,

non si riscontrano differenze sostanziali se non il fatto che nel campione in cui era stato introdotto l'AntifogB si ottiene una rigidità più elevata. E' importante sottolineare, però, che questi due campioni mostrano bassi allungamenti a snervamento percentuali probabilmente a causa di una scarsa dispersione della carica nella matrice, resa meno viscosa dalla presenza del master. Per quanto riguarda i campioni di LDPE caricato con bentone e master antifog, anche qui non si vedono differenze sottolineabili, ma in tal caso l'allungamento a snervamento resta, comunque, abbastanza alto segno che il bentone riesce a disperdersi bene nella matrice del polietilene anche in presenza del master anticondensa. [8] [14]

8.1.2.4 Misure di Angolo di Contatto Statico (SCA)

La misura di angolo di contatto statico è la tecnica di analisi della superficie più semplice utilizzata per avere informazioni sull'energia superficiale di un solido. Si utilizzano due liquidi di prova aventi caratteristiche diverse: un liquido polare (acqua) ed uno apolare (diiodometano). In seguito all'acquisizione di diverse misure dell'angolo di contatto, con i due diversi liquidi, viene calcolata la tensione superficiale del solido basandosi su uno degli appositi algoritmi presenti nel software. I dati relativi agli angoli di contatto ed alla tensione superficiale per i campioni sono riportati in tabella 8.5.

Per confronto sono stati riportati anche i dati relativi all'analisi SCA effettuata sul film di LDPE prodotto dalla ditta PATI S.p.A. mediante estrusione in bolla. C'è una marcata differenza, in termini di tensione superficiale, tra questo film e quello sintetizzato in laboratorio: quest'ultimo è molto più bagnabile (ha energia superficiale quasi raddoppiata). Ciò è probabilmente dovuto alla serie di imperfezioni superficiali che si creano nel film, prodotto in laboratorio, durante le operazioni di stampaggio mediante pressa. In tal senso appare chiaro che tanto meno liscia è la superficie del film, tanto questo è più facilmente bagnabile. La spiegazione a questo comportamento può essere ricercata nel fatto che le disomogeneità superficiali inducono ad una rottura della tensione superficiale dell'acqua, che condensa sul film polimerico con angoli di contatto molto meno elevati. [4]

Altro dato interessante è che la stessa idrotalcite, introdotta nella matrice polimerica inizialmente come carica inorganica, concorre anche ad un buon innalzamento della tensione superficiale dei campioni per cui può essere considerata, a buon diritto, un possibile additivo anticondensa oltre che un rinforzante del materiale. [5]

| Campione | Angolo Contatto con H₂O (°) | Angolo Contatto con CH₂l₂ (°) | Tensione Superficiale (mN/m) |
|-------------------------|---|--|---|
| LDPE film PATI | 97.1 | 93.9 | 14.5 |
| LDPE | 83.4 | 56.2 | 31.5 |
| LDPE BEN | 119.5 | 42.4 | 53.1 |
| LDPE IDR | 58.1 | 74.3 | 53.8 |
| LDPE AntifogB | 87.8 | 63.5 | 27.3 |
| LDPE AntifogA | 47.7 | 71.9 | 52.1 |
| LDPE BEN AntifogA | 51.4 | 65.2 | 48.1 |
| LDPE BEN AntifogB | 98.9 | 53.5 | 33.4 |
| LDPE IDR AntifogA | 72.6 | 53.1 | 36.1 |
| LDPE IDR AntifogB | 88.9 | 60.0 | 28.8 |

Tabella 8.5 Dati relativi alle misure di angolo di contatto statico condotte sui campioni sintetizzati.

Nei campioni caricati con le due cariche inorganiche e masterbatches anticondensa, invece, non si sono registrati alti valori di tensioni superficiali. Probabilmente, in questi casi, le lamelle silicatiche hanno impedito ad una parte delle molecole di tensioattivo di raggiungere la superficie e ciò è proprio quello che si desiderava. [8] [15]

Per concludere vale la pena sottolineare che i campioni di LDPE caricati con le due cariche inorganiche e con i due masterbatches anticondensa sono stati inviati alla ditta PATI S.p.A. per essere sottoposti a prova di gocciolamento in vasca termostata. Tale prova si è protratta per un mese ed ha evidenziato che il migliore campione sintetizzato in termini di bagnabilità è quello caricato con idrotalcite. Nella superficie di questo materiale, infatti, non si è innescata la formazione di gocce d'acqua neppure dopo un mese ma si è creato un film liquido continuo. La figura 8.2 (a, b e c) mostra delle fotografie relative alla prova in vasca termostata, effettuata nella sede dell'azienda, relativa ai campioni di LDPE tal quale ed additivati con il bentone e l'idrotalcite ed il master AntifogA. [16] [17] [18]



Figura 8.2 (a) Film in LDPE tal quale.

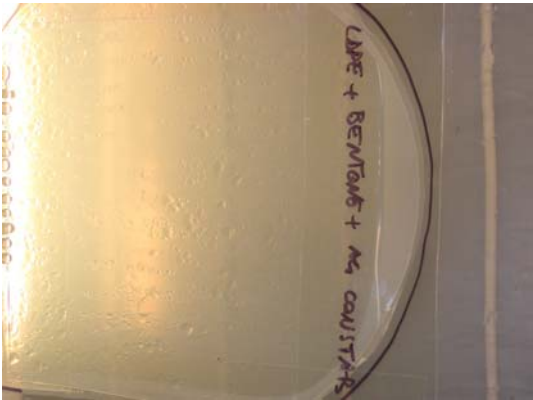


Figura 8.2 (b) Film in LDPE caricato con Bentone e master AntifogA.

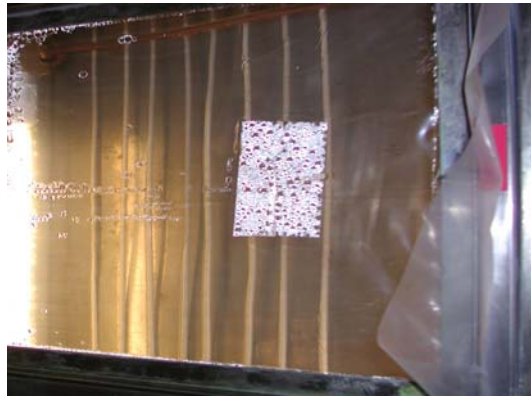


Figura 8.2 (c) Film in LDPE caricato con Idrotalcite e master AntifogA.

Figura 8.2 Prova in vasca termostata relativa ai campioni di LDPE bianco e caricato con cariche inorganiche ed additivi anticondensa.

8.2 Sintesi mediante Estrusore Bivite ^[19]

Le caratteristiche geometriche delle viti dell'estrusore, utilizzato nella sintesi dei nanocompositi a matrice polimerica, sono le seguenti: numero di diametri $(L/D)=24$, $D=30\text{mm}$ e $L = 720\text{mm}$ (lunghezza del sistema cilindro-viti).

Da prove eseguite nella prima parte della sperimentazione si è appreso che, per raggiungere i risultati migliori dal punto di vista del modulo elastico e di tutte le altre proprietà correlate all'esistenza di una dispersione il più possibile esfoliata delle lamelle silicatiche, si deve passare attraverso prima la creazione di un *masterbatch* (denominato più semplicemente *master*) contenente circa il 25% di carica inorganica e successivamente diluirlo in modo da ottenere dei nanocompositi al 1-4% di carica silicatica, a seconda delle esigenze.

I *masterbatches* sono largamente utilizzati nel settore industriale e consistono in un materiale polimerico con un'elevata concentrazione di un opportuno additivo (in genere coloranti organici od inorganici) che viene prodotto e venduto allo scopo di essere poi facilmente diluito, durante l'estrusione, nello stesso polimero oppure in un polimero comunque ad esso compatibile.

La tecnica di alimentazione adottata per ottenere il master è stata: il polimero e/o il compatibilizzante vengono miscelati tramite dry-blend con la nanocarica (ovviamente i vari componenti sono miscelati nelle percentuali desiderate) e alimentati all'interno dell'estrusore.

La successiva diluizione del master, precedentemente ottenuto, si effettua introducendo nel sistema viti-cilindro lo stesso master in uno dei due dosatori collegati all'estrusore, mentre il polimero tal quale (più, eventualmente, l'Antifog) si alimenta dal secondo dosatore.

Come fase iniziale del processo sono stati preparati i *masterbatches*: con un'operazione di dry-blend sono stati mescolati, a freddo, manualmente la polvere essiccata (in stufa a 110°C per più di 24 ore) di nanocarica ed i pellets di polimero, il tutto opportunamente pesato nelle adeguate proporzioni.

La miscela così ottenuta è stata versata, tramite una tramoggia, direttamente in estrusore.

Le condizioni di processo utilizzate nella fase di preparazione dei master per l'EVA sono elencate in tabella 8.6:

| T ($^{\circ}\text{C}$) | Giri vite (rpm) |
|--------------------------|-----------------|
| 140-150-150-170-170 | 40 |

Tabella 8.6 Parametri di estrusione dei master in EVA.

Successivamente si passa alla fase di diluizione dei vari master utilizzando lo stesso profilo di temperatura ma aumentando il numero di giri vite da 40 a 120 rpm così da incrementare gli sforzi di taglio impartiti al materiale e facilitare la dispersione della carica inorganica nel fuso polimerico.

Alla fase di estrusione delle mescole diluite segue la fase di caratterizzazione dei diversi materiali e successivamente la fase di filmatura in bolla.

L'estrusione di nanocompositi mediante un unico passaggio in estrusore, ovvero l'ottenimento diretto di compositi già nelle percentuali volute di nanocarica (senza cioè il passaggio attraverso un master e la sua successiva diluizione) porta ad una insufficiente dispersione della carica nel materiale; si creano degli agglomerati di filler che diventano ben visibili una volta filmati i campioni.

Tutti i campioni sono stati filmati grazie all'impianto pilota disponibile presso l'azienda PATI S.p.A.; si è scelto di ottenere dei film dello spessore di 50 μm ossia paragonabile allo spessore dei comuni film in EVA utilizzati nel campo delle ricoperture agricole.

8.2.1 Nanocompositi a Base EVA e Cariche Inorganiche ^[20]

In questa prima parte della discussione sui campioni a base EVA estrusi, vengono considerati compositi aventi una percentuale costante di nanocarica (1.5% in peso) dove si è variato il tipo di filler. La matrice è EVA 5% e la metodologia di sintesi (comprese le scelte nel processo di estrusione) sono quelle descritte in precedenza (§ 8.2).

Sono qui descritte le proprietà di compositi a base EVA con l'1.5% di filler inorganici quali: dellite 72T (D72T), cloisiti 15A, 20A e 30B (CLO 15A, CLO 20A e CLO 30B) e bentone108 (BEN108).

8.2.1.1 Analisi Termiche

8.2.1.1.1 Analisi Termogravimetrica (TGA)

Per verificare la stabilità termica e l'effettiva quantità di silicato presente all'interno del nanocomposito, sono state eseguite analisi TGA in aria a 20°C/min con una rampa di temperatura da 40°C a 900°C.

La figura 8.3 mostra l'andamento delle analisi TGA eseguite. Nella tabella 8.7 vengono invece riportati i valori delle temperature di massima velocità di decomposizione ed il valore del residuo calcolato a 900°C.

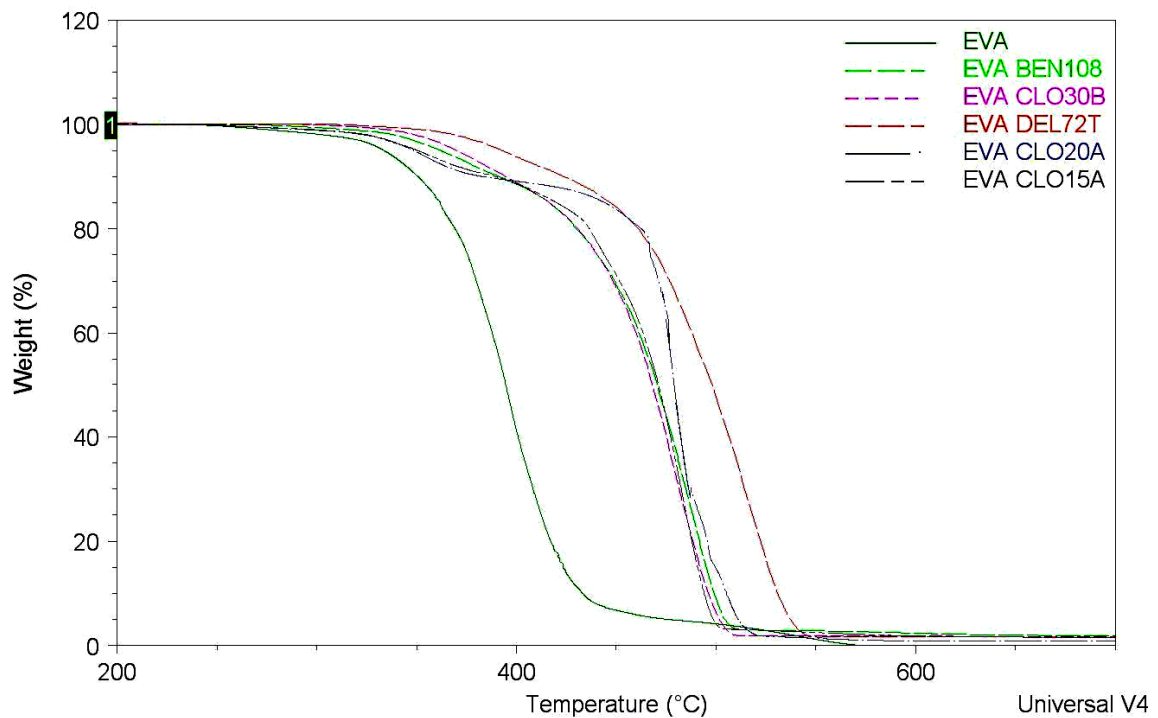


Figura 8.3 Andamenti delle curve termogravimetriche per i compositi a base EVA e varie cariche inorganiche.

In figura 8.3 è riportato l'andamento delle curve termogravimetriche da 200 a 700°C in quanto all'interno di questo intervallo si ha la degradazione dei compositi. Si può osservare che la decomposizione dell'EVA (sia tal quale che additivato) passa attraverso due step di degradazione: il primo attorno ai 360-370°C e si deve al rilascio di acido acetico da parte della matrice, il secondo attorno ai 470°C e si deve alla vera e propria decomposizione delle catene del polimero. [21]

Appare evidente che l'introduzione delle nanocariche inorganiche vada ad aumentare la temperatura di decomposizione della matrice, ovvero i nanocompositi sintetizzati acquisiscono una maggior stabilità termica. Da precisare che i valori della temperatura sono stati calcolati mediante il picco di intensità massima della derivata prima alla curva termogravimetrica.

Le cariche che meglio hanno stabilizzato termicamente i compositi sono le cloisiti 20A e 15A che hanno portato un aumento del circa 10% sulla temperatura di decomposizione del composito rispetto all'EVA tal quale (si passa, infatti, da una temperatura di decomposizione dell'EVA a 440.09°C del composito a base EVA e cloisite 20A). [22] [23]

I valori del residuo riportati sono stati calcolati a 900°C (temperatura alla quale tutta la parte organica è sicuramente decomposta) ed hanno confermato l'ottenimento di compositi alla percentuale di filler inorganico desiderata. [24] [25]

| Campione | Temperatura di massima velocità di decomposizione(°C) | Residuo (%) |
|-----------------|--|------------------------|
| EVA | 440.09 | - |
| EVA BEN108 | 475.21 | 1.4 |
| EVA CLO30B | 437.07 | 1.5 |
| EVA DEL72T | 450.18 | 1.5 |
| EVA CLO20A | 483.97 | 1.6 |
| EVA CLO15A | 479.25 | 1.5 |

Tabella 8.7 Temperature di massima velocità di decomposizione per i compositi a base EVA e valori del residuo percentuale inorganico misurati a 900°C.

8.2.1.1.2 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)

Per quanto riguarda le analisi di calorimetria a scansione differenziale condotte sui compositi, sono state eseguite sfruttando un ciclo termico da -5 a 130°C, da 130 a 0°C e da 0 a 130°C, con rampa di temperatura di 10°C/minuto, tutte le analisi sono state effettuate in atmosfera inerte. La tabella 8.8 riporta le temperature di fusione e cristallizzazione registrate nelle varie analisi.

| Campione | Temperatura di fusione (°C) | Temperatura di cristallizzazione (°C) |
|-----------------|--|--|
| EVA | 105.46 | 86.22 |
| EVA BEN108 | 106.04 | 85.32 |
| EVA CLO30B | 105.94 | 86.30 |
| EVA DEL72T | 105.14 | 86.44 |
| EVA CLO20A | 104.40 | 85.93 |
| EVA CLO15A | 105.93 | 85.34 |

Tabella 8.8 Temperature di fusione e cristallizzazione dei compositi a base EVA calcolati mediante analisi DSC.

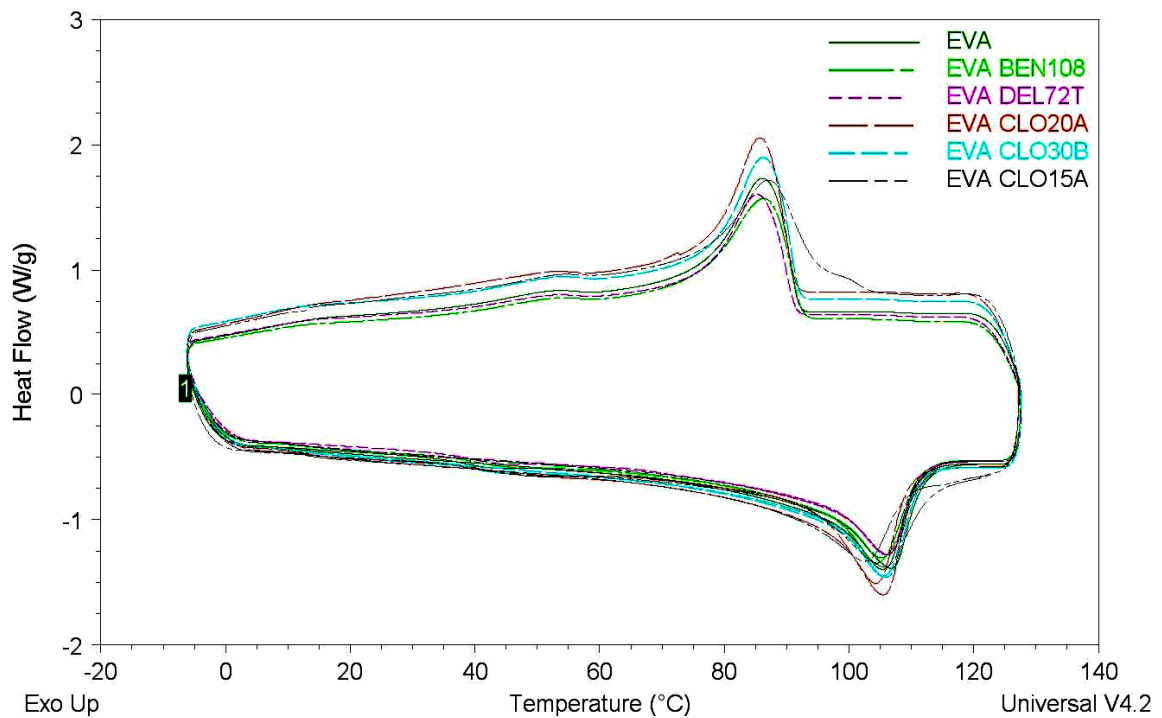


Figura 8.4 Termogrammi relativi ai compositi a base EVA.

Nel caso dell'EVA non è possibile calcolare la percentuale di cristallinità poiché in letteratura non è disponibile il valore del calore di fusione di un campione di EVA cristallino al 100%.

Come si evince dai dati riportati, l'introduzione nella matrice dell'EVA delle cariche inorganiche comporta delle variazioni contenute nelle temperature sia di fusione che di cristallizzazione. [26]

Per questo motivo la presenza della nanocarica non sembra avere né un effetto enucleante né di disturbo per l'aumento delle dimensioni delle sferuliti nell'EVA. [27]

8.2.1.2 Analisi Meccaniche di Resistenza a Trazione

L'analisi delle curve sforzo-deformazione delle prove a trazione fornisce informazioni sul comportamento a rottura ed a snervamento e sul modulo elastico del materiale in esame. In particolare la misura del modulo elastico permette di avere una stima del reale effetto della nanocarica sulle caratteristiche meccaniche del materiale ottenuto.

Vale la pena ricordare che in campo elastico (dove la curva sforzo-deformazione segue un andamento lineare) la deformazione avviene per un movimento recuperabile delle catene. Superato il limite di snervamento le deformazioni diventano permanenti, i movimenti delle catene portano alla rottura degli *entanglements* fra le molecole, a scorrimenti lungo piani cristallini ed a formazione di cricche e cavità. Dopo il completo strizionamento del provino lo sforzo applicato rimane più o meno costante fino all'insorgere di fenomeni di incrudimento, che

corrispondono ad aumenti dello sforzo applicato per mantenere costante la velocità di deformazione impostata. In questa fase si passa gradualmente dalla rottura dei legami secondari delle macromolecole, alla vera e propria rottura della catena principale.

Le prove a trazione sono state eseguite sia su classici provini ottenuti per stampaggio a compressione dai pellets estrusi con estrusore bivate (le cui forma e dimensioni sono descritte dalla norma UNI EN ISO 527), sia sui film estrusi in bolla.

I risultati riportati sono in termini di sollecitazione a rottura (σ_r), allungamento a rottura (Ar) e modulo elastico a trazione (E) sia per i provini ottenuti mediante stampaggio a compressione (“ossi di cane”) che per i film; da sottolineare che le caratteristiche a snervamento non sono rilevabili dalle curve sforzo-deformazione per i film per cui non sono state riportate.

| Campione | σ_r (MPa) | Ar (%) | E (MPa) | $\sigma_{r \text{ film}}$ (MPa) | Ar film (%) | E film (MPa) |
|------------|------------------|--------|---------|---------------------------------|-------------|--------------|
| EVA | 11.49 | 605.34 | 65.52 | 14.64 | 343.39 | 68.54 |
| EVA BEN108 | 12.36 | 648.41 | 53.93 | 16.65 | 367.37 | 81.34 |
| EVA CLO30B | 12.38 | 545.02 | 80.49 | 21.79 | 375.11 | 100.59 |
| EVA DEL72T | 11.51 | 526.20 | 73.49 | 21.46 | 349.92 | 82.53 |
| EVA CLO20A | 8.91 | 466.45 | 94.27 | 46.27 | 315.70 | 243.01 |
| EVA CLO15A | 10.51 | 403.16 | 69.31 | 41.20 | 237.02 | 167.43 |

Tabella 8.9 Dati relativi alle prove a trazione condotto sui provini ad osso di cane e sui film di EVA composito. σ_r sta per sollecitazione a rottura, Ar per allungamento a rottura e E per modulo elastico.

Si ricordi che i film estrusi hanno spessori dell'ordine dei 50 μm , ovvero paragonabili alle dimensioni dei film utilizzati come ricoperture per serre nel campo agricolo (uno dei settori di massimo utilizzo di film in EVA). Pertanto tali film hanno già caratteristiche dimensionali proprie del prodotto finito e commerciale. ^[1]

Per quanto riguarda i dati relativi alla sollecitazione a rottura si osserva che le prove condotte sui provini, non mostrano delle variazioni apprezzabili (rispetto al dato relativo all'EVA tal quale) mentre i dati relativi ai film mostrano un netto aumento della sollecitazione a rottura con l'introduzione delle cloisiti 20A e 15A. ^[13]

Un trend analogo si riscontra anche per i dati relativi al modulo elastico dove, nuovamente la cloisite 20A ha portato i miglioramenti più evidenti. Questo filler è quello che ha maggiormente irrigidito la matrice EVA. Questa affermazione è confermata anche dai dati di allungamento percentuale a rottura: i materiali nanocompositi a base EVA e cloisiti 15 e 20A sono quelli in cui si è registrata la diminuzione più evidente dell'allungamento. Per cui i campioni compositi più rigidi arrivano prima a rottura. Inoltre il composito a base EVA e

cloisite 20A sembra essere quello che ha dato il miglior compromesso tra aumento di rigidità (+200% nella sollecitazione a rottura e +250% nel modulo elastico) e diminuzione nell'allungamento a rottura (-10%). Vale lo stesso discorso anche per la dellite 72T, solo che qui i guadagni in rigidità sono stati più contenuti. [2] [14] [19]

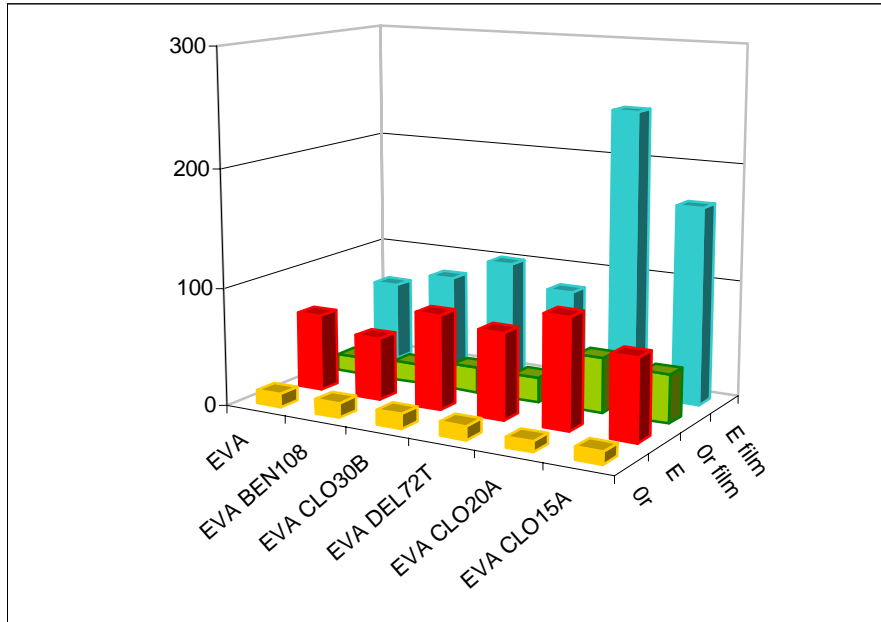


Figura 8.5 Istogrammi relativi alle prove a trazione dei compositi a base EVA con il 1.5% di carica inorganica. Or ed Or_{film} si riferiscono ai dati di sollecitazione a rottura mentre E ed E_{film} ai valori dei moduli elastici; rispettivamente ricavati dalle prove di trazione effettuate su provini e su film.

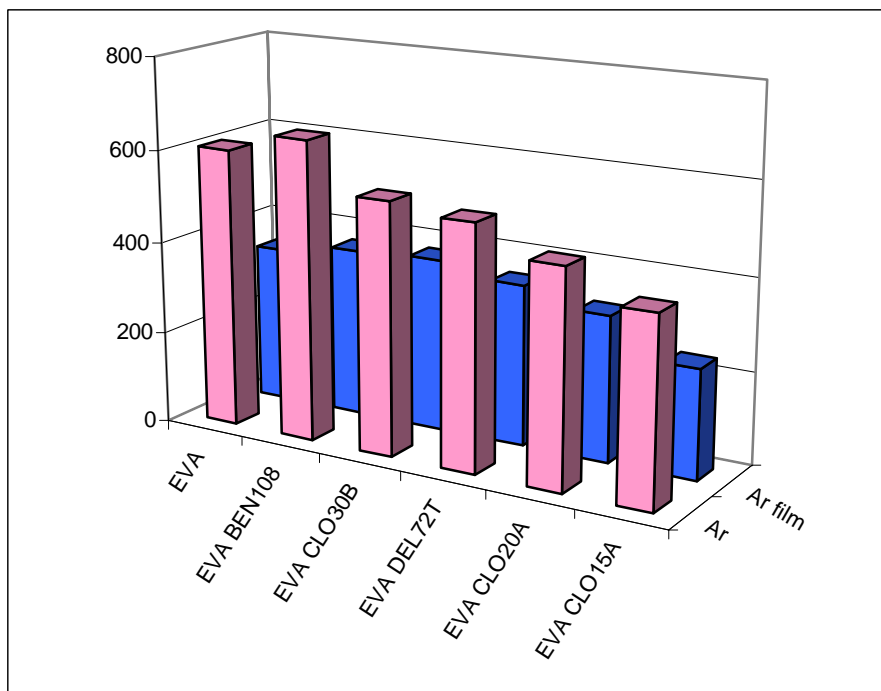


Figura 8.6 Istogrammi relativi alle prove a trazione dei compositi a base EVA con il 1.5% di carica inorganica. Ar ed Ar_{film} si riferiscono ai dati di allungamento a rottura percentuale; rispettivamente ricavati dalle prove di trazione effettuate su provini e su film.

8.2.1.3 Analisi Morfologica

8.2.1.3.1 Diffrazione dei Raggi X (XRD)

La spaziatura interlamellare dei composti smectitici è valutabile mediante l'analisi di diffrazione di raggi X, prodotta da un'opportuna sorgente, derivata dall'interazione degli stessi con la struttura cristallina della carica. L'attenuazione, scomparsa o spostamento a basso angolo 2θ (angolo e distanza interlamellare sono inversamente proporzionali) del picco relativo al segnale della carica è indice di una mutazione morfologica del silicato disperso nel polimero; più precisamente:

- ❖ lo spostamento del picco a basso angolo è segno di un allargamento della spaziatura interlamellare (intercalazione del polimero all'interno della struttura smectitica),
- ❖ l'attenuazione o scomparsa del picco è indice di attenuazione o scomparsa del fenomeno di diffrazione a causa della parziale distruzione della struttura smectitica (esfoliazione).

È da sottolineare che per stabilire l'avvenuta intercalazione delle lamelle si deve considerare non tanto l'altezza dell'intensità dei picchi, in quanto dipende dalle condizioni di prova e dal campione esaminato, ma il valore dell'angolo di diffrazione, indice dell'eventuale spostamento della distanza interlamellare. [26]

In figura 8.7, 8.8 e 8.9 sono messi a confronto i diffrattogrammi del polimero tal quale, delle cariche e dei compositi ottenuti.

Come si evince dalla figura 8.7, il picco di diffrazione della dellite 72T, nel nanocomposito, si è spostato verso angoli più bassi. Questo è segno di un'avvenuta intercalazione della carica nell'EVA. Il picco resta comunque ben visibile ed intenso, ciò fa pensare che la carica mantenga, comunque, un ordine a lungo raggio nel polimero, proprio per questo motivo l'esfoliazione è da escludere. [28] [29]

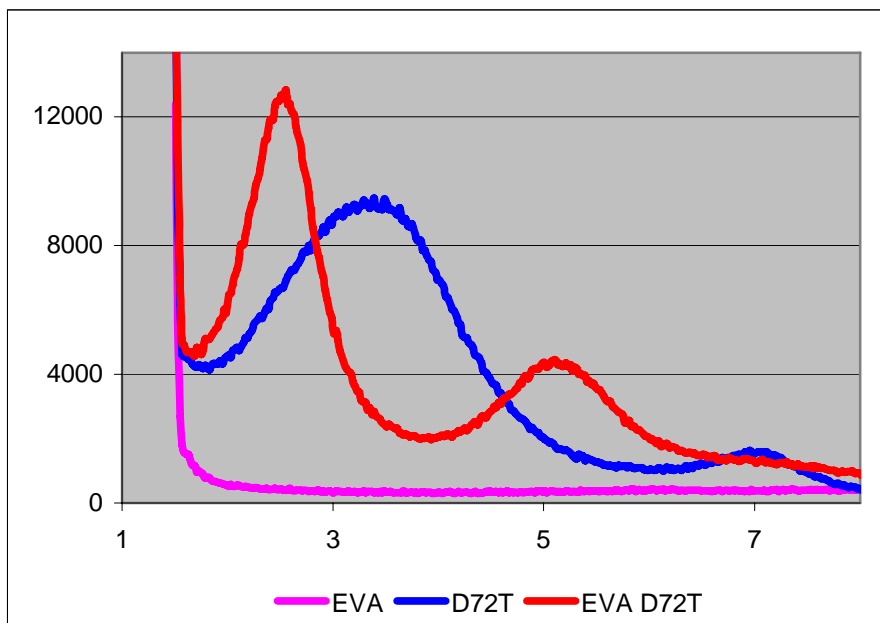


Figura 8.7 Diffratogrammi relativi ai nanocompositi a base di EVA e dellite 72T.

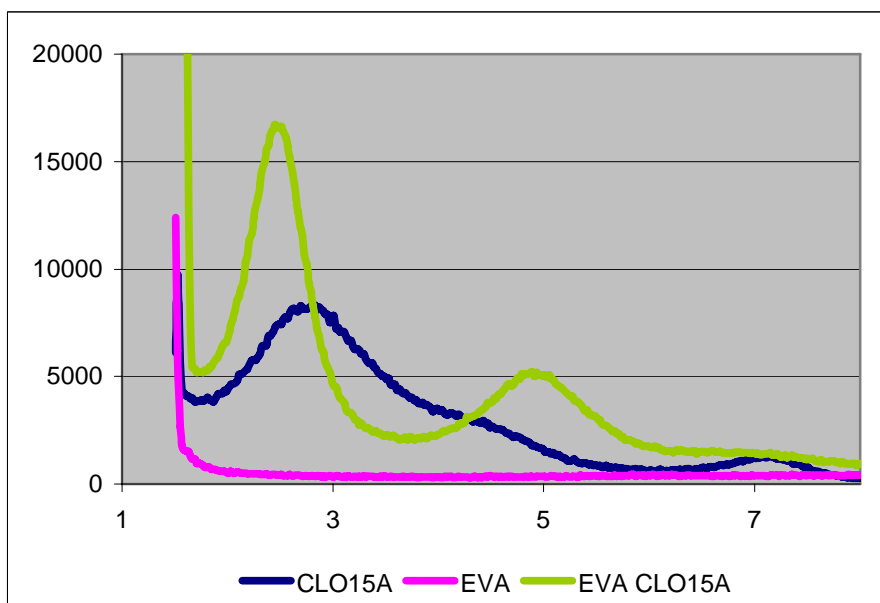


Figura 8.8 Diffratogrammi relativi ai nanocompositi a base di EVA e cloisite 15A.

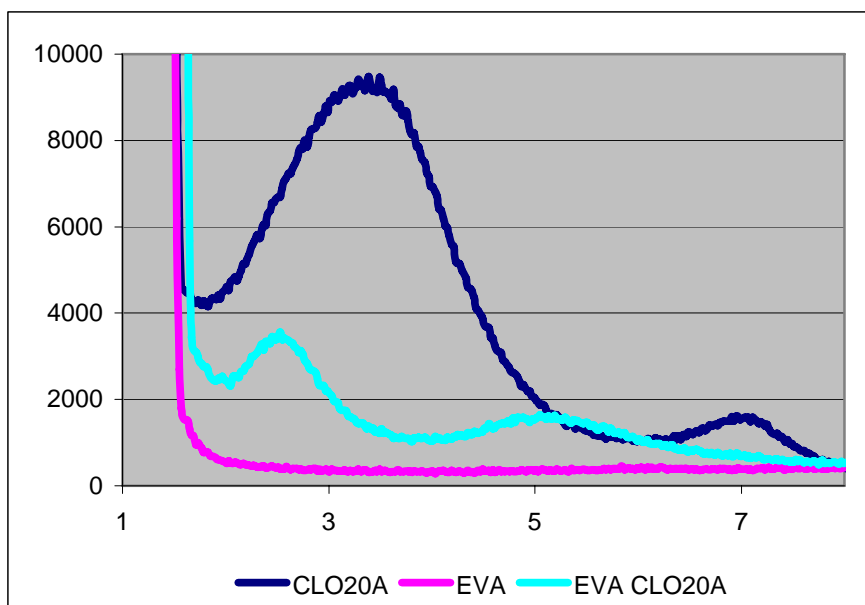


Figura 8.9 Diffratogrammi relativi ai nanocompositi a base di EVA e cloisite 20A.

Stesso discorso va fatto per le due cloisite: nuovamente il picco di diffrazione della carica, nel composito, si sposta ad angoli più bassi. Ciò fa pensare ad un aumento delle distanze interlamellari del filler inorganico e quindi ad una sua intercalazione nella matrice polimerica. La presenza, comunque, di un picco ben visibile, fa escludere una completa esfoliazione delle cloisiti nell'EVA. Nel caso della cloisite 20A, però, si abbassa di molto l'intensità di tale picco (oltre allo spostamento ad angoli di diffrazione inferiori), questo fa pensare che tale carica abbia dato i migliori risultati in termini di omogeneizzazione con il polimero e si sia in parte esfoliata. [30] [31]

8.2.1.4 Misure di Angolo di Contatto Statico (SCA)

La misura di angolo di contatto statico è la tecnica di analisi della superficie più semplice utilizzata per avere informazioni sull'energia superficiale di un solido. Si utilizzano due liquidi di prova aventi caratteristiche diverse: un liquido polare (acqua) ed uno apolare (diiodometano). In seguito all'acquisizione di diverse misure dell'angolo di contatto, con i due diversi liquidi, viene calcolata la tensione superficiale del solido basandosi su uno degli appositi algoritmi presenti nel software. Per confronto sono, inoltre, riportati i valori di tensione superficiale calcolata mediante inchiostri calibrati.

| Campione | Angolo contatto H₂O (°) | Angolo contatto CH₂I₂ (°) | Tensione Superficiale (mN/m) | Tensione Superficiale Inchiostri calibrati (mN/m) |
|-----------------|---|--|---|--|
| EVA | 93.11 | 50.92 | 34.03 | ≤34 |
| EVA BEN108 | 93.59 | 52.16 | 34.12 | ≈34 |
| EVA CLO30B | 91.65 | 51.62 | 34.74 | ≈34 |
| EVA DEL72T | 91.77 | 62.09 | 29.68 | <<34 |
| EVA CLO20A | 96.90 | 56.13 | 31.53 | <34 |
| EVA CLO15A | 93.39 | 73.93 | 24.02 | <<34 |

Tabella 8.10 Dati relativi alle misure di angolo di contatto statico condotte sui film a base EVA e cariche inorganiche. Vengono, inoltre, riportate le tensioni superficiali calcolate mediante inchiostri calibrati.

Appare evidente che l'introduzione di nanocariche (nella percentuale in peso dell'1.5%), non comporti delle modifiche apprezzabili sulla bagnabilità superficiale dei film. Addirittura la dellite 72T e la cloisite 20A portano ad un aumento dell'idrofobicità dei materiali (diminuzione della tensione superficiale). ^{[15] [16]}

Si ricordi che questi film sono stati pensati come ricoperture agricole e ciò che si desidera è quello di innalzare la bagnabilità delle superfici per eliminare il problema della condensa del vapore sottoforma di gocce. Appare altresì evidente che è necessario introdurre, oltre alle nanocariche, anche degli opportuni additivi, per aumentare l'idrofilicità dei materiali compositi. Da sottolineare che, le tensioni superficiali calcolate mediante analisi SCA sono confrontabili con quelle ottenute mediante inchiostri calibrati. ^{[8] [17]}

8.2.2 Nanocompositi a base EVA, Cariche Inorganiche e Antifog

Proprio per ottenere dei film nanocompositi a base EVA con prestazioni migliori in termini di bagnabilità, ai materiali polimerici con le diverse cariche inorganiche, sono stati aggiunti dei master anticondensa. Questi master sono uno a base di alchilammine (AntifogA) ed uno a base di tensioattivi (AntifogB). Tali additivi sono stati forniti direttamente dalla ditta PATI S.p.A. e sono quelli comunemente utilizzati in industria per ottenere film anticondensa. Proprio per ricalcare le scelte industriali, si è deciso di inserire nei nanocompositi a base EVA, una percentuale del 4% in peso di master anticondensa. Questa è, infatti, la percentuale di additivo anticondensa normalmente aggiunto alle formulazioni per l'ottenimento dei film antifog per ricoperture agricole. ^{[15] [28]}

Per la produzione di questi campioni è stata utilizzata la stessa metodologia di sintesi dei compositi senza addito anticondensa.

Sono qui descritte le proprietà dei film a base EVA con l'1.5% in peso di filler inorganici quali: dellite72T (D72T), cloisiti 15A, 20A e 30B (CLO15A, CLO 20A e CLO 30B) e bentone108 (BEN108) e con l'aggiunta del 4% in peso di additivo antifog.

8.2.2.1 Analisi Termiche

Per verificare la stabilità termica e l'effettiva quantità di silicato presente all'interno del nanocomposito, sono state eseguite analisi TGA in aria a 20°C/min con una rampa di temperatura da 40°C a 900°C.

Nella tabella 8.11 vengono riportate le temperature di massima velocità di decomposizione sia dei compositi additivati con l'anticondensa che dei campioni in EVA con i soli filler inorganici.

| Campione | Temperatura di Massima Velocità di Decomposizione(°C) |
|---------------------|--|
| EVA | 440.09 |
| EVA AntifogA | 449.79 |
| EVA D72T | 475.21 |
| EVA D72T AntifogA | 473.71 |
| EVA CLO15A | 483.97 |
| EVA CLO15A AntifogA | 569.1 |
| EVA CLO20A | 479.25 |
| EVA CLO20A AntifogA | 451.04 |
| EVA CLO20A AntifogB | 487.55 |

Tabella 8.11 Temperature di massima velocità di decomposizione di compositi a base EVA, filler inorganici e additivi anticondensa.

La figura 8.10 mostra gli istogrammi relativi alle temperature di massima velocità di decomposizione dei campioni suddetti.

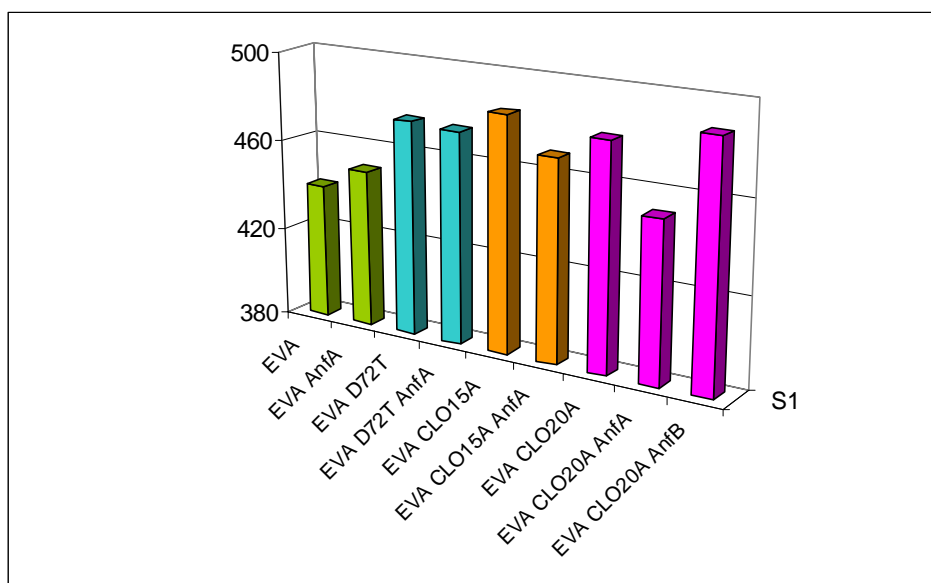


Figura 8.10 Istogrammi relativi alle temperature dei massima velocità di decomposizione (S1) per i nanocompositi a base EVA, cariche inorganiche ed additivi anticondensa.

Come si può notare, la presenza dell'AntifogA (AnfA) porta a delle diminuzioni (anche se abbastanza contenute) della temperatura di massima velocità di decomposizione di tutti i compositi. Solo l'EVA tal quale aumenta la sua stabilità termica una volta additivato con l'anticondensa A. Probabilmente le alchilammine non permettono alle nanocariche di fungere da barriera termica o da ritardanti per la decomposizione del polimero. Al contrario l'antifog a base di tensioattivi (AnfB) porta ad un netto miglioramento della resistenza alle alte temperature nel composito a base EVA e cloisite 20A, segno di un miglior sinergismo carica-additivo. [21] [28]

Per quanto riguarda le analisi di calorimetria a scansione differenziale (DSC) non hanno mostrato delle differenze marcate sia nelle temperature di fusione che in quelle di cristallizzazione dei compositi additivati con l'antifog e caricati.

Segno che la presenza di nanocariche e di additivi anticondensa non varia tali proprietà termiche e la cristallinità dell'EVA. [31]

8.2.2.2 Analisi Meccaniche di Resistenza a Trazione

Per valutare se l'introduzione degli additivi anticondensa porti a delle variazioni nelle proprietà meccaniche del materiale composito, si è pensato di effettuare sui film in EVA, carica inorganica e additivi antifog, delle prove di trazione. La tabella 8.8 mostra i risultati ottenuti da queste prove in termini di sollecitazione a rottura (σ_r), modulo elastico (E) e allungamento percentuale a rottura (A_r).

| Campione | σ_r (MPa) | Ar (%) | E (MPa) |
|---------------------|------------------|--------|---------|
| EVA | 14.64 | 343.39 | 68.54 |
| EVA AntifogA | 17.47 | 293.73 | 76.68 |
| EVA D72T | 21.46 | 349.92 | 82.53 |
| EVA D72T AntifogA | 32.64 | 299.56 | 87.38 |
| EVA CLO15A | 41.20 | 237.02 | 167.43 |
| EVA CLO15A AntifogA | 52.70 | 219.58 | 176.09 |
| EVA CLO20A | 46.63 | 315.70 | 243.01 |
| EVA CLO20A AntifogA | 49.91 | 322.40 | 202.54 |
| EVA CLO20A AntifogB | 49.64 | 234.90 | 130.69 |

Tabella 8.12 Dati relativi alle prove a trazione condotte sui film in EVA composito. σ_r sta per sollecitazione a rottura, Ar per allungamento a rottura e E per modulo elastico.

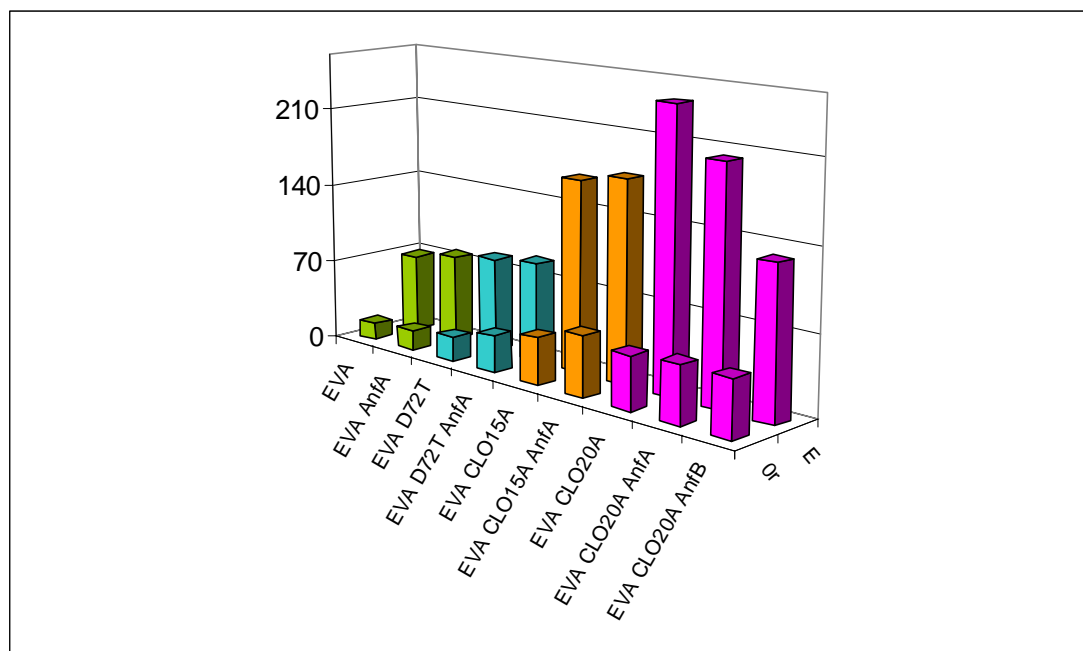


Figura 8.11 Istogrammi relativi alle prove a trazione dei film a base EVA con il 1.5% di carica inorganica ed additivi anticondensa. σ_r si riferiscono ai dati di sollecitazione a rottura (MPa) mentre E ai valori dei moduli elastici (MPa).

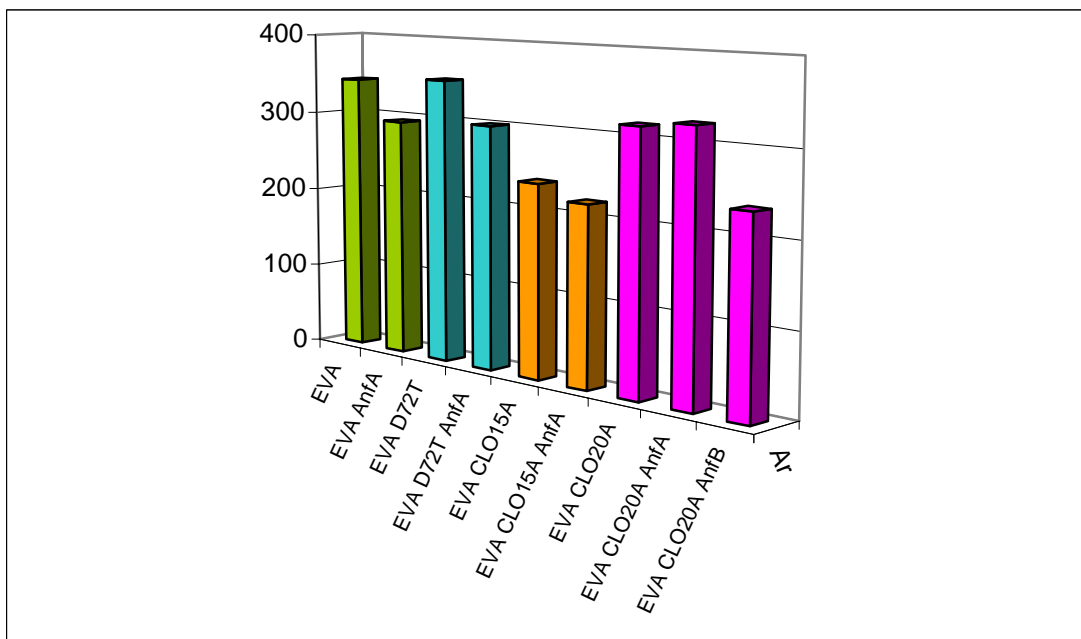


Figura 8.12 Istogrammi relativi alle prove a trazione dei compositi a base EVA con il 1.5% di carica inorganica ed additivi anticondensa. Ar è l'allungamento a rottura percentuale.

Come si può notare, la presenza dell'additivo anticondensa (sia a base di alchilammine che di tensioattivi) migliora, seppur di poco, la sollecitazione a rottura dei vari compositi, segno che esiste un certo sinergismo carica-additivo che aumenta la resistenza a trazione dei materiali. Tale sinergismo si esplica anche nei valori di modulo elastico. Unica eccezione, in tal senso, si ha nel composito a base cloisite 20A dove sia in presenza dell'antifog A che B si ha una netta diminuzione del modulo elastico. Probabilmente in questo materiale esiste una incompatibilità tra la carica e l'additivo. ^{[1] [2]}

Per gli altri campioni, invece, la presenza di nanocarica e di additivo anticondensa sembra aver portato ad un irrigidimento della matrice polimerica.

Per quanto riguarda gli allungamenti percentuali a rottura si osserva una generale diminuzione per tutti i compositi. La presenza dell'additivo sembra rendere meno duttili i compositi ed allo stesso tempo più rigidi. Unica eccezione si osserva nuovamente per il campione a base EVA in presenza di additivo a base di alchilammine e cloisite 20A, dove si è registrato un incremento dell'allungamento a rottura anche se molto contenuto. Nel caso dello stesso campione in presenza di additivo a base di tensioattivi si conferma quanto detto in precedenza per gli altri materiali, ovvero, che la presenza di filler inorganico e antifog infragilisce il materiale che, pertanto, arriva a rottura con deformazioni più contenute. ^{[8] [14] [19]}

8.2.2.3 Misure di Angolo di Contatto Statico (SCA)

La prova di aver ottenuto dei film compositi dalla bagnabilità migliorata, una volta aggiunti gli additivi anticondensa, si ha grazie alle prove di angolo di contatto e tensione superficiale. In tabella 8.13 sono riassunti i dati relativi all'analisi SCA effettuata sui film a base EVA, cariche inorganiche e additivi antifog; per confronto sono inoltre riportati i dati misurati per gli stessi film ma in assenza dell'additivo anticondensa.

| Campione | Angolo contatto H₂O (°) | Angolo contatto CH₂I₂ (°) | Tensione Superficiale (mN/m) |
|---------------------|---|--|---|
| EVA | 93.11 | 50.91 | 34.03 |
| EVA AntifogA | 40.31 | 64.91 | 57.37 |
| EVA D72T | 91.77 | 62.09 | 29.68 |
| EVA D72T AntifogA | 88.02 | 47.98 | 36.98 |
| EVA CLO15A | 93.39 | 73.93 | 24.02 |
| EVA CLO15A AntifogA | 92.87 | 50.43 | 35.09 |
| EVA CLO20A | 92.90 | 56.13 | 31.53 |
| EVA CLO20A AntifogA | 92.90 | 51.13 | 34.66 |
| EVA CLO20A AntifogB | 89.63 | 52.74 | 35.76 |

Tabella 8.13 Dati relativi alle misure di angolo di contatto statico condotte sui film a base EVA, cariche inorganiche ed additivi anticondensa.

Appare subito evidente che la presenza dell'anticondensa (sia esso a base di alchilammine che di tensioattivi) va a migliorare la bagnabilità, in termini di aumento di tensione superficiale, dei film compositi. Sulla superficie di tali materiali l'eventualmente condensa di vapore risulterà essere sottoforma di un film continuo per cui i problemi collegabili alla presenza di gocce verranno in parte ridotti. Come si può altresì notare, però, i miglioramenti in termini di idrofilicità sono contenuti e la tensione superficiale dei film contenenti nanocariche e antifog resta comunque abbastanza ridotta. Questo si può imputare al fatto che la nanocarica ostacola la diffusione degli additivi antifog verso la superficie dei film stessi, ecco perché l'effetto antigoccia è limitato ed i guadagni in bagnabilità sono contenuti. D'altro canto però, ciò porta ad un tempo di utilizzo maggiore del film anticondensa poiché se gli additivi raggiungono meno velocemente la superficie del materiale, vengono lavati via dalla condensa altrettanto più lentamente. ^[32] Resta, pertanto, da valutare se convenga avere dei film

altamente idrofilici ma la cui durata si esplica in massimo tre stagioni agricole, oppure dei film dove l'effetto anticondensa è meno evidente ma la cui durata si protrae per almeno cinque-sei stagioni agricole. [4] [5]

Per ottenere miglioramenti più accentuati sia sul fronte della bagnabilità che delle prestazioni meccaniche dei materiali compositi, si è pensato di introdurre (nella miscela dei film compositi) dei compatibilizzanti che, da un lato andassero a favorire l'esfoliazione della carica e dall'altro concorressero ad innalzare le proprietà meccaniche, termiche e la tensione superficiale dei materiali stessi. [15] [16] [117]

La figura 8.13 mostra gli andamenti della tensione superficiale per i film in EVA caricati con filler inorganici ed additivati con anticondensa.

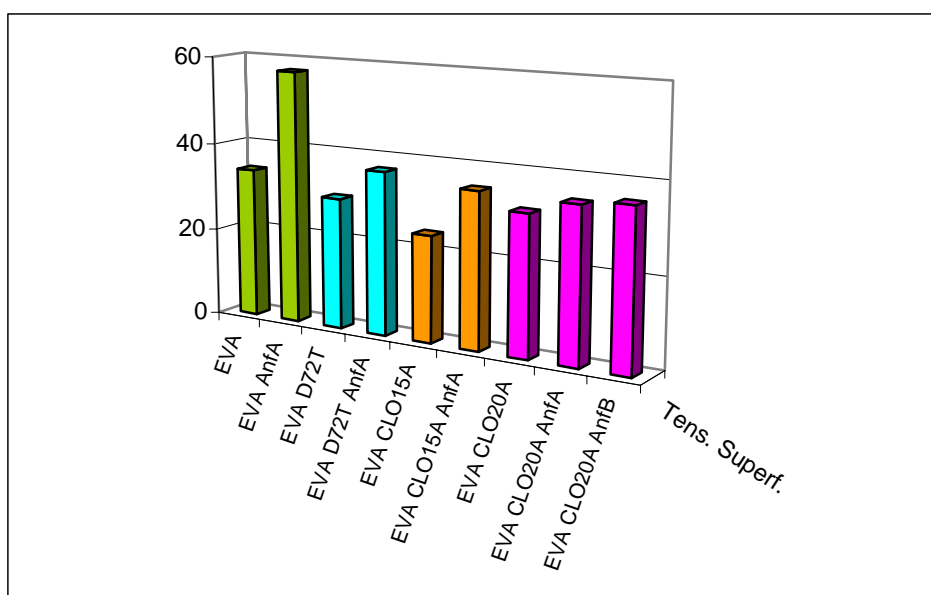


Figura 8.13 Istogrammi relativi alle tensioni superficiali (misurate mediante analisi SCA) per i film in EVA, filler inorganici e additivi anticondensa.

8.2.3 Nanocompositi a base EVA, Compatibilizzanti e Cariche Inorganiche

Lo studio sui compositi a base EVA è proseguito aggiungendo alla miscela, costituita dal polimero e dalle nanocariche, anche dei compatibilizzanti. In fase di estrusione si è passati prima attraverso l'ottenimento di un master contenente il 25% in peso di carica ed il restante 75% in compatibilizzante; successivamente il master è stato diluito con EVA tal quale sino alla desiderata percentuale di nanocarica (ovvero 1.5% in peso). [33]

Anche in questo caso la metodologia di sintesi è stata affinata dopo molte prove di estrusione; altre metodologie che prevedevano il passaggio attraverso un master in EVA e carica

inorganica (la diluizione in compatibilizzanti ed EVA) non avevano dato alcun risultato in termini di dispersione del filler inorganico. Per quanto riguarda le scelte sulle temperature di estrusione e sui giri vite sono quelle descritte precedentemente (§ 8.2).

Sono stati testati quattro tipi di compatibilizzanti:

- Compoline CO/LL: LLDPE graffato con anidride maleica (MFI=1.3g/10min);
- Compoline CO/LL05: LLDPE graffato con anidride maleica (MFI=0.8g/10min);
- Elvaloy 12024EAC S: copolimero etilene e acrilato di metile (MFI=20g/min);
- Fusabond MB226DE: LLDPE graffato con anidride maleica (MFI=2.7g/min).

Inoltre si è deciso che continuare l'indagine su compositi in EVA con cloisite 15A e dellite 72T; nei vari campioni la percentuale di nanocarica è sempre fissa all'1.5% in peso. [34] [35]

8.2.3.1 Analisi Termiche

8.2.3.1.1 Analisi Termogravimetrica (TGA)

Per verificare la stabilità termica e l'effettiva quantità di silicato presente all'interno dei nanocompositi, sono state eseguite analisi TGA in aria a 20°C/min con una rampa di temperatura da 40°C a 900°C.

La figura 8.14 mostra l'andamento delle temperature di massima velocità di decomposizione per i compositi con e senza la presenza di compatibilizzanti. Nella tabella 8.14 vengono invece riportati i valori della temperatura di massima velocità di decomposizione ed il valore del residuo calcolato a 900°C.

E' evidente che la presenza di nanocarica e compatibilizzanti vada decisamente a migliorare la stabilità termica dell'EVA. Però, mentre nel caso della dellite questo miglioramento è molto marcato solo in presenza del compatibilizzante, per la cloisite la miglior resistenza termica è garantita anche senza la presenza del compatibilizzante. Questo è segno che la cloisite offre un miglior effetto barriera contro la degradazione dell'EVA rispetto alla dellite. [21]

In generale, comunque, si può affermare di aver ottenuto dei materiali molto più resistenti termicamente. [36] [37]

Il residuo percentuale calcolato a 900°C, ha nuovamente confermato l'ottenimento di nanocompositi nella voluta percentuale in peso di filler inorganico.

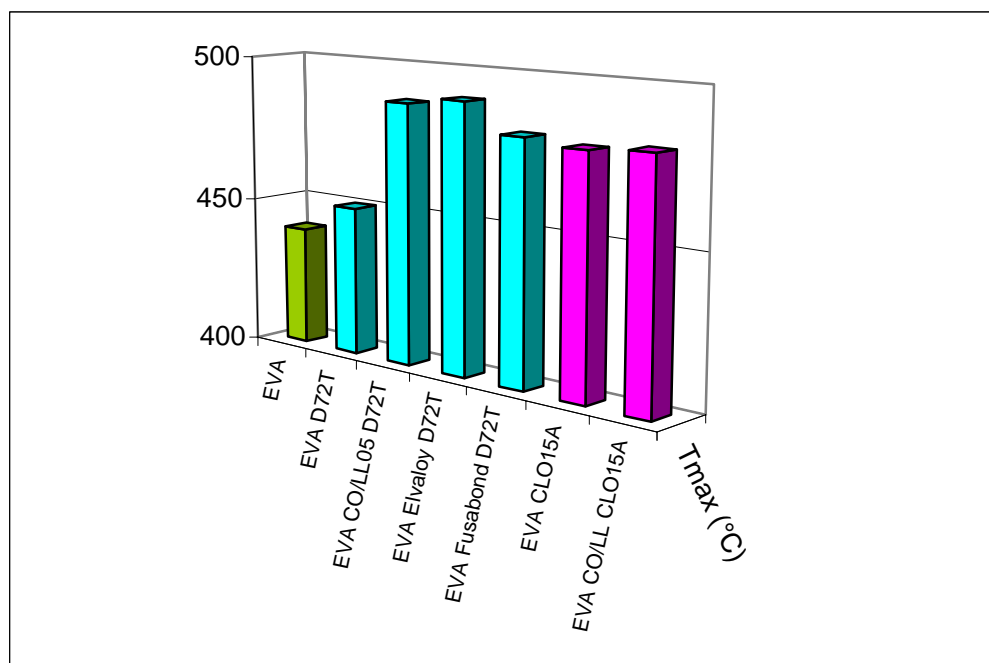


Figura 8.14 Andamenti delle temperature di massima velocità di decomposizione (Tmax) per i campioni a base EVA, compatibilizzanti e cariche inorganiche.

| Campione | Temperatura di massima velocità di decomposizione(°C) | Residuo (%) |
|-------------------|--|--------------------|
| EVA | 440.09 | - |
| EVA CO/LL05 D72T | 487.92 | 1.4 |
| EVA CO/LL CLO15A | 480.74 | 1.6 |
| EVA Elvaloy D72T | 490.42 | 1.5 |
| EVA Fusabond D72T | 481.09 | 1.5 |

Tabella 8.14 Temperature di massima velocità di decomposizione per i compositi a base EVA in presenza di compatibilizzanti e valori del residuo percentuale inorganico misurati a 900°C.

8.2.3.1.2 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)

Per quanto riguarda le analisi di calorimetria a scansione differenziale condotte sui compositi, sono state eseguite sfruttando un ciclo termico da -5 a 130°C, da 130 a 0°C e da 0 a 130°C, con rampa di temperatura di 10°C/minuto, tutte le analisi sono state effettuate in atmosfera inerte. La figura 8.15 mostra gli andamenti dei termogrammi relativi ai campioni compositi in EVA e compatibilizzati.

Anche in questo caso la presenza del compatibilizzante e della nanocarica non sembra influenzare le temperature di fusione e di cristallizzazione dei compositi. Eccezione è il

campione in EVA, Fusabond e dellite 72T dove si osserva un abbassamento dell'intensità sia del picco di fusione che di cristallizzazione. Questo può essere segno del fatto che il compatibilizzante vada a disturbare la formazione di fase cristallina nell'EVA. Allo stesso tempo c'è un aumento nella temperatura di fusione (si passa da 105.46°C dell'EVA tal quale a 106.58°C del composito) che si può spiegare ipotizzando che il compatibilizzante si leghi in maniera abbastanza rigida ai vari componenti del composito e ciò contribuisce a donare al campione una maggior resistenza alla temperatura. [27] [38] Inoltre sembra disturbare il riarrangiamento ordinato delle macromolecole andando a diminuire la fase cristallina del composito.

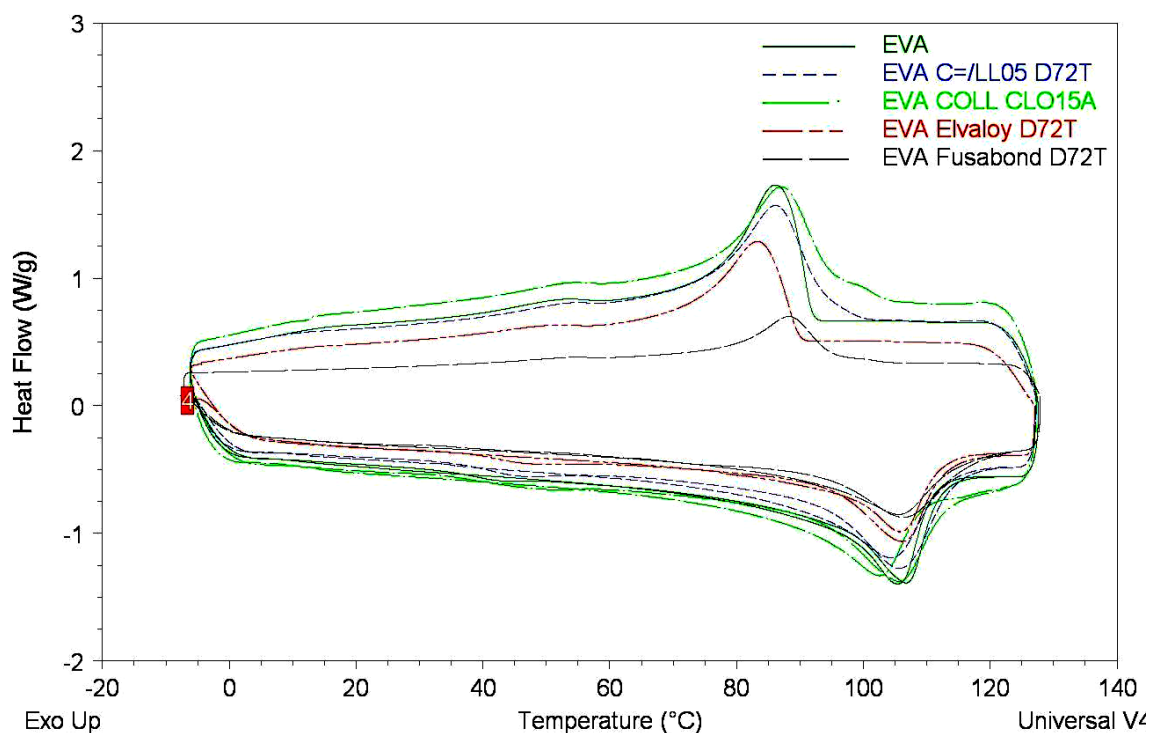


Figura 8.15 Termogrammi relativi ai campioni in EVA, compatibilizzanti e cariche inorganiche.

8.2.3.2 Analisi Meccaniche di Resistenza a Trazione

Per valutare se la presenza di compatibilizzanti, oltre alla carica inorganica, comportasse delle variazioni sulle proprietà meccaniche dell'EVA, sono state condotte delle prove a trazione sia su classici provini ottenuti per stampaggio a compressione dai pellets (le cui forma e dimensioni sono descritte dalla norma UNI EN ISO 527), sia sui film estrusi in bolla.

I risultati, riportati in tabella 8.15, sono in termini di sollecitazione a rottura (σ_r), allungamento a rottura (A_r) e modulo elastico a trazione (E) sia per i provini ottenuti mediante stampaggio a compressione ("ossi di cane") che per i film; da sottolineare che le caratteristiche a

snervamento non sono rilevabili dalle curve sforzo-deformazione per i film per cui non sono state riportate.

Come già detto in precedenza, la presenza di nanocarica, nella matrice dell'EVA, generalmente aumenta la rigidità del polimero, infatti l'EVA caricato con la dellite è caratterizzato sia da modulo elastico che da sollecitazione a rottura maggiori, mentre è diminuito l'allungamento percentuale a rottura; ciò vale sia per i provini che per i film.

Per quanto riguarda i campioni a base EVA caricati con dellite e compatibilizzati, si osserva un aumento marcato sia nel modulo elastico che della sollecitazione a rottura qualora venga inserito o il Compoline CO/LL05 o il Fusabond. Soprattutto quest'ultimo sembra dare i migliori risultati in termini di aumento di rigidità (cosa evidente osservando gli istogrammi di figura 8.16 e 8.17). Gli andamenti sono simili sia per le prove eseguite sui provini che sui film. Ovviamente un guadagno in durezza è accompagnato da una perdita nella deformazione percentuale, ovvero una netta diminuzione nei valori dell'allungamento percentuale a rottura. Tale irrigidimento del composito compatibilizzato è dovuto, probabilmente, alla natura del Compoline e del Fusabond: entrambi sono a base di LDPE lineare maleicato. L'anidride maleica è molto reattiva ed instaura dei legami abbastanza rigidi con la matrice polimerica, ecco perché i compositi acquisiscono una durezza maggiore. ^[1] ^[2]

Discorso a parte va fatto per il compatibilizzante Elvaloy. Qui è cambiata totalmente la natura dell'additivo (l'Elvaloy è a base di acrilato di metile), e non si riscontrano più quei miglioramenti in rigidità visti nei due casi precedenti. Infatti per il composito a base EVA, dellite ed Elvaloy si ha una netta diminuzione sia del modulo elastico che della sollecitazione a rottura e ciò si accompagna ad un aumento dell'allungamento percentuale a rottura. Questo può essere spiegato considerando che, a differenza dell'anidride maleica, l'acrilato di metile non è in grado di instaurare dei legami con la matrice polimerica; inoltre l'Elvaloy è il compatibilizzante a più elevato MFI (20 g/min contro ad esempio il CO/LL05 che ha un MFI di 0.8 g/min), pertanto agisce da plastificante per l'EVA, favorendo lo scorrere tra le catene polimeriche e mantenendo delle elevate deformazioni del materiale composito. ^[19] ^[39]

Per quanto riguarda il campione a base EVA e cloisite, compatibilizzato con il Compoline CO/LL, qui nuovamente si ricalca il comportamento visto nel caso dell'EVA, dellite e Fusabond o Compoline CO/LL. Anche qui il compatibilizzante indurisce il materiale, si osservano infatti gli aumenti più marcati sia della sollecitazione a rottura che del modulo elastico accompagnati da una diminuzione dell'allungamento percentuale a rottura. ^[21]

| Campione | σ_r (MPa) | Ar (%) | E (MPa) | $\sigma_{r \text{ film}}$ (MPa) | Ar film (%) | E film (MPa) |
|-------------------|------------------|--------|---------|---------------------------------|-------------|--------------|
| EVA | 11.49 | 605.34 | 65.52 | 14.64 | 343.39 | 68.54 |
| EVA D72T | 11.51 | 526.20 | 73.49 | 21.46 | 349.92 | 82.53 |
| EVA CO/LL05D72T | 12.44 | 462.38 | 77.52 | 26.32 | 268.14 | 161.38 |
| EVA Elvaloy D72T | 8.00 | 675.96 | 60.59 | 13.92 | 314.26 | 88.63 |
| EVA Fusabond D72T | 13.95 | 412.05 | 146.09 | 25.96 | 241.11 | 181.11 |
| EVA CLO15A | 10.51 | 526.20 | 73.49 | 21.46 | 349.92 | 82.53 |
| EVA CO/LL CLO15A | 14.35 | 471.43 | 78.63 | 57.29 | 297.09 | 222.04 |

Tabella 8.15 Dati relativi alle prove a trazione condotto sui provini ad osso di cane e sui film di EVA composito compatibilizzato. σ_r sta per sollecitazione a rottura, Ar per allungamento a rottura e E per modulo elastico.

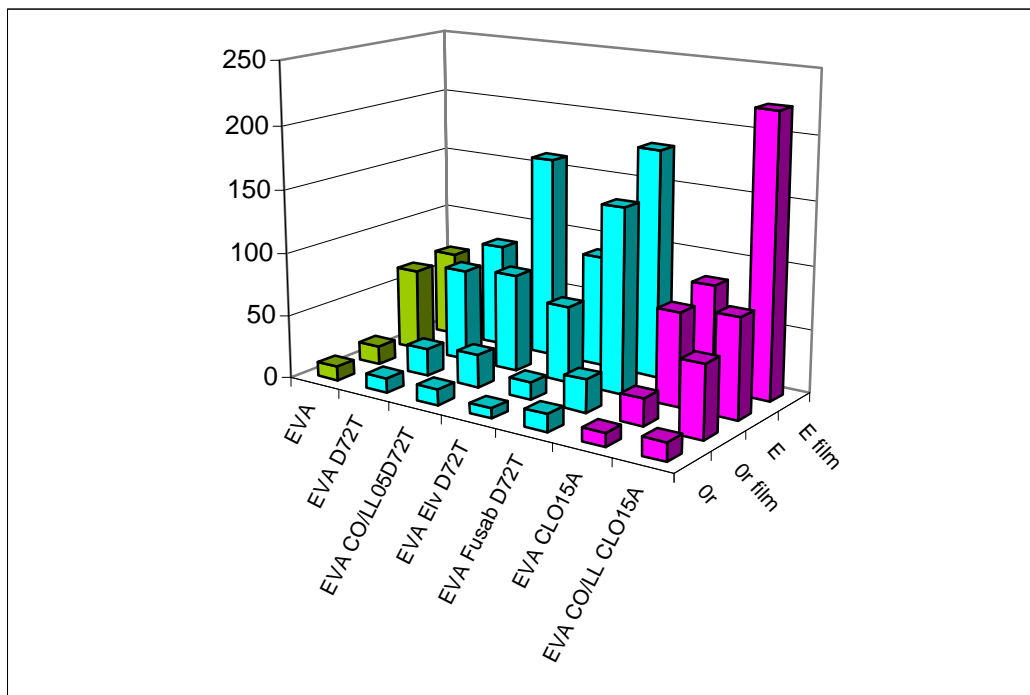


Figura 8.16 Istogrammi relativi alle prove a trazione dei compositi a base EVA con il 1.5% di carica inorganica e compatibilizzanti. Or ed Or_{film} si riferiscono ai dati di sollecitazione a rottura (MPa) mentre E ed E_{film} ai valori dei moduli elastici (MPa); rispettivamente ricavati dalle prove di trazione effettuate su provini e su film.

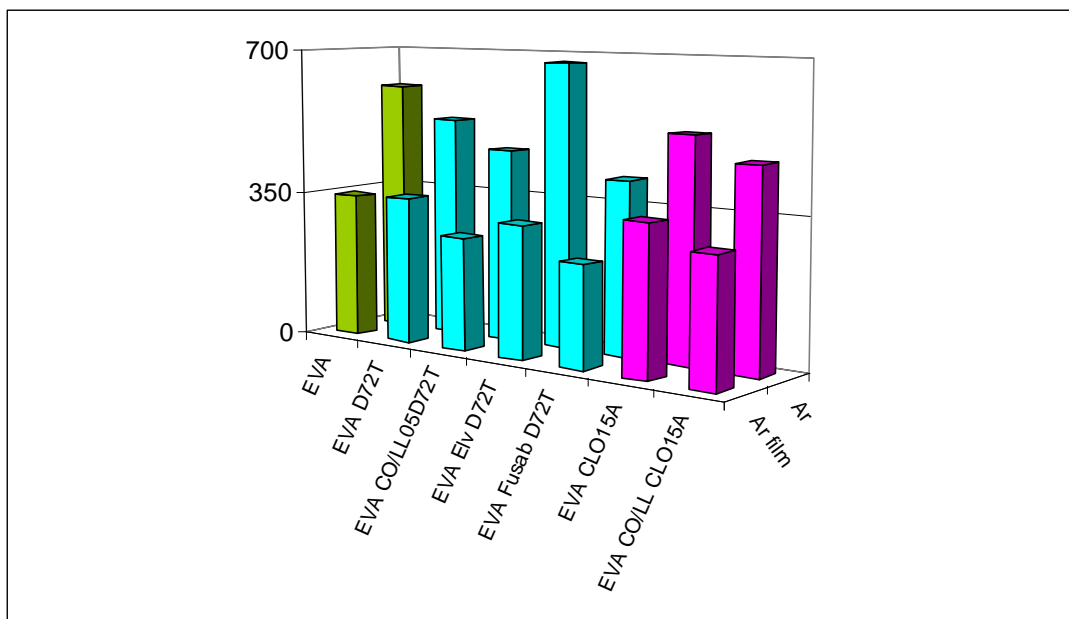


Figura 8.17 Istogrammi relativi alle prove a trazione dei compositi a base EVA con il 1.5% di carica inorganica e compatibilizzanti. Ar ed Ar_{film} si riferiscono ai dati di allungamento a rottura percentuale; rispettivamente ricavati dalle prove di trazione effettuate su provini e su film.

8.2.3.3 Analisi Morfologica

8.2.3.3.1 Diffrazione dei Raggi X (XRD)

Per valutare quanto la nanocarica si sia dispersa nella matrice di EVA, sono state effettuate delle analisi di diffrazione ai raggi X, sui compositi di interesse. Le figure 8.18 e 8.19 mostrano i diffrattogrammi dei compositi a base EVA con dellite e cloisite diversamente compatibilizzati.

Come si può notare, la presenza del compatibilizzante maleicato migliora in modo sostanziale l'omogeneizzazione tra polimero e carica inorganica (sia essa dellite che cloisite).

Infatti i diffrattogrammi dei compositi a base EVA, carica e compatibilizzante maleicato (sia esso CO/LL05 che CO/LL), mostrano dei picchi di diffrazione poco marcati e spostati ad angoli di diffrazione bassi. Ciò è segno di un forte aumento delle distanze interlamellari delle due cariche e, quindi, di una loro buona intercalazione, che tende all'esfoliazione, nell'EVA. [40]

Nel caso, invece, del diffrattogramma relativo al composito a base EVA, dellite e compatibilizzante a base di acrilato di metile, ovvero l'Elvaloy, qui il picco, pur spostandosi ad angoli inferiori (segno di una certa intercalazione carica-polimero), resta ben visibile ed intenso. Questo fa pensare che la carica sia dispersa nella matrice polimerica in modo omogeneo ma mantenendo un ordine a lungo raggio, ovvero sia intercalata. [26]

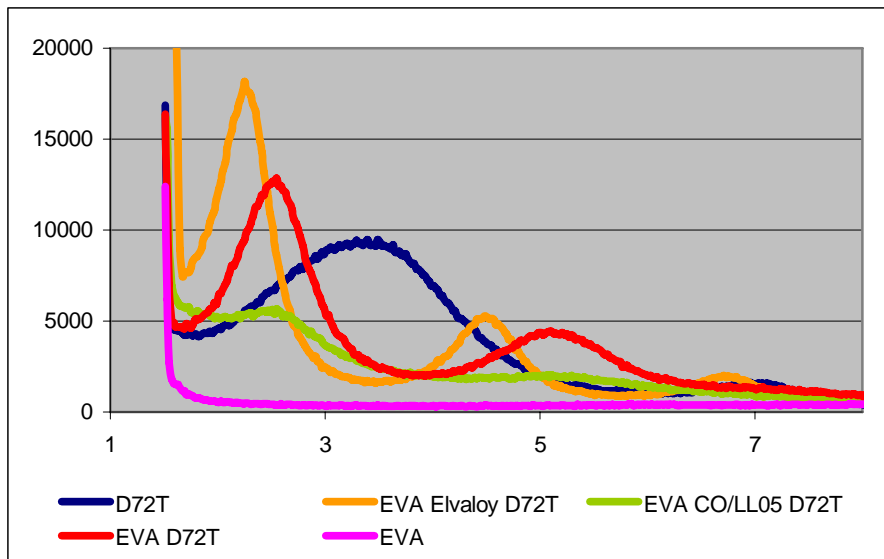


Figura 8.18 Diffratogrammi relativi ai nanocompositi a base di EVA, dellite e due tipi di compatibilizzante: il CO/LL05 (LLDPE maleicato) e l'Elvaloy (a base di acrilato di metile).

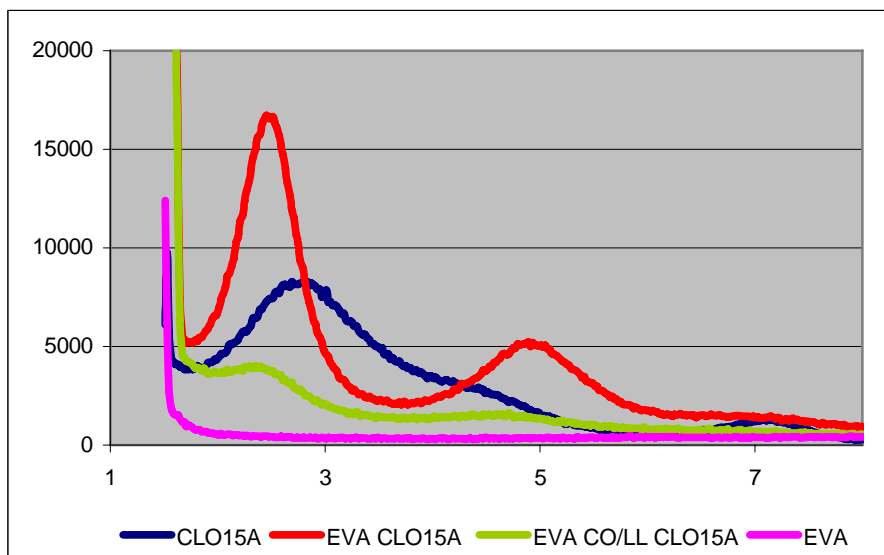


Figura 8.19 Diffratogrammi relativi ai nanocompositi a base di EVA, cloisite ed il compatibilizzante CO/LL (LLDPE maleicato).

8.2.3.3.2 Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM)

Le immagini acquisite mediante microscopia elettronica in trasmissione permettono la visione diretta della eventuale intercalazione della carica nel polimero ed esfoliazione delle lamelle di silicato.

Le informazioni ricavabili da tali immagini sono molto interessanti, in quanto mettono in luce l'effettivo livello di modifica strutturale avvenuta con il processo di estrusione.

Vengono riportate le fotografie ad altissimi ingrandimenti di 56000X (figure 8.20, 8.21 e 8.22) relative alle tre tipologie di compositi compatibilizzati e caricati.

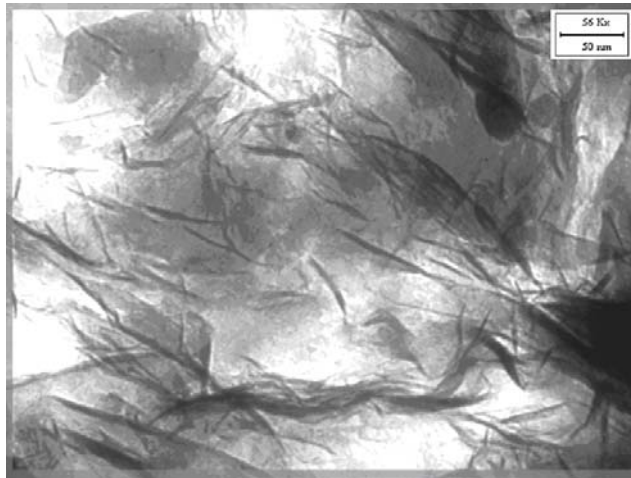


Figura 8.20 Analisi al TEM: immagine relativa al composito a base EVA, Fusabond e dellite 72T.

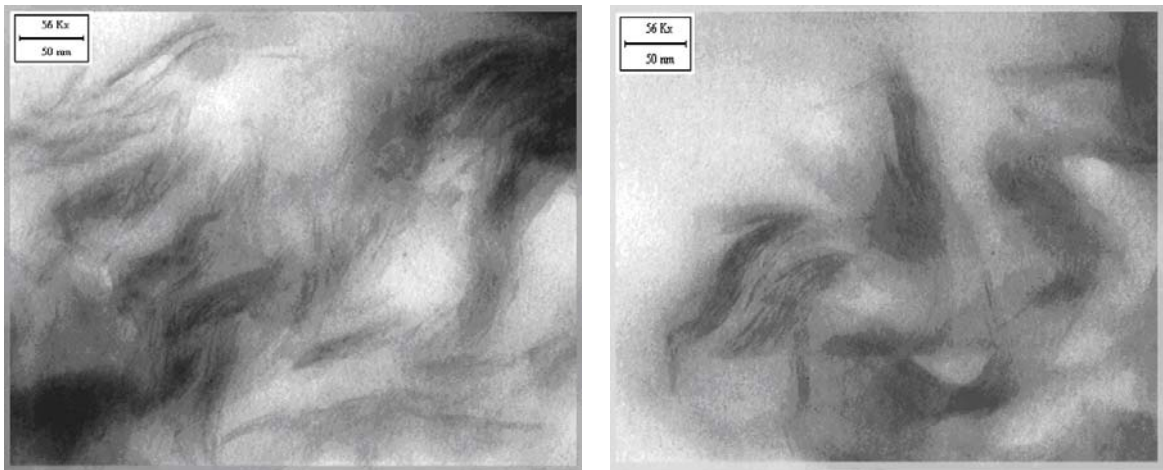


Figura 8.21 Analisi al TEM: immagini relative al composito a base EVA, Compoline CO/LL05 e dellite 72T.

In figura 8.20 si possono distinguere chiaramente singole lamelle esfoliate ben disperse all'interno della matrice polimerica, a conferma di quanto ricavato dall'analisi XRD.

Nella figura 8.21 vi è la contemporanea presenza all'interno della matrice polimerica, di strutture intercalate ed esfoliate, in modo più o meno efficace. [28]

Infine, nella figura 8.22 si può osservare come la struttura della dellite si sia modificata con un allargamento degli spazi lamellari, dovuto all'intercalazione del polimero all'interno delle lamelle; anche se permane la presenza di zone di maggior impaccamento della nanocarica.

[30] [31]

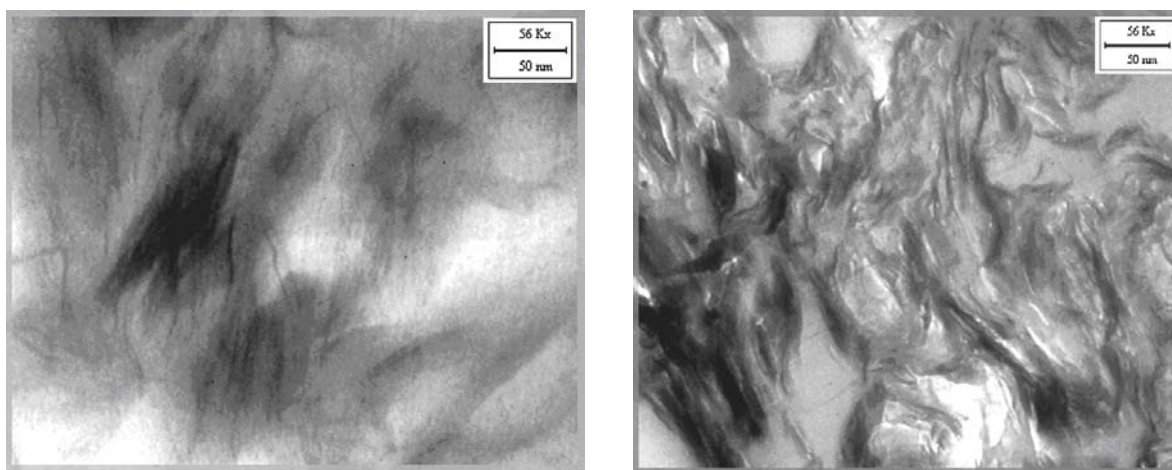


Figura 8.22 Analisi al TEM: immagini relative al composito a base EVA, Elvaloy e dellite 72T.

8.2.3.4 Misure di Angolo di Contatto Statico (SCA)

La misura di angolo di contatto statico ha permesso di avere informazioni sull'energia superficiale dei vari compositi compatibilizzanti. Per confronto sono, inoltre, riportati i valori di tensione superficiale calcolata mediante inchiostri calibrati (tabella 8.16). Tale dato è fondamentale per valutare la bagnabilità di questi film compositi compatibilizzati che sono pensati come materiali per ricoperture agricole. La figura 8.23 mostra gli andamenti della tensione superficiale per i film in EVA caricati con filler inorganici e compatibilizzati.

| Campione | Angolo contatto H₂O (°) | Angolo contatto CH₂I₂ (°) | Tensione Superficiale (mN/m) | Tensione Superficiale Inchiostri calibrati (mN/m) |
|-------------------|---|--|---|--|
| EVA | 93.11 | 50.91 | 34.03 | ≤34 |
| EVA D72T | 91.77 | 62.09 | 29.68 | <<34 |
| EVA CO/LL05 D72T | 94.93 | 63.13 | 28.40 | <<34 |
| EVA Elvaloy D72T | 88.56 | 48.86 | 36.76 | ≈36 |
| EVA Fusabond D72T | 94.22 | 61.17 | 29.51 | <<34 |
| EVA CLO15A | 93.39 | 73.93 | 24.02 | <<34 |
| EVA CO/LL CLO15A | 96.09 | 67.60 | 26.01 | <<34 |

Tabella 8.16 Dati relativi alle misure di angolo di contatto statico condotte sui film a base EVA, cariche inorganiche e compatibilizzanti. Sono riportate le tensioni superficiali calcolate mediante inchiostri calibrati.

E' chiaro che, come detto in precedenza, l'aggiunta di nanocariche alla matrice in EVA, abbassa la tensione superficiale del materiale, rendendo di fatto il film composito meno bagnabile del polimero puro. Nel caso dei materiali in EVA dellite e compatibilizzanti, l'aggiunta sia di CO/LL05 che di Fusabond non altera questo dato, anzi nel caso del primo compatibilizzante si osserva anche un aumento di idrofobicità. Al contrario l'aggiunta di Elvaloy alla miscela va ad aumentare la bagnabilità del film, si passa infatti da una tensione superficiale di 34 m/Nm a quasi 37 m/Nm.

Nel caso dei compositi caricati con cloisite si osserva un aumento di tensione superficiale e quindi di idrofilicità con l'aggiunte del compatibilizzante CO/LL. [15]

Per tutti questi campioni, però, le tensioni superficiali misurate rivelano una ridotta bagnabilità dei vari film; ciò è alquanto svantaggioso visto l'utilizzo di questi materiali come serre agricole dove, invece, si cerca di avere dei materiali il più possibili idrofilici onde evitare la condensa di vapore, sulla loro superficiale, sottoforma di gocce d'acqua; proprio per questo motivo si è ritenuto essenziale aggiungere a tali mescole degli opportuni additivi anticondensa. [4] [5] [8]

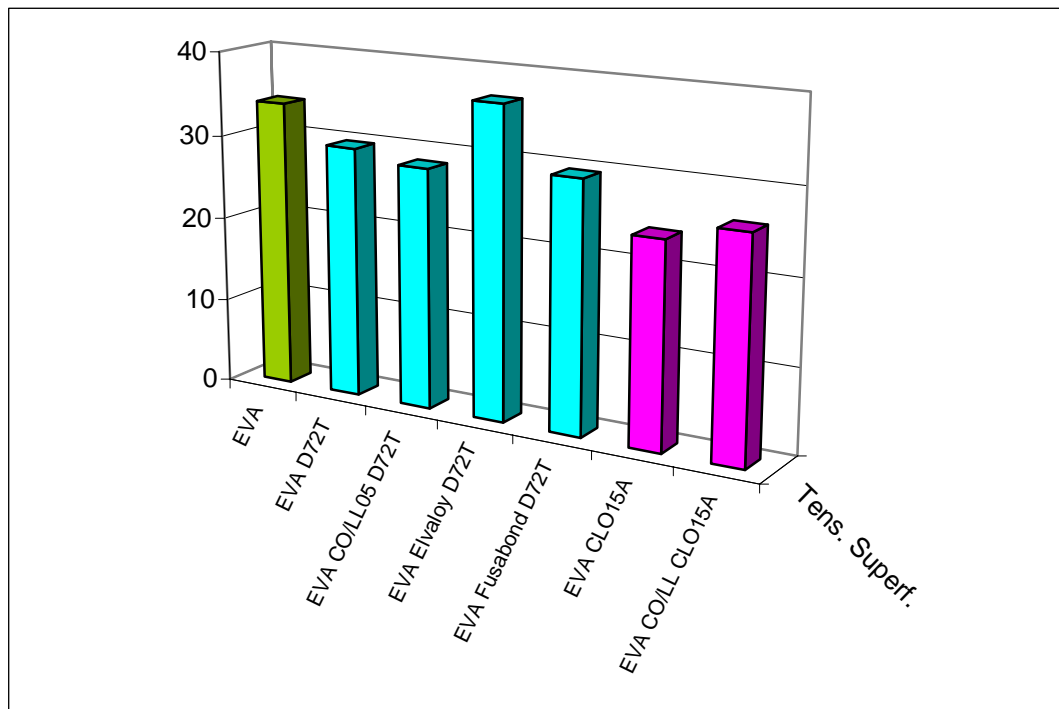


Figura 8.23 Istogrammi relativi alle tensioni superficiali (misurate mediante analisi SCA) per i film in EVA, filler inorganici e compatibilizzanti.

8.2.4 Nanocompositi a base EVA, Cariche Inorganiche Compatibilizzanti e Antifog

Proprio per ottenere dei film nanocompositi a base EVA con prestazioni migliori in termini di bagnabilità, ai materiali polimerici con le diverse cariche inorganiche e compatibilizzanti, sono stati aggiunti dei master anticondensa. Questi master sono uno a base di alchilammine (AntifogA) ed uno a base di tensioattivi (AntifogB). Tali additivi sono stati forniti direttamente dalla ditta PATI S.p.A. e sono quelli comunemente utilizzati in industria per ottenere film anticondensa. Proprio per ricalcare le scelte industriali, si è deciso di inserire nei nanocompositi a base EVA, una percentuale del 4% in peso di anticondensa. Questa è, infatti, la percentuale di additivo anticondensa normalmente aggiunto alle formulazioni per l'ottenimento dei film antifog per ricoperture agricole.

Per l'ottenimento di questi campioni è stata utilizzata la stessa metodologia di sintesi dei compositi senza addito anticondensa.

8.2.4.1 Analisi Termiche

Per verificare la stabilità termica dei compositi a base EVA compatibilizzati e additivati con l'anticondensa sono state eseguite analisi TGA in aria a 20°C/min con una rampa di temperatura da 40°C a 900°C.

Nella tabella 8.17 vengono riportate le temperature di massima velocità di decomposizione sia dei compositi compatibilizzati additivati con l'anticondensa che dei compositi privi dell'antifog.

La figura 8.24 mostra gli istogrammi relativi alle temperature di massima velocità di decomposizione dei campioni suddetti.

Come si può notare, la presenza dell'AntifogA (AnfA) porta a delle diminuzioni (anche se abbastanza contenute) della temperatura di massima velocità di decomposizione di tutti i compositi se confrontati con i campioni senza anticondensa. Solo l'EVA tal quale aumenta la sua stabilità termica una volta additivato con l'anticondensa A. Probabilmente le alchilammine non permettono alle nanocariche di fungere da barriera termica o da ritardanti per la decomposizione del polimero. Al contrario l'antifog a base di tensioattivi (AnfB) porta ad un netto miglioramento della resistenza alle alte temperature nel composito a base EVA e dell'ite, segno di un miglior sinergismo carica-additivo. Questo trend è confermato nei film a base EVA cloisite, compatibilizzato ed additivati con l'anticondensa. Qui l'antifog abbassa in modo ancora più evidente la resistenza termica del campione composito. [28] [30]

| Campione | Temperatura di Massima Velocità di Decomposizione(°C) |
|----------------------------|--|
| EVA | 440.09 |
| EVA AntifogA | 449.79 |
| EVA D72T | 475.21 |
| EVA D72T AntifogA | 473.71 |
| EVA CO/LL05 D72T | 487.92 |
| EVA Elvaloy D72T | 490.42 |
| EVA Fusabond D72T | 481.09 |
| EVA CO/LL05 D72T AntifogA | 485.38 |
| EVA Elvaloy D72T AntifogA | 486.38 |
| EVA Fusabond D72T AntifogA | 480.17 |
| EVA Fusabond D72T AntifogB | 513.37 |
| EVA CLO15A | 483.97 |
| EVA CO/LL CLO15A | 480.74 |
| EVA CO/LL CLO15A AntifogA | 451.04 |

Tabella 8.17 Temperature di massima velocità di decomposizione di compositi a base EVA, filler inorganici compatibilizzanti e additivi anticondensa.

Questi dati confermano del tutto quelli visti per i campioni compositi a base di varie nanocariche e successivamente additivati con l'antifog.

Per quanto riguarda le analisi di calorimetria a scansione differenziale (DSC) non hanno mostrato delle differenze marcate sia nelle temperature di fusione che in quelle di cristallizzazione dei compositi additivati con l'antifog e caricati.

Segno che la presenza di nanocariche, compatibilizzanti e additivi anticondensa non varia tali proprietà termiche e la cristallinità dell'EVA. [21]

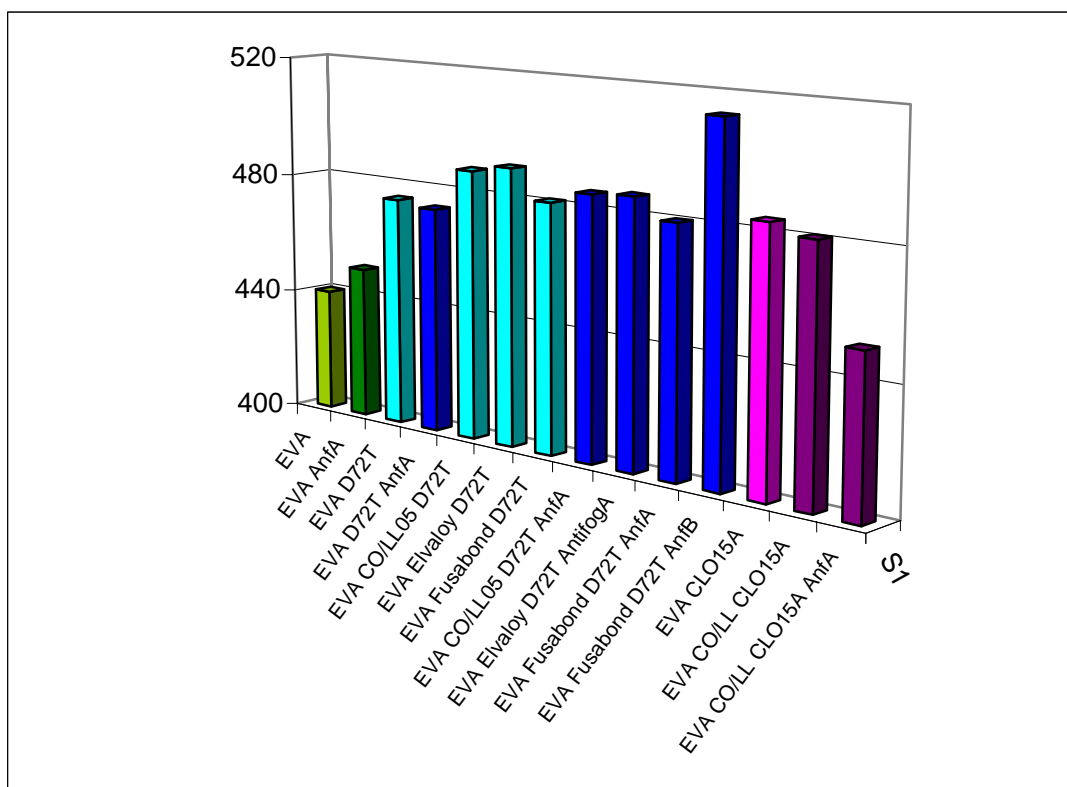


Figura 8.24 Istogrammi relativi alle temperature dei massima velocità di decomposizione (S1) per i nanocompositi a base EVA, cariche inorganiche compatibilizzanti ed additivi anticondensa.

8.2.4.2 Analisi Meccaniche di Resistenza a Trazione

Per valutare se l'introduzione degli additivi anticondensa porti a delle variazioni nelle proprietà meccaniche del materiale nanocaricato e compatibilizzato, si è pensato di effettuare su tali film in EVA composito delle prove di trazione. La tabella 8.18 mostra i risultati ottenuti da queste prove in termini di sollecitazione a rottura (σ_r), modulo elastico (E) ed allungamento percentuale a rottura (Ar).

Come già detto in precedenza, la presenza di nanocarica, nella matrice dell'EVA, generalmente aumenta la rigidità del polimero, infatti l'EVA caricato con la dellite è caratterizzato sia da modulo elastico che da sollecitazione a rottura maggiori.

Per quanto riguarda i campioni a base EVA caricati con dellite e compatibilizzati, si osserva un aumento marcato sia nel modulo elastico che della sollecitazione a rottura qualora venga inserito o il Compoline CO/LL05 o il Fusabond. Se oltre alla nanocarica ed al compatibilizzante è aggiunto anche l'additivo anticondensa, si osserva un calo sia nei moduli elastici che nelle sollecitazioni a rottura; qualora si confrontino campioni dello stesso tipo con e senza l'antifog.

| Campione | σ_r (MPa) | Ar (%) | E (MPa) |
|----------------------------|------------------|--------|---------|
| EVA | 14.64 | 343.39 | 68.54 |
| EVA AntifogA | 17.47 | 293.73 | 76.68 |
| EVA D72T | 21.46 | 349.92 | 82.53 |
| EVA D72T AntifogA | 32.64 | 299.56 | 87.38 |
| EVA CO/LL05 D72T | 26.32 | 268.14 | 161.38 |
| EVA Elvaloy D72T | 13.92 | 314.26 | 88.63 |
| EVA Fusabond D72T | 25.96 | 241.11 | 181.11 |
| EVA CO/LL05 D72T AntifogA | 17.17 | 284.98 | 102.29 |
| EVA Elvaloy D72T AntifogA | 14.17 | 337.27 | 62.85 |
| EVA Fusabond D72T AntifogA | 19.62 | 252.85 | 144.79 |
| EVA Fusabond D72T AntifogB | 20.78 | 263.40 | 122.44 |
| EVA CLO15A | 41.20 | 237.02 | 167.43 |
| EVA CLO15A AntifogA | 52.70 | 219.58 | 176.09 |
| EVA CO/LL CLO15A | 57.29 | 297.09 | 222.04 |
| EVA CO/LL CLO15A AntifogA | 21.30 | 308.82 | 98.53 |

Tabella 8.18 Dati relativi alle prove a trazione condotte sui film di EVA composito. σ_r sta per sollecitazione a rottura, Ar per allungamento a rottura e E per modulo elastico.

Questo è segno che l'additivo anticondensa va a peggiorare le proprietà meccaniche dei film compositi probabilmente ostacolando l'instaurarsi di legami tra i gruppi maleicati del compatibilizzante stesso e la matrice polimerica. Questa diminuzione nel modulo elastico è accompagnata da un aumento (non molto marcato) dell'allungamento percentuale a rottura nei campioni compositi compatibilizzanti ed in presenza dell'anticondensa. Questo additivo sembra, pertanto, peggiorare le performances meccaniche dei film. ^[1] ^[2]

Per quanto riguarda il film a base EVA e cloisite, compatibilizzato con il Compoline CO/LL ed additivato con l'anticondensa, qui nuovamente si ricalca il comportamento descritto precedentemente per i film caricati con la dellite: aumento, poco marcato, dell'allungamento percentuale a rottura e diminuzioni evidenti sia nel modulo elastico che nella sollecitazione a rottura. Anche per questo composito, l'additivo anticondensa ha peggiorato le proprietà meccaniche del materiale. ^[28] ^[30]

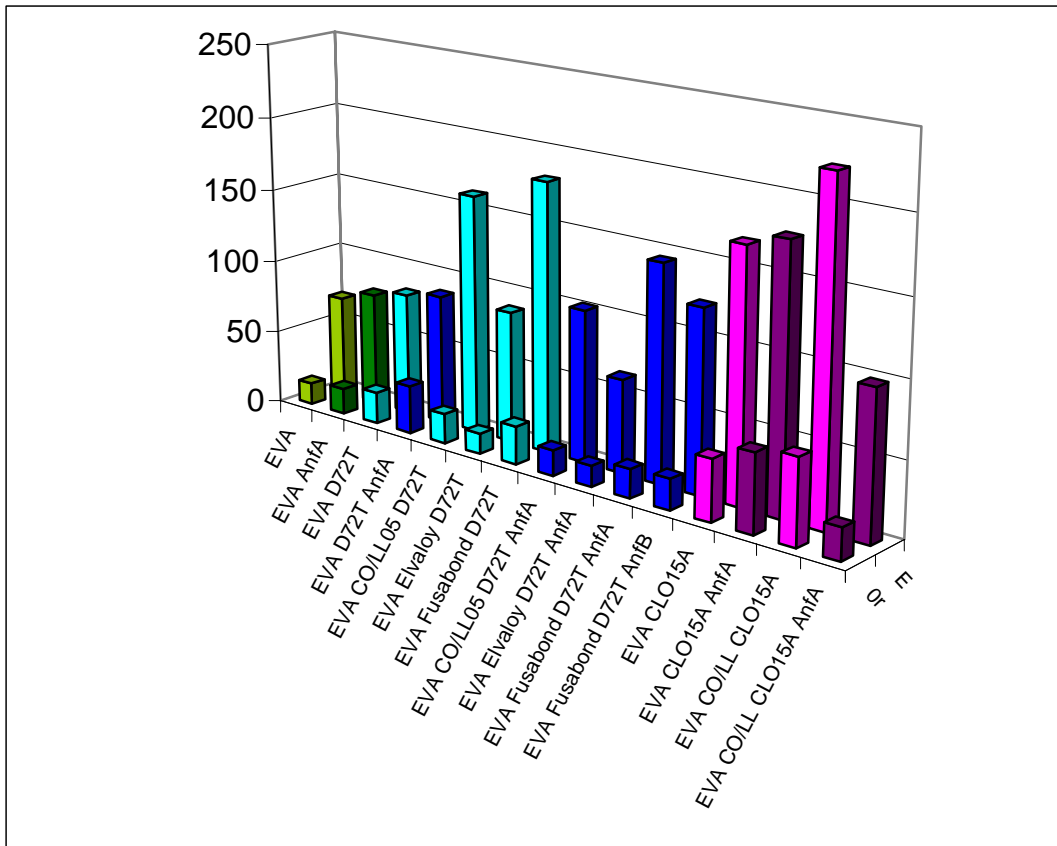


Figura 8.25 Istogrammi relativi alle prove a trazione dei film a base EVA con il 1.5% di carica inorganica, compatibilizzanti ed additivi anticondensa. Or si riferiscono ai dati di sollecitazione a rottura (MPa) mentre E ai valori dei moduli elastici (MPa).

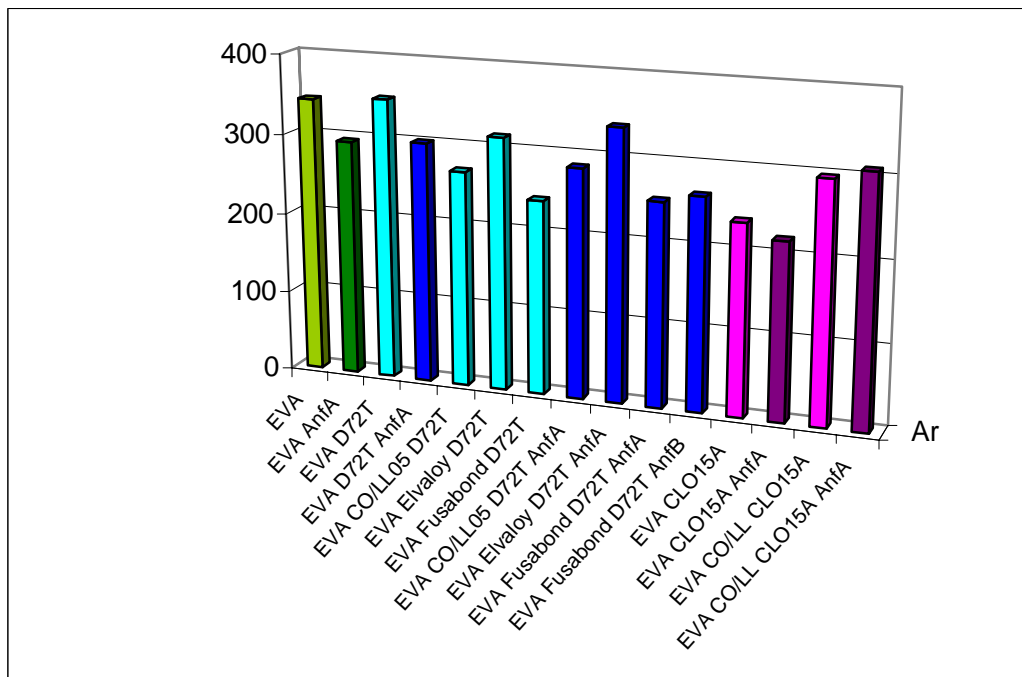


Figura 8.26 Istogrammi relativi alle prove a trazione dei compositi a base EVA con il 1.5% di carica inorganica compatibilizzati ed additivi anticondensa. Ar è l'allungamento a rottura percentuale.

8.2.4.3 Analisi Morfologica

8.2.4.3.1 Diffrazione di Raggi X (XRD)

Questa tecnica permette di valutare l'effettiva intercalazione-esfoliazione della carica all'interno della matrice polimerica. In figura 8.27 è evidente come il picco nel diffrattogramma relativo al campione caricato con la dellite sia spostato ad angoli di diffrazioni più bassi, segno di un'avvenuta intercalazione carica-EVA. Se oltre alla nanocarica è presente anche il compatibilizzante maleicato (Fusabond) si osserva un picco poco pronunciato ad angoli bassi, segno di una quasi ottimale esfoliazione della dellite nell'EVA. Passando al campione caricato, compatibilizzato ed additivato con l'anticondensa, il picco, di cui sopra, è praticamente scomparso; in tale campione si ritiene aver ottenuto un ottimo grado di esfoliazione della dellite. [26]

L'additivo anticondensa sembra, pertanto, garantire una migliore omogeneizzazione della nanocarica con la matrice polimerica, favorendone l'esfoliazione. [30] [31]

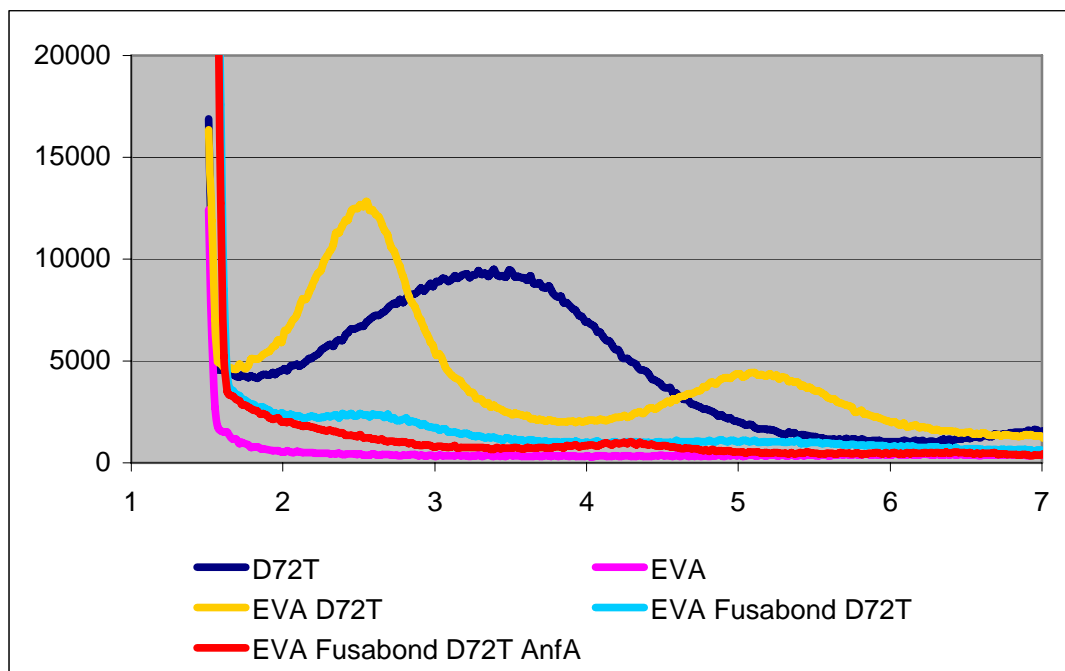


Figura 8.27 Diffrattogrammi relativi ai compositi a base EVA, dellite Fusabond e additivo anticondensa.

8.2.4.4 Misure di Angolo di Contatto Statico (SCA)

La prova di aver ottenuto dei film composti dalla bagnabilità migliorata, una volta aggiunti gli additivi anticondensa, si ha nuovamente mediante prove di angolo di contatto e tensione superficiale.

| <i>Campione</i> | <i>Angolo contatto H₂O (°)</i> | <i>Angolo contatto CH₂l₂ (°)</i> | <i>Tensione Superficiale (mN/m)</i> |
|----------------------------|---|--|---|
| EVA | 93.11 | 50.91 | 34.03 |
| EVA AntifogA | 40.31 | 64.91 | 57.37 |
| EVA D72T | 91.77 | 62.09 | 29.68 |
| EVA D72T AntifogA | 88.02 | 47.98 | 36.98 |
| EVA CO/LL05 D72T | 94.93 | 63.13 | 28.40 |
| EVA Elvaloy D72T | 88.56 | 48.86 | 36.76 |
| EVA Fusabond D72T | 94.22 | 61.17 | 29.51 |
| EVA CO/LL05 D72T AntifogA | 89.76 | 64.52 | 29.17 |
| EVA Elvaloy D72T AntifogA | 91.78 | 58.18 | 31.53 |
| EVA Fusabond D72T AntifogA | 91.97 | 46.99 | 36.94 |
| EVA Fusabond D72T AntifogB | 90.53 | 57.27 | 30.24 |
| EVA CLO15A | 93.39 | 73.93 | 24.02 |
| EVA CLO15A AntifogA | 92.87 | 50.43 | 35.09 |
| EVA CO/LL CLO15A | 96.09 | 67.60 | 26.01 |
| EVA CO/LL CLO15A AntifogA | 91.57 | 47.89 | 32.61 |

Tabella 8.19 Dati relativi alle misure di angolo di contatto statico condotte sui film a base EVA, cariche inorganiche, compatibilizzanti ed additivi anticondensa.

In tabella 8.19 sono riassunti i dati relativi all'analisi SCA effettuata sui film a base EVA, cariche inorganiche, compatibilizzanti ed additivi antifog. ^{[4] [5]}

Appare subito evidente che la presenza dell'anticondensa (sia esso a base di alchilammine che di tensioattivi) va a migliorare la bagnabilità, in termine di aumento di tensione superficiale, dei film in EVA e nanocariche. Altro dato molto significativo è che l'introduzione sia delle cariche ma anche dei compatibilizzanti vada a disturbare l'effetto dell'anticondensa. Infatti tutti i film composti con carica, compatibilizzante ed additivo antifog hanno mostrato un piccolissimo incremento nelle tensioni superficiali rispetto agli stessi film senza l'additivo

antigoccia. Questo si può spiegare ritenendo che il compatibilizzante, sia esso a base maleicata o di acrilato di metile, crei dei legami con le alchilammine (del AntifogA) e con i tensioattivi (del AntifogB), questi legami impediscono all'anticondensa di muoversi verso la superficie del film e portare ad un aumento della tensione superficiale dello stesso. [15] [17]

I film compatibilizzati risultano quindi poco bagnabili con acqua anche se nella loro formulazione viene aggiunto l'additivo anticondensa. [8] [16]

Resta da provare, per tali film, la durata dell'effetto antigoccia, ovvero se il ritardo nella diffusione degli additivi verso la superficie dei materiali (dovuto ai legami che si instaurano tra l'additivo stesso ed il compatibilizzante), garantisca delle prestazioni antifog più prolungate. [32] [35]

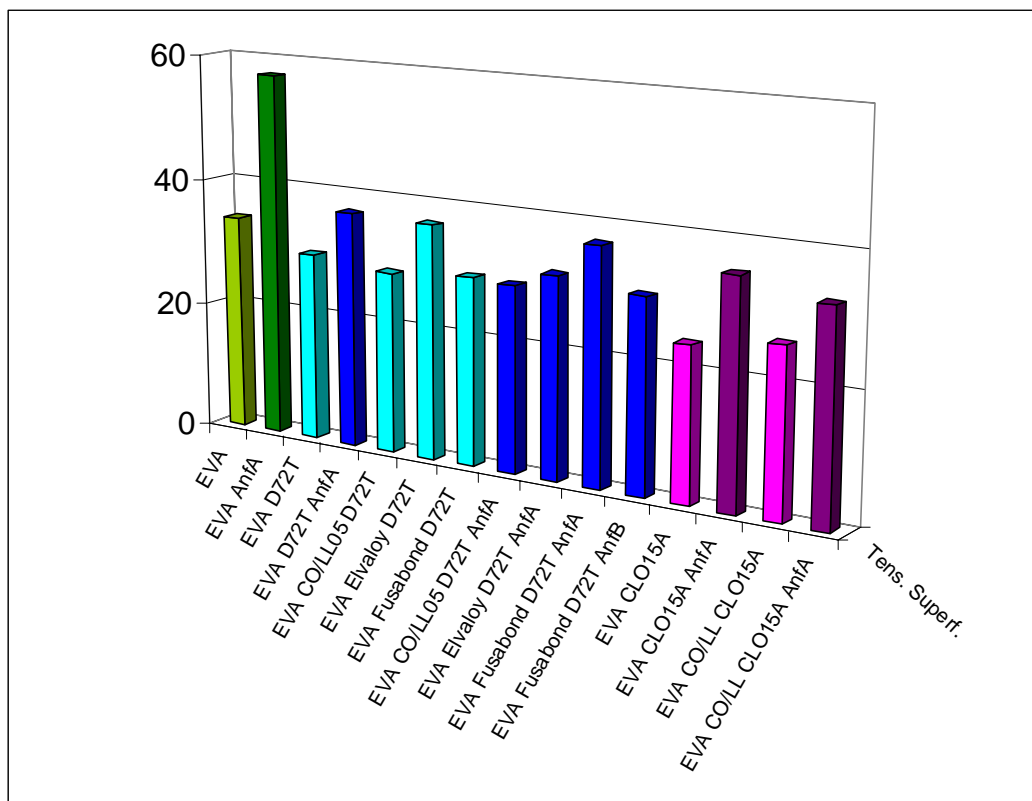


Figura 8.28 Istogrammi relativi alle tensioni superficiali (misurate mediante analisi SCA) per i film in EVA, filler inorganici, compatibilizzanti ed additivi anticondensa.

8.2.5 Nanocompositi a base EVA ed Idrotalcite

In questa parte della discussione sui compositi a base EVA, vengono descritte le proprietà dei campioni caricati con idrotalcite. [41]

L'idrotalcite è un idrossido doppio di tipo lamellare; costituisce, pertanto, un tipo differente di nanocarica rispetto a quelle silicatiche sin qui utilizzate, infatti cloisite, dellite e bentone fanno parte della famiglia delle montmorilloniti organomodificate.

La struttura cristallina dell'idrotalcite è rappresentata in figura 8.29, per confronto è riportata anche la struttura della montmorillonite. La diversità nella struttura ha fatto ritenere che anche le proprietà impartite all'EVA da questi due tipi di filler fossero diverse.

Ancora, l'idrotalcite, a differenza di tutte le altre cariche utilizzate, non è organomodificata ma è un filler naturale. [15] [42]

In presenza di tale nanocarica, inoltre, non è stato possibile inserire dei compatibilizzanti nella miscela dei compositi; infatti in sede di estrusione non si riusciva a creare lo spaghetti ma il materiale rimaneva troppo fluido.

Per questo motivo lo studio effettuato sui compositi a base EVA ed idrotalcite è stato effettuato andando a variare la percentuale di carica negli stessi. In questo modo, è stato possibile valutare come variavano le proprietà dei materiali a dispetto della quantità di filler inorganico. La metodologia di sintesi scelta per l'ottenimento di questi campioni è quella descritta nel paragrafo 8.2, si è pensato di confrontare compositi a base EVA rispettivamente con il 1, 2.5 e 4% di idrotalcite in peso.

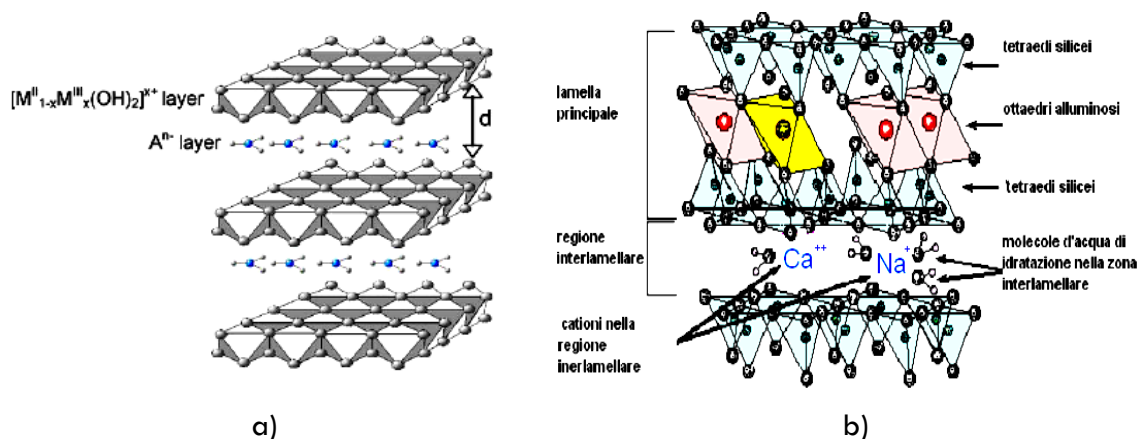


Figura 8.29 Paragone tra la struttura dell'idrotalcite (a) e della montmorillonite (b).

8.2.5.1 Analisi Termiche

8.2.5.1.1 Analisi Termogravimetrica (TGA)

Per verificare la stabilità termica e l'effettiva quantità di silicato presente all'interno dei nanocompositi, sono state eseguite analisi TGA in aria a 20°C/min con una rampa di temperatura da 40°C a 900°C.

La figura 8.30 mostra l'andamento delle analisi TGA eseguite. Nella tabella 8.20 vengono invece riportati i valori delle temperature di massima velocità di decomposizione ed il valore del residuo calcolato a 900°C.

| Campione | Temperatura di massima velocità di decomposizione(°C) | Residuo (%) |
|-----------------|--|--------------------|
| EVA | 440.09 | - |
| EVA IDR 1% | 447.24 | 1.2 |
| EVA IDR 2.5% | 453.08 | 2.5 |
| EVA IDR 4% | 461.23 | 4.2 |

Tabella 8.20 Temperature di massima velocità di decomposizione per i compositi a base EVA ed idrotalcite a varie percentuali e valori del residuo percentuale inorganico misurato a 900°C.

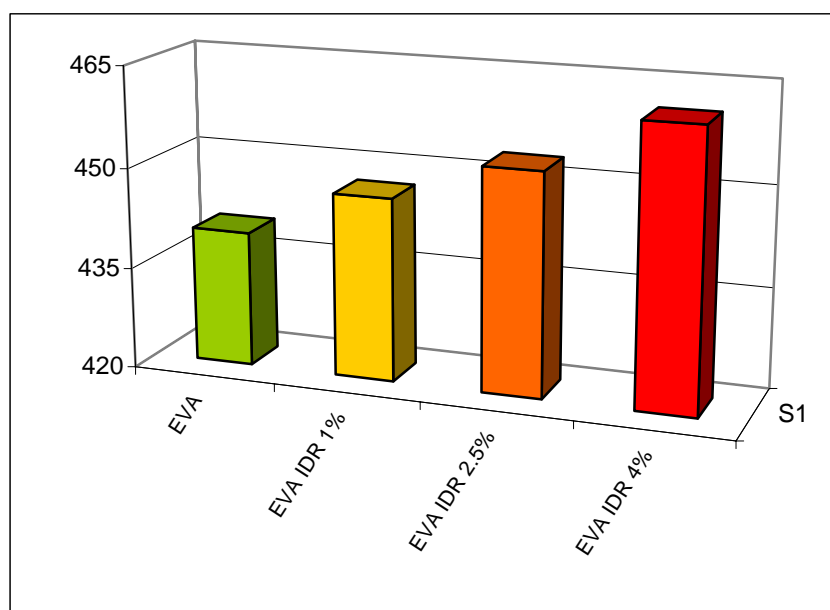


Figura 8.30 Istogrammi relativi alle temperature dei massima velocità di decomposizione (S1) per i nanocompositi a base EVA ed idrotalcite a varie percentuali.

E' chiaro come, all'aumentare della presenza di filler inorganico, vada ad aumentare la stabilità termica del polimero. Anche l'idrotalcite, come le cariche a natura silicatica, contribuisce a rafforzare la resistenza alle alte temperatura del materiale polimerico composito. Inoltre l'analisi TGA ha anche confermato l'ottenimento di materiali nanocaricati alle percentuali desiderate di idrotalcite. ^{[9] [42]}

8.2.5.1.2 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)

Per quanto riguarda le analisi di calorimetria a scansione differenziale condotte sui compositi, sono state eseguite sfruttando un ciclo termico da -5 a 130°C, da 130 a 0°C e da 0 a 130°C, con rampa di temperatura di 10°C/minuto, tutte le analisi sono state effettuate in atmosfera inerte. La figura 8.31 mostra i termogrammi dei vari campioni.

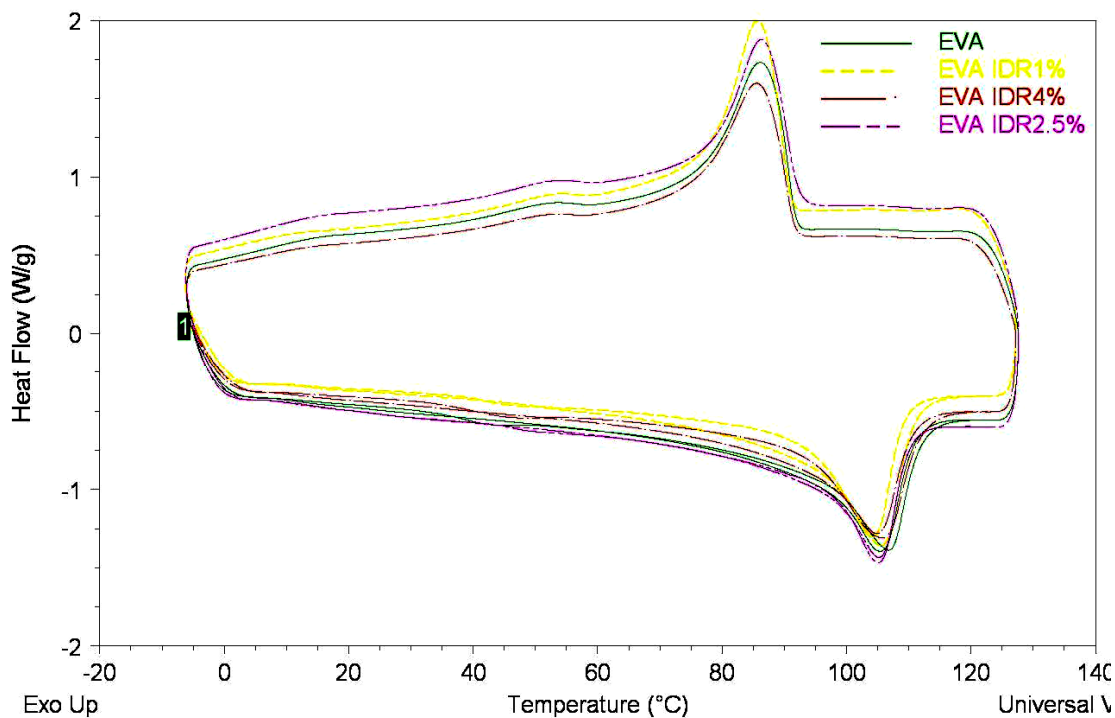


Figura 8.31 Termogrammi relativi ai compositi a base EVA ed idrotalcite a varie percentuali.

La tabella 8.21 riporta le temperature di fusione e cristallizzazione registrate nelle varie analisi.

| Campione | Temperatura di fusione (°C) | Temperatura di cristallizzazione (°C) |
|-----------------|--|--|
| EVA | 105.46 | 86.22 |
| EVA IDR 1% | 105.62 | 85.80 |
| EVA IDR 2.5% | 105.61 | 86.06 |
| EVA IDR 4% | 105.68 | 85.76 |

Tabella 8.21 Temperature di fusione e cristallizzazione dei compositi a base EVA ed idrotalcite a varie percentuali, calcolati mediante analisi DSC.

Come si evince dai dati riportati, l'introduzione nella matrice dell'EVA dell'idrotalcite porta a delle variazioni, anche se contenute, nelle temperature sia di fusione che di cristallizzazione. L'aumento di entrambe queste temperature nei compositi, rispetto all'EVA tal quale, fa pensare che l'idrotalcite abbia un carattere nucleante, anche se molto ridotto, per le sferuliti nell' EVA. [21] [27]

8.2.5.2 Analisi Meccaniche di Resistenza a Trazione

Per valutare se la presenza della carica inorganica, comportasse delle variazioni sulle proprietà meccaniche dell'EVA, sono state condotte delle prove a trazione sia su classici provini ottenuti per stampaggio a compressione dai pellets (le cui forma e dimensioni sono descritte dalla norma UNI EN ISO 527), sia sui film estrusi in bolla.

I risultati, riportati in tabella 8.22, sono in termini di sollecitazione a rottura (σ_r), allungamento a rottura (A_r) e modulo elastico a trazione (E) sia per i provini ottenuti mediante stampaggio a compressione ("ossi di cane") che per i film; da sottolineare che le caratteristiche a snervamento non sono rilevabili dalle curve sforzo-deformazione per i film per cui non sono state riportate; le figure 8.32 e 8.33 confrontano i dati ottenuti.

Come si evince dai dati riportati, si nota come l'introduzione dell'idrotalcite vada ad aumentare sia i moduli elastici che la sollecitazione a rottura sia per i campioni che per i film; così come si era visto per l'introduzione delle cariche a base di montmorillonite organomodificata inserite nell'EVA. [14] [19] [29] [43]

Osservando gli istogrammi, però, si nota come il campione dove meglio si esplica l'irrigidimento del materiale, non è quello a maggior percentuale di idrotalcite (campione EVA al 4% in peso di idrotalcite), ma bensì il composito contenente il 2.5% in peso di filler

inorganico. Inoltre anche gli allungamenti percentuali rottura (pur diminuendo per i nanocompositi rispetto all'EVA puro) restano elevati per questo campione.

| Campione | σ_r (MPa) | Ar (%) | E (MPa) | $\sigma_{r \text{ film}}$ (MPa) | Ar film (%) | E film (MPa) |
|--------------|------------------|--------|---------|---------------------------------|-------------|--------------|
| EVA | 11.49 | 605.34 | 65.52 | 14.64 | 343.39 | 68.54 |
| EVA IDR 1% | 11.96 | 491.57 | 71.76 | 20.57 | 279.11 | 100.09 |
| EVA IDR 2.5% | 12.53 | 572.73 | 74.29 | 34.92 | 377.35 | 110.38 |
| EVA IDR 4% | 10.57 | 448.93 | 70.99 | 19.28 | 268.83 | 106.23 |

Tabella 8.22 Dati relativi alle prove a trazione condotte sui provini ad osso di cane e sui film di EVA ed idrotalcite a varie percentuali. σ_r sta per sollecitazione a rottura, Ar per allungamento a rottura e E per modulo elastico.

Ciò ha fatto ritenere che esiste una percentuale ottimale di nanocarica da inserire nella matrice polimerica rispetto la quale si ottiene un buon rinforzo del composito (innalzamento del modulo elastico e della sollecitazione a rottura) pur mantenendo dei buoni allungamenti percentuali (questo dato è essenziale visto l'utilizzo del film composito come ricopertura per serre). [1] [2]

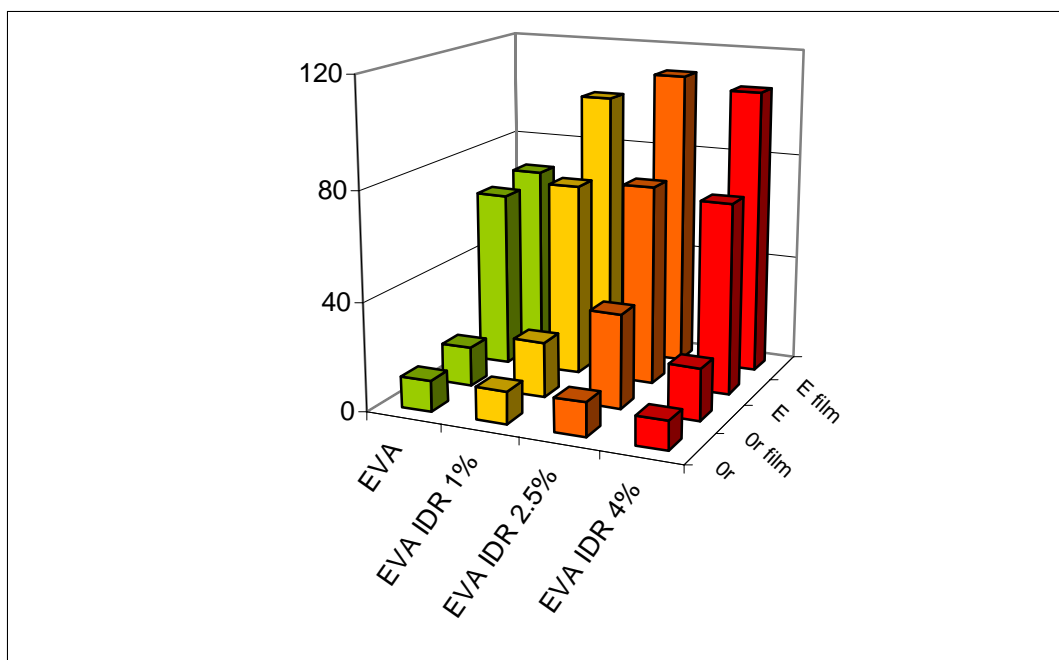


Figura 8.32 Istogrammi relativi alle prove a trazione dei compositi a base EVA e varie percentuali di idrotalcite.

Or ed Or_{film} si riferiscono ai dati di sollecitazione a rottura (MPa) mentre E ed E_{film} ai valori dei moduli elastici (MPa); rispettivamente ricavati dalle prove di trazione effettuate su provini e su film.

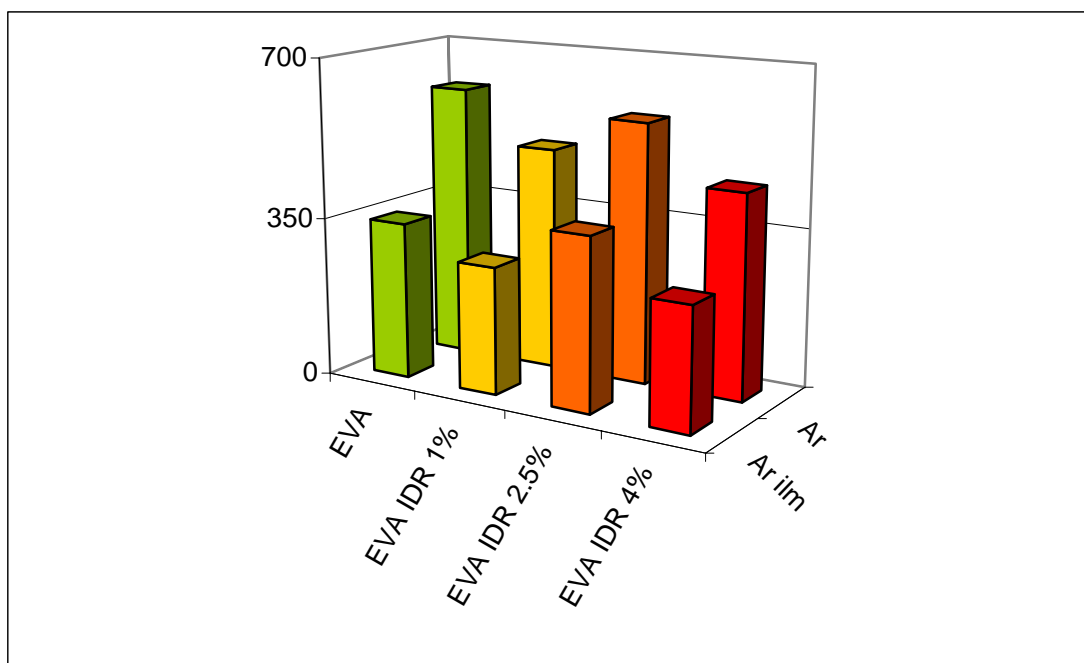


Figura 8.33 Istogrammi relativi alle prove a trazione dei compositi a base EVA e varie percentuali di idrotalcite. Ar ed Ar_{film} si riferiscono ai dati di allungamento a rottura percentuale; rispettivamente ricavati dalle prove di trazione effettuate su provini e su film.

8.2.5.3 Analisi Morfologica

8.2.5.3.1 Diffrazione dei Raggi X (XRD)

La spaziatura interlamellare dell'idrotalcite è valutabile mediante l'analisi di diffrazione di raggi X. L'attenuazione, scomparsa o spostamento a basso angolo 2θ (angolo e distanza interlamellare sono inversamente proporzionali) del picco relativo al segnale della carica è indice di una mutazione morfologica del silicato disperso nel polimero.

In figura 8.34 sono messi a confronto i diffrattogrammi del polimero tal quale, dell'idrotalcite e dei compositi ottenuti variando la percentuale del filler inorganico nella matrice polimerica.

Qui, a differenza dei compositi a base di montmorillonite organomodificata, non si riscontra lo spostamento verso angoli minori, del picco di diffrazione dei materiali nanocaricati rispetto a quello dell'idrotalcite tal quale. Questo è segno della mancanza di intercalazione e/o esfoliazione del filler nella matrice di EVA. Addirittura si osserva lo spostamento del picco verso angoli maggiori. Ciò è segno di impaccamento dell'idrotalcite, che sembra essere presente nell'EVA sottoforma di microcomposito. [29] [43]

Per avere la conferma di quanto detto, si è ritenuto essenziale effettuare delle foto mediante microscopio elettronico in trasmissione, che offre la possibilità di vedere direttamente come il filler sia disperso nella matrice polimerica. [26]

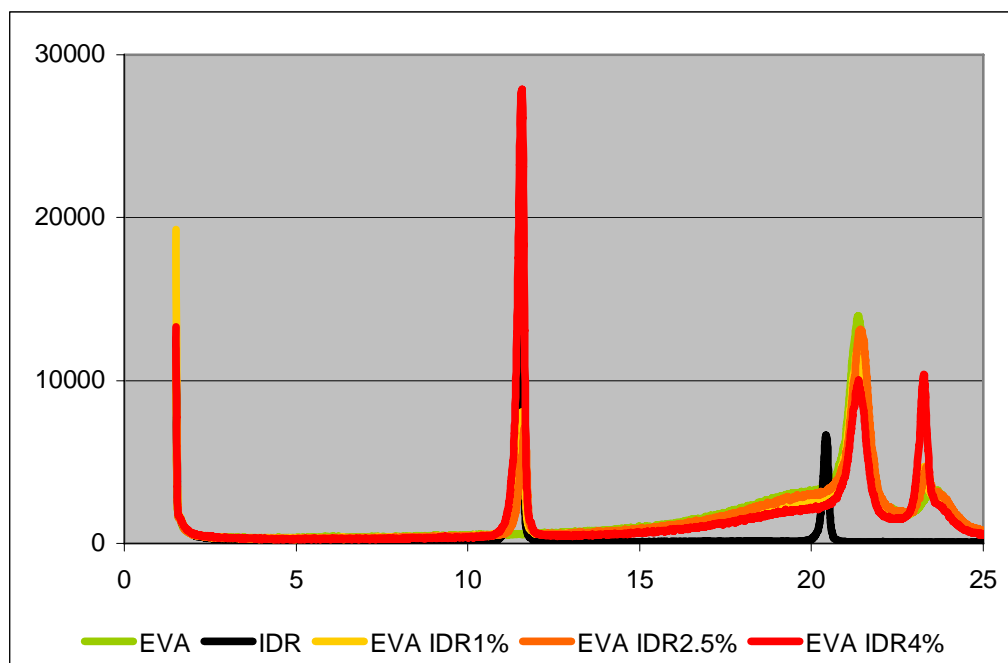


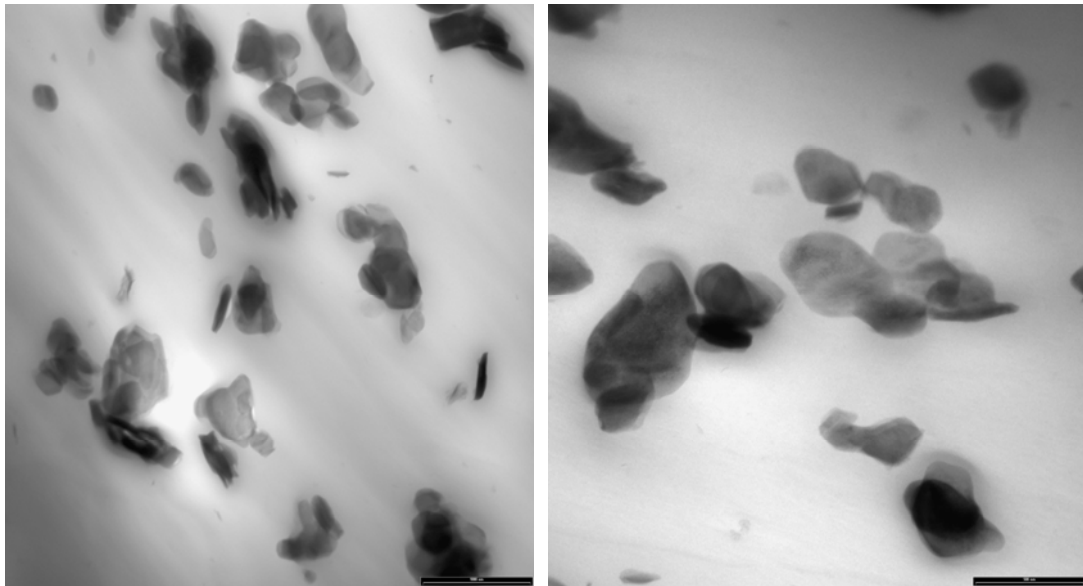
Figura 8.34 Diffrattogrammi relativi ai nanocompositi a base di EVA ed idrotalcite a varie percentuali.

8.2.5.3.2 Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM)

Le informazioni ricavabili dalle immagini TEM sono molto interessanti, in quanto mettono in luce l'effettivo livello di modifica strutturale avvenuta con il processo di estrusione.

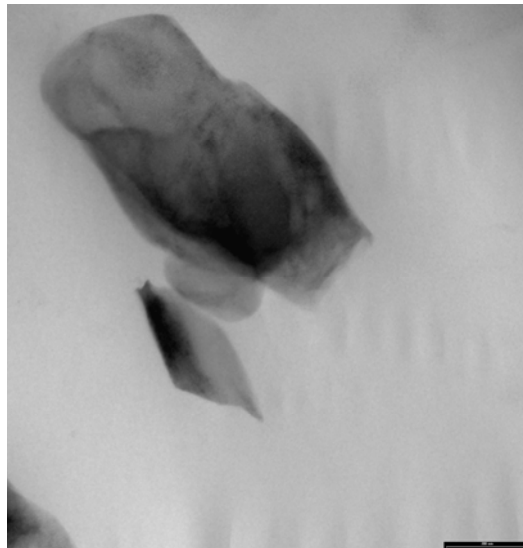
Vengono riportate le fotografie ad altissimi ingrandimenti dei campioni a base EVA al 2.5% di idrotalcite (la figura 8.35 a) ha scala di ingrandimento di 1000nm, la 8.35 b) di 500nm e la 8.35 c) di 200nm).

Risulta evidente come, a differenza delle montmorilloniti organomodificate, l'idrotalcite non abbia struttura lamellare. Nella matrice dell'EVA si notano degli spot, ovvero degli agglomerati nanometrici di filler. L'idrotalcite, pertanto, non si intercala all'EVA sottoforma di lamelle ma si omogeneizza nella matrice polimerica preservando una forma ad agglomerato. Questo spiega perché le analisi diffrattometriche (XRD) non hanno rilevato degli spostamenti nei picchi di diffrazione; gli agglomerati di idrotalcite nell'EVA preservano le caratteristiche distanze cristalline della carica tal quale. Ciò nonostante l'omogeneizzazione carica-polimero è elevata e ciò fa acquisire ai compositi delle migliorate proprietà meccaniche. [29] [31]



a)

b)



c)

Figura 8.35 Immagini TEM relative al composito a base EVA ed idrotalcite al 2.5%.

8.2.5.3.3 Microscopia Elettronica a Scansione (SEM)

Per studiare come l'idrotalcite si disponesse sulla superficie del film composito, sono state eseguite anche delle immagini mediante microscopia elettronica a scansione (SEM). Questa tecnica, a differenza del TEM, permette di osservare la presenza di nanocarica in superficie dei campioni e permette, altresì di misurare la larghezza degli agglomerati di idrotalcite in superficie.

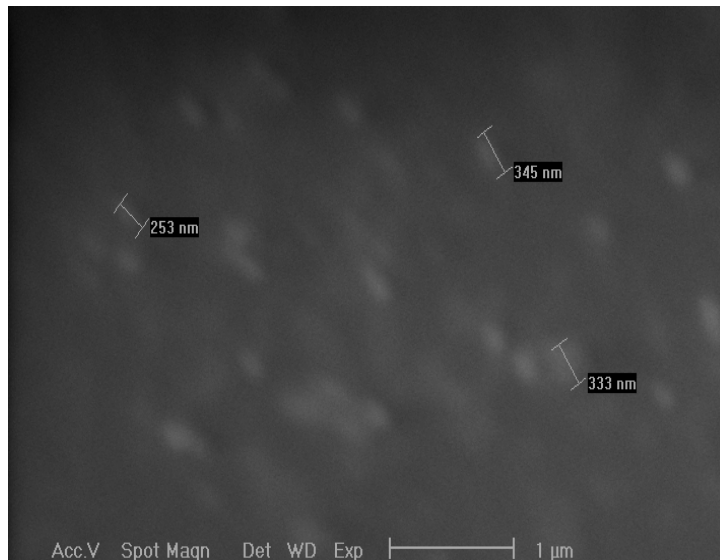


Figura 8.36 Immagine al SEM del campione a base EVA ed idrotalcite all'2.5%.

Come si può notare l'immagine non è molto nitida e ciò è dovuto al poco scattering offerto dal tipo di materiale (il polimero è isolante). La foto è, comunque, interessante poiché ha permesso di valutare le dimensioni degli agglomerati di idrotalcite in superficie del campione; questi sono dell'ordine dei 200-350 nm, dato per altro confermato dalle analisi TEM. [29] [31]

8.2.5.4 Misure di Angolo di Contatto Statico (SCA)

Anche per questo set di campioni le misure di angolo di contatto statico e tensione superficiale hanno permesso di valutare la bagnabilità dei film a base EVA ed idrotalcite a varie percentuali.

In tabella 8.23 sono riassunti i dati relativi all'analisi SCA effettuata sui film compositi a base idrotalcite; per confronto sono anche riportate le tensioni superficiali calcolate mediante inchiostri calibrati.

L'aggiunta di idrotalcite porta ad un calo della tensione superficiale dell'EVA, per cui causa un abbassamento della bagnabilità dei film. Tale diminuzione è tanto più accentuata quanto più idrotalcite è presente nel composito.

Questo comportamento ricalca quello visto nel caso dei campioni compositi a base EVA e cariche inorganiche silicatiche.

Si può concludere che l'inclusione di filler inorganici nanocompositi provoca un aumento di idrofobicità sulla superficie dei film. [5] [8] [35]

Il comportamento è stato ben visibile anche grazie alle prove in vaschetta eseguite presso la ditta PATI S.p.A.; la figura 8.38 mostra come la condensa di acqua si disponga, sulla

superficie del film in EVA ed idrotalcite al 2.5%, sottoforma di gocce ben visibili. La scarsa bagnabilità del film rende pertanto il composito poco adatto all'impiego come ricopertura per serre agricole. ^{[1][2]}

Per tale motivo è necessario aggiungere alla miscela anche degli opportuni additivi anticondensa.

| Campione | Angolo contatto H₂O (°) | Angolo contatto CH₂l₂ (°) | Tensione Superficiale (mN/m) | Tensione Superficiale Inchiostri calibrati (mN/m) |
|-----------------|---|--|---|--|
| EVA | 93.11 | 50.91 | 34.03 | ≤34 |
| EVA IDR 1% | 93.63 | 55.68 | 32.34 | <34 |
| EVA IDR 2.5% | 84.42 | 95.41 | 22.15 | <34 |
| EVA IDR 4% | 82.84 | 97.83 | 21.28 | <34 |

Tabella 8.23 Dati relativi alle misure di angolo di contatto statico condotte sui film a base EVA ed idrotalcite a varie percentuali.

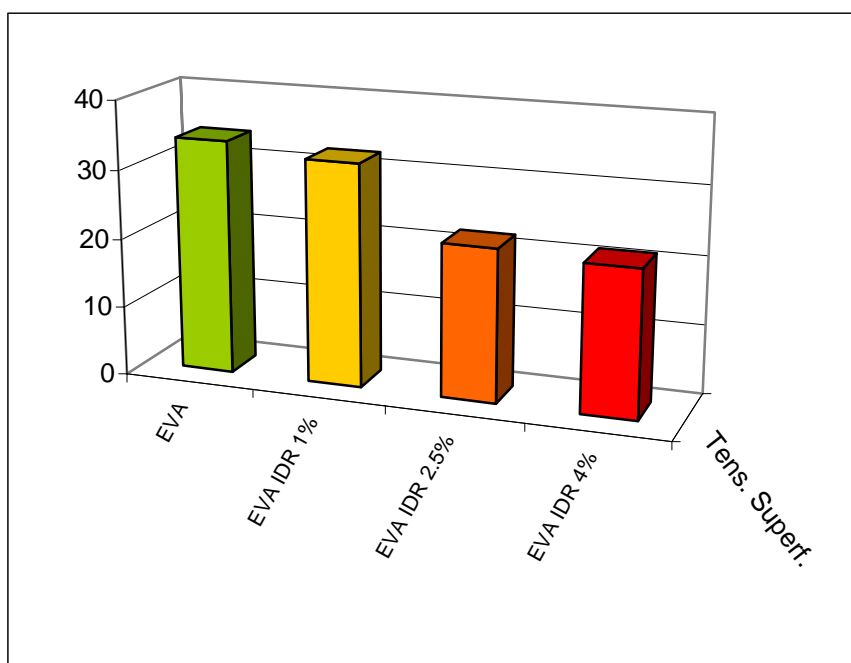


Figura 8.37 Istogrammi relativi alla tensione superficiale dei campioni a base EVA ed idrotalcite a varie percentuali.



Figura 8.38 Superficie del campione a base EVA ed idrotalcite al 2.5%, sottoposta a costante condensa di acqua.

8.2.6 Nanocompositi a base EVA, Idrotalcite ed Antifog

Proprio per ottenere dei film nanocompositi a base EVA con prestazioni migliori in termini di bagnabilità, ai materiali polimerici con l'idrotalcite, sono stati aggiunti dei master anticondensa. Questi master sono uno a base di alchilammine (AntifogA) ed uno a base di tensioattivi (AntifogB). Tali additivi sono stati forniti direttamente dalla ditta PATI S.p.A. e sono quelli comunemente utilizzati in industria per ottenere film anticondensa. Proprio per ricalcare le scelte industriali, si è deciso di inserire nei nanocompositi a base EVA, una percentuale del 4% in peso di anticondensa. Questa è, infatti, la percentuale di additivo anticondensa normalmente aggiunto alle formulazioni per l'ottenimento dei film antifog per ricoperture agricole. [4] [16]

Per l'ottenimento di questi campioni è stata utilizzata la stessa metodologia di sintesi dei compositi senza addito anticondensa.

8.2.6.1 Analisi Termiche

Per verificare la stabilità termica dei compositi a base EVA compatibilizzati e additivati con l'anticondensa sono state eseguite analisi TGA in aria a 20°C/min con una rampa di temperatura da 40°C a 900°C.

Nella tabella 8.24 vengono riportate le temperature di massima velocità di decomposizione sia dei compositi compatibilizzati additivati con l'anticondensa che dei compositi privi dell'antifog.

| Campione | Temperatura di Massima Velocità di Decomposizione(°C) |
|----------------------|--|
| EVA | 440.09 |
| EVA AntifogA | 449.79 |
| EVA IDR1% | 453.09 |
| EVA IDR1% AntifogA | 450.06 |
| EVA IDR2.5% | 474.24 |
| EVA IDR2.5% AntifogA | 440.89 |
| EVA IDR2.5% AntifogB | 447.24 |
| EVA IDR4% | 461.23 |
| EVA IDR4% AntifogA | 459.96 |

Tabella 8.24 Temperature di massima velocità di decomposizione per i compositi a base EVA, idrotalcite a varie percentuali e additivi anticondensa.

Come si può notare, la presenza di additivo anticondensa porta ad una diminuzione nella stabilità termica dei compositi acquisita grazie alla presenza di nanocarica.

Probabilmente anche in questi campioni, le alchilammine così come i tensioattivi sono da ostacolo all'idrotalcite per fungere da barriera termica o da ritardante per la decomposizione del polimero.

Per quanto riguarda le analisi di calorimetria a scansione differenziale (DSC) non hanno mostrato delle differenze marcate sia nelle temperature di fusione che in quelle di cristallizzazione dei compositi additivati con l'antifog e caricati. [28] [30]

8.2.6.2 Analisi Meccaniche di Resistenza a Trazione

Per valutare se l'introduzione degli additivi anticondensa porti a delle variazioni nelle proprietà meccaniche del materiale nanocaricato con diverse percentuali di idrotalcite, si è pensato di effettuare sui tali film in EVA composito delle prove di trazione. La tabella 8.35 mostra i risultati ottenuti da queste prove in termini di sollecitazione a rottura (σ_r), modulo elastico (E) e allungamento percentuale a rottura (A_r).

| Campione | σ_r (MPa) | Ar (%) | E (MPa) |
|----------------------|------------------|--------|---------|
| EVA | 14,64 | 343,39 | 68,54 |
| EVA AntifogA | 17,47 | 293,73 | 76,68 |
| EVA IDR1% | 20,57 | 279,11 | 100,09 |
| EVA IDR1% AntifogA | 18,36 | 208,41 | 98,29 |
| EVA IDR2.5% | 34,92 | 377,35 | 110,38 |
| EVA IDR2.5% AntifogA | 38,25 | 389,53 | 116,09 |
| EVA IDR2.5% AntifogB | 24,76 | 342,80 | 108,81 |
| EVA IDR4% | 19,28 | 268,83 | 106,23 |
| EVA IDR4%AntifogA | 19,03 | 219,92 | 102,29 |

Tabella 8.25 Dati relativi alle prove a trazione condotte sui film di EVA caricato con idrotalcite a varie percentuali ed in presenza di additivi anticondensa. σ_r sta per sollecitazione a rottura, Ar per allungamento a rottura e E per modulo elastico.

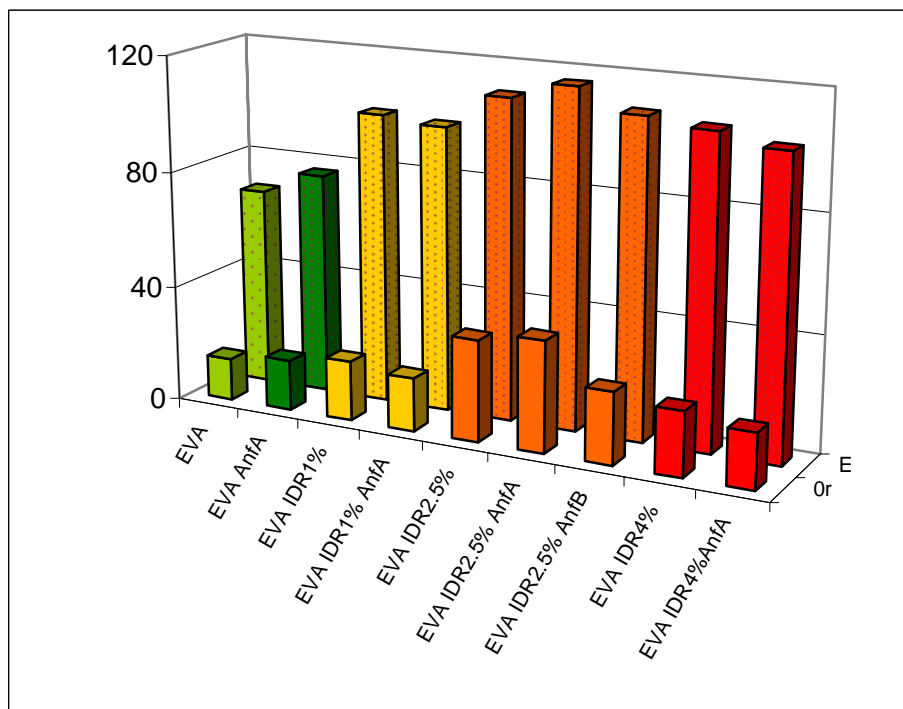


Figura 8.39 Istogrammi relativi alle prove a trazione dei film a base EVA, idrotalcite a varie percentuali ed additivi anticondensa. Or si riferiscono ai dati di sollecitazione a rottura (MPa) mentre E ai valori dei moduli elastici (MPa).

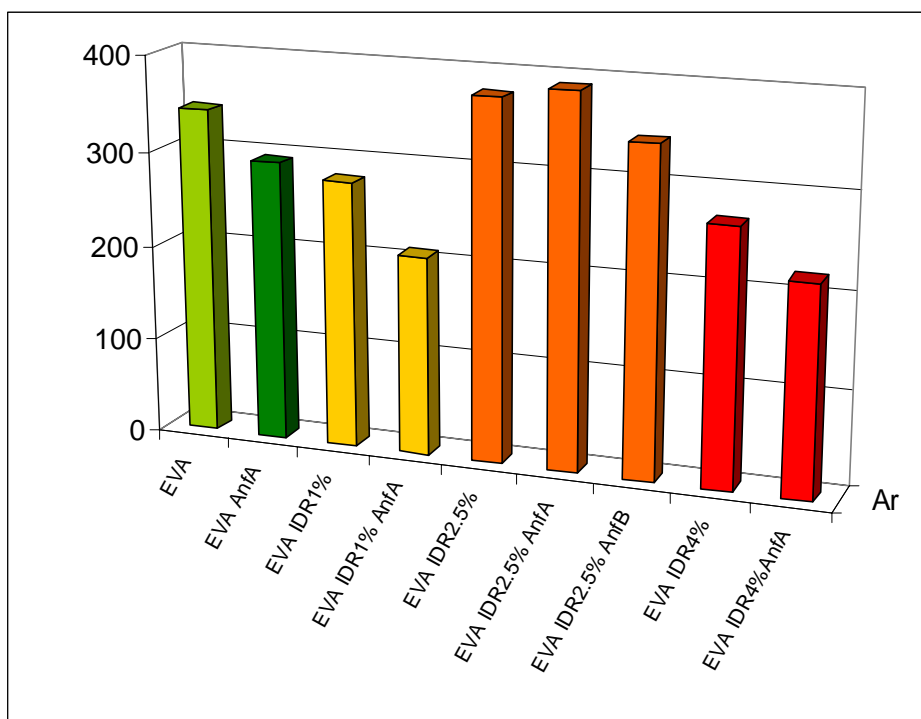


Figura 8.40 Istogrammi relativi alle prove a trazione dei compositi a base EVA, idrotalcite a varie percentuali ed additivi anticondensa. Ar è l'allungamento a rottura percentuale.

Osservando i dati riportati si nota come esiste una percentuale ottimale di idrotalcite da inserire nella matrice dell'EVA, rispetto la quale si ottengano le migliori performance dei compositi in termini di miglioramento di modulo elastico e sollecitazione a rottura; per l'EVA tale percentuale è del 2.5% in peso. In generale, comunque, l'introduzione di un filler inorganico porta ad un irrigidimento del materiale con la conseguente diminuzione dell'allungamento percentuale a rottura. L'aggiunta dell'additivo anticondensa abbassa sia i moduli elastici che le sollecitazioni a rottura, ma a ciò si associa anche una diminuzione dell'allungamento percentuale a rottura. Tale additivo, pertanto, peggiora tutte le proprietà meccaniche dei compositi a base EVA ed idrotalcite. ^[40] ^[43] Unica eccezione si ha nel caso del composito contenente il 2.5% in peso di idrotalcite dove, l'aggiunta dell'anticondensa, ha portato dei miglioramenti in tutte le proprietà a trazione del film. Pertanto in tale campione sembra esserci la miglior omogeneizzazione tra EVA e i vari additivi. Si instaura perciò un sinergismo tra la carica inorganica e l'anticondensa che dona al film le migliori prestazioni a trazione, cosa assai importante visto l'utilizzo del materiale come ricopertura per serre. ^[1] ^[2]

8.2.6.3 Analisi Morfologica

8.2.6.3.1 Diffrazione dei Raggi X (XRD)

In figura 8.41 sono messi a confronto i diffrattogrammi del polimero tal quale, dell'idrotalcite e del composito all'1 ed al 2.5% in peso di filler inorganico con e senza la presenza di anticondensa.

L'aggiunta dell'additivo anticondensa non facilita la dispersione del filler inorganico ed infatti i picchi di diffrazione della carica all'interno della matrice polimerica restano ad angoli vicini (se non più alti) rispetto a quelli della carica pura. Ciò è principalmente da imputare alla natura dell'idrotalcite stessa che non si disperde nella matrice sottoforma di lamelle. Cosa sottolineata anche dalle immagini TEM. [26] [40] [43]

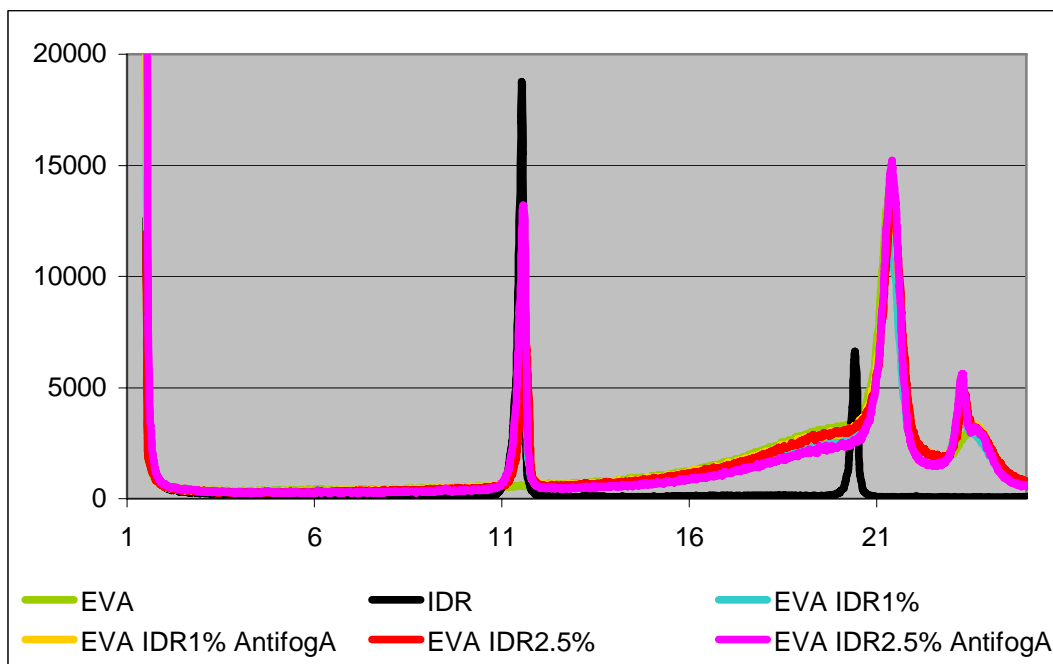


Figura 8.41 Diffrattogrammi relativi ai nanocompositi a base di EVA, idrotalcite a varie percentuali ed additivo anticondensa.

8.2.6.3.2 Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM)

Le informazioni ricavabili dalle immagini TEM sono molto interessanti, in quanto mettono in luce l'effettivo livello di modifica strutturale avvenuta con il processo di estrusione sulla carica. Viene riportata la fotografia ad altissimo ingrandimento del campione a base EVA al 2.5% di idrotalcite, in presenza dell'additivo anticondensa.

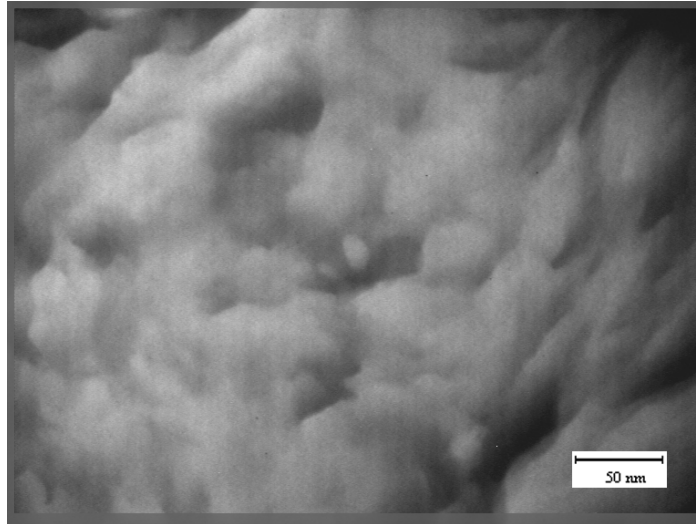


Figura 8.42 Immagini TEM relative al composito a base EVA, idrotalcite al 2.5% ed additivo anticondensa.

Per quanto riguarda le analisi effettuate al TEM sui campioni EVA idrotalcite ed additivi anticondensa, è sorto il problema che proprio a causa del master antifog, non è stato possibile acquisire delle foto nitide dei campioni, come è evidente dalla foto di figura 8.42. Le parti scure dell'immagine confermano, comunque, la presenza di aggregati nanometrici dispersi nella matrice di EVA, che ricalcano quelli visti nelle immagini di figura 8.35 per i compositi a base EVA ed idrotalcite ma senza la presenza dell'additivo antigoccia. ^[31]

8.2.6.4 Misure di Angolo di Contatto Statico (SCA)

Per questi campioni a base EVA, idrotalcite a varie percentuali ed additivi anticondensa, le misure di angolo di contatto statico e di tensione superficiale hanno permesso di valutare che la bagnabilità dei film compositi fosse migliorata dopo l'aggiunta dell'additivo specifico.

In tabella 8.26 sono riassunti i dati relativi all'analisi SCA effettuata sui film compositi a base idrotalcite con e senza l'additivo antifog. ^[4]

Si era detto che l'aggiunta di idrotalcite porta ad un calo della tensione superficiale dell'EVA, per cui causa un abbassamento della bagnabilità dei film. Tale diminuzione è tanto più accentuata quanto più idrotalcite è presente nel composito. ^{[15] [16]}

L'aggiunta dell'additivo anticondensa migliora l'idrofilicità di tutti i film, il campione dove meglio si esplica questa proprietà è, nuovamente, quello a base EVA con il 2.5% in peso di idrotalcite. Per questo materiale si osserva il massimo guadagno in termini di tensione superficiale per cui ci si attende che sulla superficie del film il vapore acqueo si depositi sottoforma di un film omogeneo; uno dei risultati attesi di questo lavoro di ricerca. ^{[5] [32]}

| Campione | Angolo contatto H_2O (°) | Angolo contatto CH_2I_2 (°) | Tensione Superficiale (mN/m) |
|-----------------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| EVA | 93.11 | 50.91 | 34.03 |
| EVA AntifogA | 40.31 | 64.91 | 57.37 |
| EVA IDR 1% | 93.63 | 55.68 | 32.34 |
| EVA IDR 1% AntifogA | 76.20 | 75.14 | 42.28 |
| EVA IDR 2.5% | 84.42 | 95.41 | 22.15 |
| EVA IDR 2.5% AntifogA | 30.00 | 86.63 | 74.99 |
| EVA IDR 2.5% AntifogB | 69.60 | 72.18 | 45.31 |
| EVA IDR 4% | 82.84 | 97.83 | 21.28 |
| EVA IDR 4% AntifogA | 93.00 | 55.41 | 32.60 |

Tabella 8.26 Dati relativi alle misure di angolo di contatto statico condotte sui film a base EVA ed idrotalcite a varie percentuali ed additivi anticondensa.

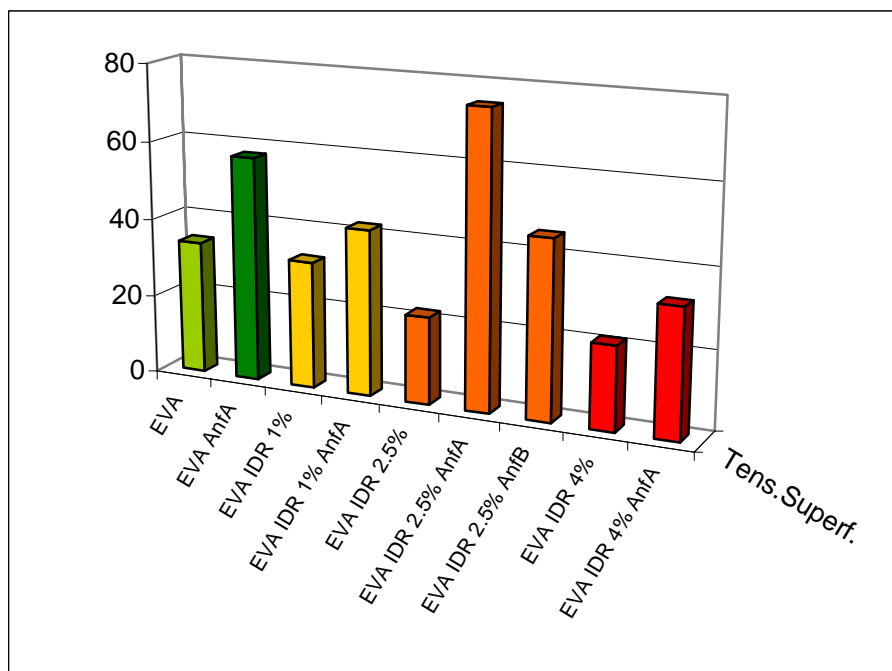


Figura 8.43 Istogrammi relativi alla tensione superficiale dei campioni a base EVA ed idrotalcite a varie percentuali ed additivi anticondensa.

La figura 8.44 mostra la superficie del suddetto campione sottoposto a prova in vaschetta dove è chiara l'alta bagnabilità del materiale, infatti, sulla superficie del film caricato con idrotalcite ed additivato con l'AntifogA, non si innesca la presenza di condensa sottoforma di gocce d'acqua nemmeno dopo due mesi di prova in vaschetta. [17]



Figura 8.44 Superficie del campione a base EVA, idrotalcite al 2.5% ed additivo anticondensa sottoposta a costante condensa di acqua.

8.2.7 Nanocompositi a base EVA, Cariche Inorganiche, Diossido di Titanio ed Antifog

In questa ultima parte della discussione vengono descritte le proprietà di compositi, sempre a base EVA, trifascici ossia dove alla matrice polimerica sono stati aggiunti un filler inorganico (sono stati testati due tipi di cariche inorganiche: una silicatica ovvero il bentone 108 e l'idrotalcite che è un idrossido carbonato), un additivo anticondensa (AntifogA ovvero l'additivo antigoccia a base di alchilammine) ed un ossido metallico che vada a stabilizzare la struttura dell'additivo antigoccia sulla superficie del film (diossido di titanio). Gli ossidi metallici che meglio si omogeneizzano ai sistemi sin qui descritti hanno formula generica M_2O (M è un metallo) e struttura cristallina con un rapporto tra raggio ionico del catione rispetto al raggio ionico dell'anione compreso tra 0.35 e 0.83. Ossidi di questo tipo sono, ad esempio, quelli di titanio, manganese, osmio, molibdeno, piombo, tellurio e zirconio. Tra tutti la scelta è ricaduta sull'ossido di titanio TiO_2 più facile da reperire e dai costi meno elevati. Per evitare ripercussioni sulla trasparenza del film, l'ossido metallico deve avere granulometria ridotta, ossia al di sotto di $5\mu m$. ^{[15] [16] [17] [44]}

Per l'ottenimento di questi campioni sono state mantenute le condizioni di sintesi già descritte nel paragrafo 8.2.

Inizialmente si è deciso di testare due cariche inorganiche: una montmorillonite organomodificata ovvero il bentone 108 ed un idrossi carbonato ossia l'idrotalcite. La percentuale di filler inorganica aggiunta all'EVA è stata di 0.4% e 2% in peso, quella di diossido di titanio di 0.07% e dell'1% sempre in peso, mentre l'antifog è presente in tutti i campioni per l'1.5% in peso.

Dopo un primo gruppo di film ottenuti, con queste modalità, si è deciso di lavorare esclusivamente con l'idrotalcite, che ha dato i migliori risultati in termine di aumento di bagnabilità (tensione superficiale) e di prestazioni meccaniche; caratteristica essenziale che deve avere un film utilizzato come ricopertura da esterno.

Per questa seconda trince di materiali compositi si è deciso di testare tre diverse percentuali in peso di idrotalcite (rispettivamente 0.2%, 0.5% e 1%), e due percentuali di ossido metallico (ovvero 0.1% e 0.5%), anche in questo caso la percentuale di antifog rimane fissa ma non all'1.5% bensì al 2.5%.

Di seguito sono riportati i dati relativi alla caratterizzazione dei vari materiali. Le analisi di misura di angolo di contatto statico (SCA) sono state effettuate su tutti i film.

8.2.7.1 Misure di Angolo di Contatto Statico (SCA)

Nuovamente, le analisi SCA, hanno offerto il metodo più veloce per valutare la bagnabilità dei sistemi trifasci. I due liquidi depositati sulla superficie dei film sono sempre l'acqua (liquido polare) ed il diodo metano (liquido apolare). Anche in questo caso si riportano (tabella 8.27) le tensioni superficiali misurate tramite inchiostri calibrati.

| Campione | Angolo contatto H₂O (°) | Angolo contatto CH₂I₂ (°) | Tensione Superficiale (mN/m) | Tensione Superficiale Inchiostri calibrati (mN/m) |
|---|---|--|---|--|
| EVA | 93.11 | 50.91 | 34.03 | ≈34 |
| 1A EVA IDR 0.4% AntifogA 1.5% | 74.36 | 46.60 | 42.60 | ≈42 |
| 2A EVA IDR 2% AntifogA 1.5% | 85.21 | 49.15 | 37.53 | >36 |
| 3A EVA TiO ₂ 0.07% AntifogA 1.5% | 76.89 | 50.47 | 39.97 | ≈40 |

| | | | | |
|--|-------|-------|-------|-----|
| 4A EVA TiO ₂ 1% AntifogA 1.5% | 83.51 | 55.38 | 35.31 | <36 |
| 5A EVA BEN 0.4% AntifogA 1.5% | 85.55 | 45.97 | 38.87 | ≈38 |
| 6A EVA BEN 2% AntifogA 1.5% | 86.05 | 42.87 | 40.13 | ≈40 |
| 7A EVA IDR 0.4% TiO ₂ 0.07% AntifogA 1.5% | 80.50 | 49.91 | 38.77 | ≈38 |
| 8A EVA IDR 2% TiO ₂ 1% AntifogA 1.5% | 86.52 | 46.17 | 47.28 | <46 |
| 9A EVA IDR 0.4% TiO ₂ 1% AntifogA 1.5% | 87.52 | 58.08 | 46.91 | ≈46 |
| 10A EVA IDR 2% TiO ₂ 0.07% AntifogA 1.5% | 86.83 | 46.04 | 46.76 | ≈46 |
| 11A EVA BEN 0.4% TiO ₂ 0.07% AntifogA 1.5% | 83.45 | 42.26 | 41.09 | ≈40 |
| 12A EVA BEN 2% TiO ₂ 1% AntifogA 1.5% | 87.09 | 87.09 | 46.64 | <48 |
| 13A EVA BEN 0.4% TiO ₂ 1% AntifogA 1.5% | 88.88 | 88.88 | 46.48 | ≈46 |
| 14A EVA BEN 2% TiO ₂ 0.07% AntifogA 1.5% | 83.25 | 83.25 | 46.39 | ≈46 |
| 1B EVA IDR 0.2% Antifog 2.5% | 60.63 | 65.31 | 43.96 | ≈44 |

| | | | | |
|---|-------|-------|-------|-----|
| 2B EVA IDR 0.5% Antifog 2.5% | 78.22 | 55.99 | 37.15 | ≈36 |
| 3B EVA IDR 1% Antifog 2.5% | 82.16 | 65.34 | 31.71 | <32 |
| 4B EVA TiO ₂ 0.1% AntifogA 2.5% | 78.42 | 80.55 | 28.82 | ≈28 |
| 5B EVA TiO ₂ 0.5% AntifogA 2.5% | 68.64 | 72.89 | 36.78 | ≈36 |
| 6B EVA IDR 0.2% TiO ₂ 0.1% AntifogA 2.5% | 71.76 | 63.56 | 37.58 | ≈36 |
| 7B EVA IDR 0.5% TiO ₂ 0.1% AntifogA 2.5% | 83.84 | 67.41 | 30.18 | <34 |
| 8B EVA IDR 1% TiO ₂ 0.1% AntifogA 2.5% | 86.17 | 74.92 | 26.46 | <34 |
| 9B EVA IDR 0.2% TiO ₂ 0.5% AntifogA 2.5% | 73.71 | 71.59 | 33.97 | <34 |
| 10B EVA IDR 0.5% TiO ₂ 0.5% AntifogA 2.5% | 77.36 | 79.39 | 29.73 | <34 |
| 11B EVA IDR 1% TiO ₂ 0.5% AntifogA 2.5% | 81.18 | 79.39 | 34.58 | ≈34 |

Tabella 8.27 Dati relativi alle misure di angolo di contatto statico condotte sui film a base EVA filler inorganico (bentone 108 ed idrotalcite) a varie percentuali, ossido metallico ed additivo anticondensa.

La figura 8.45 mostra gli andamenti delle tensioni superficiali nei campioni a base EVA, filler inorganici (bentone ed idrotalcite) al 1.5% in peso di additivo anticondensa.

Appare evidente che il sinergismo carica-ossido metallico, porta ad un miglioramento netto nella bagnabilità dei film. Sia il bentone 108 che l'idrotalcite in presenza del diossido di titanio garantiscono un buon miglioramento nell'idrofilicità del materiale.

Visto le migliori prestazioni dei compositi a base idrotalcite mostrate nei paragrafi precedenti di questa discussione, si è deciso di continuare la sperimentazione introducendo nell'EVA una maggior percentuale in peso di additivo anticondensa ed al diossido di titanio, solo l'idrotalcite.

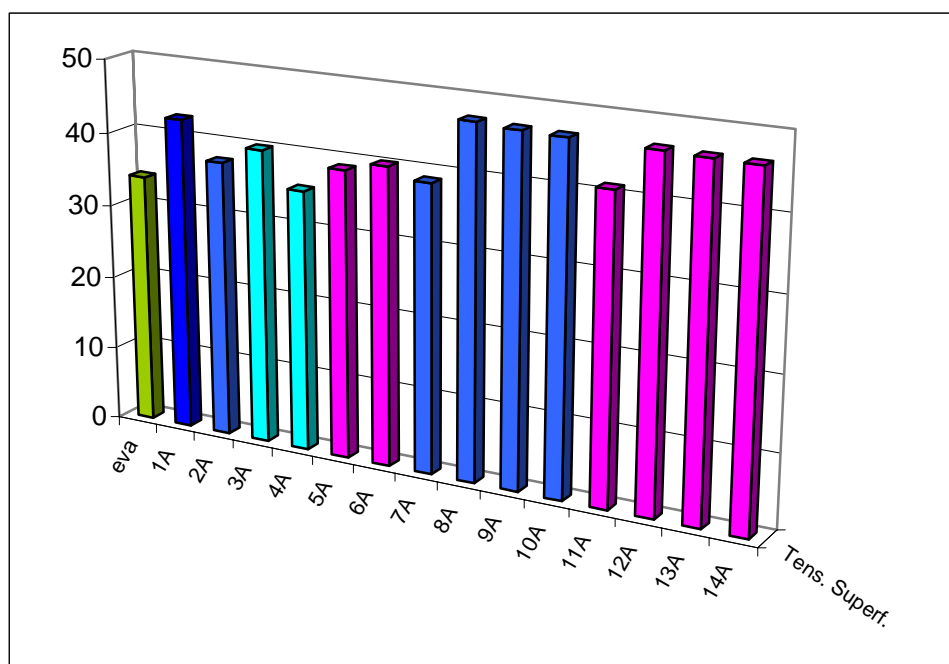


Figura 8.45 Istogrammi relativi alla tensione superficiale dei campioni a base EVA, bentone ed idrotalcite a varie percentuali, diossido di titanio ed additivo anticondensa.

I risultati ottenuti per questo secondo gruppo di compositi sono mostrati in figura 8.46 e 8.47. Come si può notare l'angolo di contatto statico, misurato depositando acqua sulla superficie dei vari film, si abbassa rispetto a quello misurato per il film in EVA tal quale. Anche i dati relativi alla tensione superficiale dei campioni compositi sono molto inferiori rispetto alla tensione misurata per l'EVA puro. [4] [5] [8]

Inoltre la percentuale in peso di additivo anticondensa aggiunto è maggiore rispetto a quella utilizzata per il primo set di campioni. Probabilmente in questo caso le percentuali dei vari componenti non hanno permesso di raggiungere un sinergismo carica-ossido metallico-additivo anticondensa, essenziale per l'ottenimento di film anticondensa dall'elevata bagnabilità e dalle buone prestazioni meccaniche.

In tal senso i campioni dove meglio si sono raggiunte alte tensioni superficiali e, quindi, elevata idrofilicità, sono quelli in cui sia l'idrotalcite che il bentone sono presenti con percentuali tra lo

0.4 ed il 2%, il diossido di titanio tra lo 0.07 e l'1% mentre l'additivo anticondensa è presente per l'1.5% in peso (ovvero i campioni 8A, 9A, 10A, 12A, 13A e 14A).

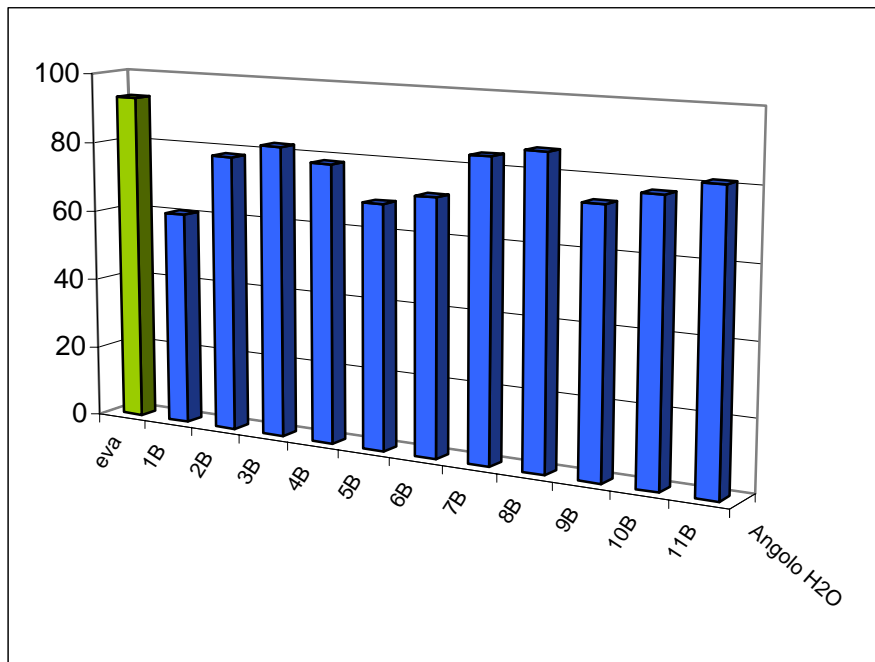


Figura 8.46 Istogrammi relativi all'angolo di contatto statico per l'acqua misurato per i campioni a base EVA, idrotalcite a varie percentuali, diossido di titanio ed additivo anticondensa.

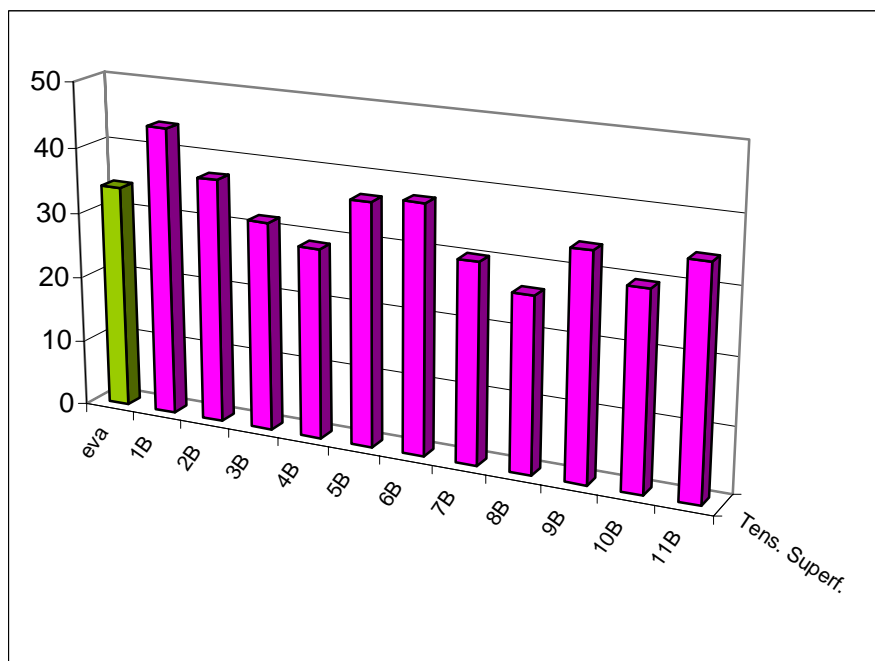


Figura 8.47 Istogrammi relativi alla tensione superficiale dei campioni a base EVA, idrotalcite a varie percentuali, diossido di titanio ed additivo anticondensa.

La figura 8.48 mostra, invece, il diverso comportamento di due film sottoposti a prova in vaschetta. Si vede chiaramente come, l'introduzione del diossido metallico, porta a dei netti miglioramenti nelle prestazioni del film in termini di bagnabilità; questo è stato uno dei risultati più interessanti ottenuti. Sulla superficie del film senza la presenza dell'ossido metallico (parte a), la condensa opacizza completamente il film. L'aggiunta dell'ossido di titanio migliora visibilmente le performances del materiale sia in termini di bagnabilità che di trasparenza; caratteristiche essenziali per un film da utilizzarsi come ricopertura da esterno.



a)

b)

Figura 8.48 Prova in vaschetta effettuata su due diverse tipologie di film. Il primo, (a), è un film a base EVA, Fusabond, dellite 72T all'1.5% ed AntifogA; il secondo (b) è un film a base EVA, idrotalcite, diossido di titanio e AntifogA.

Bibliografia

- [1] D. Briassoulis, D. Waaijbergen, J. Gratraud, B. von Elsner, *Mechanical properties of covering materials for greenhouses Part 2: quality assessment*, Journal of Agricultural Engineering Research 67 (1997) 171-217
- [2] D. Briassoulis, D. Waaijbergen, J. Gratraud, B. von Elsner, *Mechanical properties of covering materials for greenhouses Part 1: general overview*, Journal of Agricultural Engineering Research 67 (1997) 81-96
- [3] A. Adam, S.A. Kouider, B. Youssef, A. Hamou, J.M. Saiter, *Studies of polyethylene multi layer films used as greenhouse covers under Saharan climatic conditions*, Polymer Testing 24 (2005) 834-838
- [4] P. Wagner, *Anti-fog additives give clear advantage*, Plastics Additives & Compounding (2001) 18-21
- [5] S. Sakhalkar, K. B. Walters, D. E. Hirt, N. R. Miranda, W. P. Roberts, *Surface Characterization of LLDPE film containing glycerol monostearate*, Journal of Plastic film & Sheeting 18 (2002) 33-43
- [6] *Polyglycerol esters demonstrate superior antifogging properties for films*, Plastics Additives & Compounding (2005)
- [7] W. Giannelli, G. Camino, N. Tzankova Dintcheva, S. Lo Verso, F. P. La Mantia, *EVA-montmorillonite nanocomposites: effect of processing conditions*, Macromolecular Materials and Engineering 289 (2004) 238-244
- [8] A. Leuteritz, B. Kretschmar, T. Engelhardt, R. Kusters, J. Milbrandt, A. Holighaus, *Development of LDPE-EVA clay nanocomposite films for agricultural purposes*
- [9] J. T. Yeh, M. J. Yang, S. H. Hsieh, *Combustion of polyethylenes filled with metallic hydroxides and ethylene vinyl acetate copolymer*, Polymer Degradation and Stability 61 (1998) 465-472
- [10] Z. Li, B. Qu, *Flammability characterization and synergistic effects of expandable graphite with magnesium hydroxide in halogen-free flame-retardant EVA blends*, Polymer Degradation and Stability 81 (2003) 401-408
- [11] A. Riva, M. Zanetti, M. Braglia, G. Camino, L. Falqui, *Thermal degradation and rheological behaviour of EVA/montmorillonite nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability 77 (2002) 299-304

- [12] D. S. Chaudhary, R. Prasad, R. K. Gupta, S. N. Bhattacharya, *Clay intercalation and influence on crystallinity of EVA-based clay nanocomposites*, *Termochimica Acta* 433 (2005) 187-195
- [13] B. Liao, M. Song, H. Liang, Y. Pang, *Polymer-layered silicate nanocomposites. 1. A study of poly(ethylene oxide)/Na-montmorillonite nanocomposites as polyelectrolytes and poly(ethylene glycol) copolymer/Na-montmorillonite nanocomposites as fillers for reinforcement of polyethylene*, *Polymer* 42 (2001) 10007-10011
- [14] S. Hotta, D. R. Paul, *Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays*, *Polymer* 45 (2004) 7639-7654
- [15] D. J. Wilson, R. C. Pond, R. L. Williams, *Wettability of chemically modified polymers: experiment and theory*, *Interface Science* 8 (2000) 389-399
- [16] Y. T. Shieh, T. H. Tsai, *Silane grafting reactions of low-density polyethylene*, *Journal of Applied Polymer Science* 69 (1998) 255-261
- [17] G. Anunay, D. Devote, J. J. McNamara, A. Zedda, *Polyolefin film compositions with permanent antifog properties*, U. S. Patent & Trademark Office
- [18] F. Tsutomu, S. taiichi, M. Nakanishi, *Antifog film*, European Patent Application (1996)
- [19] P. C. LaBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Polymer-layered silicate nanocomposite: an overview*, *Applied Clay Science* 15 (1999) 11-29
- [20] W. Zhang, D. Chen, Q. Zhao, Y. Fang, *Effects of different kinds of clay and different vinyl acetate content on the morphology and properties of EVA/clay nanocomposites*, *Polymer* 44 (2003) 7953-7961
- [21] M. Zanetti, L. Costa, *Preparation and combustion behaviour of polymer/layered silicate nanocomposites based upon PE and EVA*, *Polymer* 45 (2004) 4367-4373
- [22] M. Alexandre, G. Beyer, C. Herist, R. Cloots, A. Rulmont, R. Jerome, P. Dubois, *Preparation and properties of layered silicate nanocomposites based on ethylene vinyl acetate copolymers*, *Macromolecular Rapid Communication* 22 (2001) 643-646
- [23] A. Seep, A. Szabo, N. Toth, P. Anna, G. Marosi, *Role of montmorillonite in flame retardancy of ethylene-vinyl acetate copolymer*, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 593-599
- [24] C. Hwan Jeon, S. Ryu, Y. Chang, *Preparation and characterization of ethylene vinyl acetate copolymer/montmorillonite nanocomposites*, *Polymer International* 52 (2003) 153-157
- [25] L. Delfosse, C. Baillet, A. Brault, D. Brault, *Combustion of ethylene-vinyl acetate copolymer filled with aluminium and magnesium hydroxides*, *Polymer degradation and Stability* 23 (1989) 337-347

- [26] K. A. Moly, H. J. Radusch, R. Androsh, S. S. Bhagawan, S. Thomas, *Nonisothermal crystallisation, melting behaviour and wide angle X-ray scattering investigations on linear low density polyethylene (LLDPE)/ethylene vinyl acetate (EVA) blends: effects of compatibilization and dynamic crosslinking*, *European Polymer Journal* 41 (2005) 1410-1419
- [27] J.A. Reyes-Labarta, M.M. Olaya, A. Marcilla, *DSC and TGA study of the transitions involved in the thermal treatment of binary mixture of PE and EVA copolymer with a crosslinking agent*, *Polymer* 47 (2006) 8194-8202
- [28] Y. Tang, Y. Hu, S. Wang, Z. Gui, Z. Chen, W. Fan, *Preparation and flammability of ethylene-vinyl acetate copolymer/montmorillonite nanocomposites*, *Polymer Degradation and Stability* 78 (2002) 555-559
- [29] T. G. Gopakumar, J. A. Lee, M. Kontopoulou, J. S. Parent, *Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites*, *Polymer* 43 (2002) 5483-5491
- [30] M. Zanetti, G. Camino, R. Thomann, R. Mulhaupt, M. Zanetti, G. Camino, R. Thomann, R. Mulhaupt, *Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites*, *Polymer* 42 (2001) 4501-4507
- [31] S. Peeterbroeck, M. Alexandre, R. Jerome, P. Dubois, *Poly (ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites: effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties*, *Polymer Degradation and Stability* 90 (2005) 288-294
- [32] K. Lee, K. Cho, I. Park, B. H. Lee, D. Rana, S. Choe, *Migration phenomena of surfactants in polyethylene film*, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 37 (1999) 1387-1395
- [33] S. Kim, B. Shin, J. Hong, W. Cho, C. Ha, *Reactive compatibilization of the PBT/EVA blend by maleic anhydride*, *Polymer* 42 (2001) 4073-4080
- [34] X. Li, C. Ha, *Nanostructure of EVA/organoclay nanocomposites: effects of kinds of organoclays and grafting of maleic anhydride into EVA*, *Journal of Applied Polymer Science* 87 (2003) 1901-1909
- [35] S. Sanchez-Vades, C. J. Picazo-rada, M. L. Lopez-Quintanilla, *Polyethylene grafted maleic anhydride to improve wettability of liquid on polyethylene films*, *Journal of Applied Polymer Science* 79 (2001) 1802-1808
- [36] M. A. Del Nobile, P. Laurienzo, M. Malinconico, G. Mensitieri, L. Nicolais, *New functionalized ethylene/vinyl alcohol co-polymers: synthesis and water vapour transport properties*, *Packaging Technology and Science* 10 (1997) 95-108
- [37] J. Rychly, K. Vesely, E. Gal, M. Kummer, J. Jancar, L. Rychla, *Use of thermal methods in the characterization of the high-temperature decomposition and ignition of polyolefins and EVA copolymers filled with Mg(OH)₂ Al(OH)₃ and CaCO₃*, *Polymer Degradation and Stability* 30 (1990) 57-72

- [38] A. Ranade, K. Nayak, D. Fairbrother, N. A. D' Souza, *Maleated and no-maleated polyethylene-monymorillonite layered silicate blown films: creep, dispersion and crystallinity*, *Polymer* 46 (2005) 7323-7333
- [39] J. W. Gilman, *Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposite*, *Applied Clay Science* 15 (1999) 31-49
- [40] C. Zhao, H. Qin, F. Gong, M. Feng, S. Zhang, M. Yang, *Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites*, *Polymer Degradation and Stability* 87 (2005) 183-189
- [41] L. Du, B. Qu, Z. Xu, *Flammability characteristics and synergistic effect of hydrotalcite with microencapsulated red phosphorus in halogen-free flame retardant EVA composite*, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 995-1001
- [42] G. Camino, A. Maffezzoli, M. Braglia, M. De Lazzaro, M. Zammato, *Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer*, *Polymer Degradation and Stability* 74 (2001) 457-464
- [43] E. P. Giannelis, *Polymer layered silicate nanocomposites*, *Advanced Materials* 8 (1996) 29-35
- [44] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1-21

Nanocompositi a Base Mater-Bi[®]

Il Mater-Bi[®], come descritto precedentemente, è un polimero a base di amido di mais e poliesteri biodegradabili, che presenta caratteristiche di utilizzo e lavorabilità molto simili a quelle delle plastiche tradizionali. ^{[1][2]}

Si è cercato di ottenere un polimero caricato con silicati naturali, eventualmente organicamente modificati, o idrossidi doppi di alluminio, il più omogeneamente dispersi a livello nanometrico, avvalendosi delle seguenti cariche:

- Cloisite 15A e 30B,
- Idrotalcite,
- Dellite 72T e 43B.

Anche in tal caso, per la sintesi dei nanocompositi è stato utilizzato l'*estrusore bi-vite co-rotante intermeshing* della "Collin", mentre per la valutazione delle proprietà, e quindi la struttura, dei materiali compositi così ottenuti, sono state effettuate analisi meccaniche di resistenza a trazione al dinamometro, analisi termiche (TGA e DSC), analisi chimiche (FT-IR), analisi dinamico-meccaniche (DMA) e analisi morfologiche (XRD e SEM).

Infine, per il tipo di nanocomposito con i migliori risultati è stato aggiunto il compatibilizzante *Compoline CO/LL 05*, una poliolefina altamente graffata con anidride maleica, caratterizzata da un melt flow index di 0.8 g/10min e da un melting point di 119°C; valore compatibile con i parametri del processo di estrusione.

A tal proposito, la sperimentazione sul Mater-Bi[®] si può dividere principalmente in due parti:

- estrusioni del Mater-Bi[®] con l'aggiunta delle cariche sopra elencate,
- estrusione del Mater-Bi[®] con l'aggiunta della Cloisite 30B e del promotore di adesione CO/LL05.

9.1 Il Mater-Bi® e le Cariche

9.1.1 Sintesi all'estrusore

Per verificare se e quanto una lavorazione all'estrusore potesse portare ad una degradazione della miscela polimerica, è stata eseguita un'estrusione del Mater-Bi® tal quale a 120 rpm e con il seguente profilo di temperature:

| zona | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|
| T (°C) | 120 | 125 | 125 | 135 | 135 |

Tabella 9.1 Profilo di temperature per il processo di estrusione.

Successivamente si sono eseguite due analisi calorimetriche a scansione differenziale (DSC), con cicli di riscaldamento e raffreddamento da -5°C a 150°C e rampe da 10°C al minuto: una con il Mater-Bi® così come arriva dall'azienda (denominato in figura 9.1 Mater-Bi® granulo), l'altra con il Mater-Bi® estruso al profilo di temperatura sopra elencato. Il confronto viene riportato nella figura 9.1:

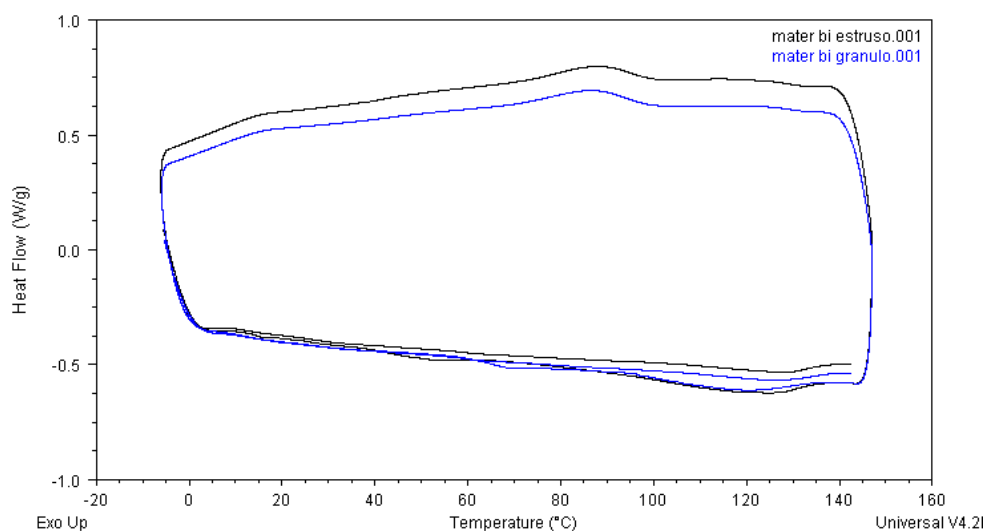


Figura 9.1 Confronto DSC su Mater-Bi® normale ed Mater-Bi® estruso.

Si può osservare che l'assenza di fenomeni degradativi nel polimero permette di lavorare il Mater-Bi® con il profilo di temperature elencato in tabella.

Da qui, sono stati preparati i *masterbatches* sempre mediante la tecnica di dry-blend: in un contenitore sono stati mescolati, a freddo, manualmente i pellets di Mater-Bi® con la polvere

essiccata (in stufa a 110°C per più di 24 ore) della relativa nanocarica. La miscela così ottenuta è stata versata nel dosatore per essere così inviata direttamente in estrusore.

Sono pertanto stati estrusi i seguenti masterbatches:

- master A: Mater-Bi® + 25% Idrotalcite,
- master B: Mater-Bi® + 25% Dellite 72T,
- master C: Mater-Bi® + 25% Cloisite 30B,
- master D: Mater-Bi® + 25% Cloisite 15 A,
- master E: Mater-Bi® + 25% Dellite 43B,

con le medesime condizioni di processo, elencate nella tabella 9.2:

| T (°C) | Giri vite (rpm) |
|---------------------|-----------------|
| 120-125-125-135-135 | 40 |

Tabella 9.2 Parametri di estrusione dei Master A, B, C, D ed E.

Come di routine, sono state successivamente eseguite le analisi termogravimetriche (TGA) a 20°C/minuto, per studiare la stabilità termica del materiale e per conoscere il residuo di nanocarica e i calcoli di portata, affinché il contenuto di carica all'interno del prodotto finale fosse del 2.5% .

Nella tabella 9.3 vengono riportate le condizioni di estrusione per la diluizione.

Nonostante il medesimo profilo di temperature e di giri vite per tutti i tipi di master estrusi, si possono tuttavia notare delle differenze nella pressione in testa all'estrusore e nell'amperaggio assorbito dal motore elettrico: la pressione e l'amperaggio dell'estrusione del polimero allo stato puro hanno valori inferiori rispetto a quello dei vari master, che si diversificano anche tra loro.

Tale differenza è probabilmente imputabile ai diversi tipi di nanoclay utilizzati, che rendono il materiale estruso più o meno viscoso: quello più viscoso provoca amperaggi più elevati, poiché richiede maggiore potenza al motore elettrico per mantenere gli stessi giri vite rispetto al campione estruso più fluido. Allo stesso modo è normale che il materiale più viscoso provochi delle pressioni più forti all'uscita dall'estrusore: essendo infatti meno fluido oppone più resistenza quando, in fondo alla vite, viene ridotto a filo. [3]

| Campione | Temperature (°C) | Velocità di giri (rpm) | Pressione (bar) | Consumo energetico (A) |
|-----------|-----------------------------|------------------------|-----------------|------------------------|
| Mater-Bi® | 120-125- 125-135- 135 | 120 | 80-85 | 3.7 |
| Master A | 120-125- 125-135- 135 | 120 | 93-96 | 4.0 |
| Master B | 120-125- 125-135- 135 | 120 | 96-98 | 4.1 |
| Master C | 120-125- 125-135- 135 | 120 | 88-86 | 4.0 |
| Master D | 120-125- 125-135- 135 | 120 | 98-101 | 4.0 |
| Master E | 120-125- 125-135- 135 | 120 | 115-120 | 4.3 |

Tabella 9.3 Condizioni di estrusione per la diluizione dei Master A, B, C, D E ed E.

Si sottolinea che si è scelto di operare con tali condizioni di processo in modo di cercare di trasmettere sufficienti sforzi meccanici di taglio al materiale polimerico per consentire così un'eventuale esfoliazione del silicato. [3]

9.1.2 Analisi Meccaniche di Resistenza a Trazione

9.1.2.1 Norma UNI EN ISO 527

A seguito del processo di estrusione, sono stati stampati sei ossi di cane per le sei tipologie di estruso e da qui eseguite le prove a trazione al dinamometro per ricavare informazioni sul

comportamento a rottura e a snervamento e sul modulo di Young dei rispettivi campioni e poterli così confrontare.

I provini a forma di osso di cane sono stati ottenuti applicando lo stesso processo di stampaggio a compressione descritto precedentemente per i compositi a base EVA, ma con il seguente processo ciclico, risultato il più idoneo dopo un notevole numero di prove:

| | STADIO 1 | STADIO 2 | STADIO 3 | STADIO 4 | STADIO 5 |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| T (°C) | 150 | 150 | 140 | 140 | 40 |
| P (atm) | 10 | 25 | 30 | 90 | 130 |
| t (sec) | 180 | 60 | 90 | 120 | 400 |

Tabella 9.4 Programma a 5 stadi per lo stampaggio a compressione dei provini ad osso di cane a base di Mater-Bi®.

I tempi sono stati impostati tenendo sempre conto che ci sia un sufficiente incremento di pressione per contrastare il ritiro volumetrico del polimero dovuto alla solidificazione, che altrimenti porterebbe all'ottenimento di provini dalla forma leggermente distorta ed ondulata. Si ricordi che è molto importante che la velocità di raffreddamento sia sempre la stessa in ambo i lati dei campioni ed evitare la formazione di bolle all'interno del provino, poiché andrebbe a peggiorare in maniera più o meno marcata il modulo di Young del materiale considerato.

I provini stampati sono stati ritagliati e i bordi ridefiniti con una carta vetrata per evitare la presenza di piccoli tagli che potrebbero fungere da punti di concentrazione degli sforzi durante le prove a trazione, falsando così i risultati.

Una volta creati i provini ad osso di cane, sono state eseguite le *prove meccaniche di trazione* al dinamometro.

I risultati (definiti come il valor medio di cinque ossi di cane) sono elencati nella tabella 9.5. Essi si riferiscono ai valori di allungamento e sollecitazione, sia a snervamento che rottura, del modulo di Young, dei rispettivi campioni posti a confronto, e i relativi incrementi. Vengono inoltre riportati due grafici (fig. 9.2) in cui compaiono gli andamenti dell'allungamento totale a rottura e del modulo elastico dei vari campioni estrusi posti a confronto. Si precisa che non vi sono informazioni sullo snervamento in quanto non reperibili dall'analisi delle curve sforzo-deformazione.

| Campione | Allungamento totale a rottura (%) | Sollecitazione a rottura (MPa) | Modulo elastico (MPa) |
|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| Mater- Bi® | 301.10 | 11.30 | 128.38 |
| Mater- Bi®+ Idrotalcite | 134.35 | 9.56 | 179.20 |
| Incremento (%) | -55.38 | -15.39 | +39.59 |
| Mater- Bi®+ Dellite72T | 259.05 | 10.37 | 174.19 |
| Incremento (%) | -13.96 | -8.23 | +35.68 |
| Mater- Bi® + Cloisite 15A | 119.27 | 9.92 | 166.74 |
| Incremento (%) | -60.39 | -12.21 | +29.88 |
| Mater- Bi® + Cloisite30 B | 393.95 | 10.69 | 193.39 |
| Incremento (%) | + 30.84 | - 5.40 | + 50.64 |
| Mater- Bi® + Dellite43B | 245.43 | 10.45 | 189.17 |
| Incremento (%) | -18.49 | - 7.52 | + 47.35 |

Tabella 9.5 Caratteristiche meccaniche ricavate dall'analisi delle curve sforzo-deformazione dei vari campioni estrusi.

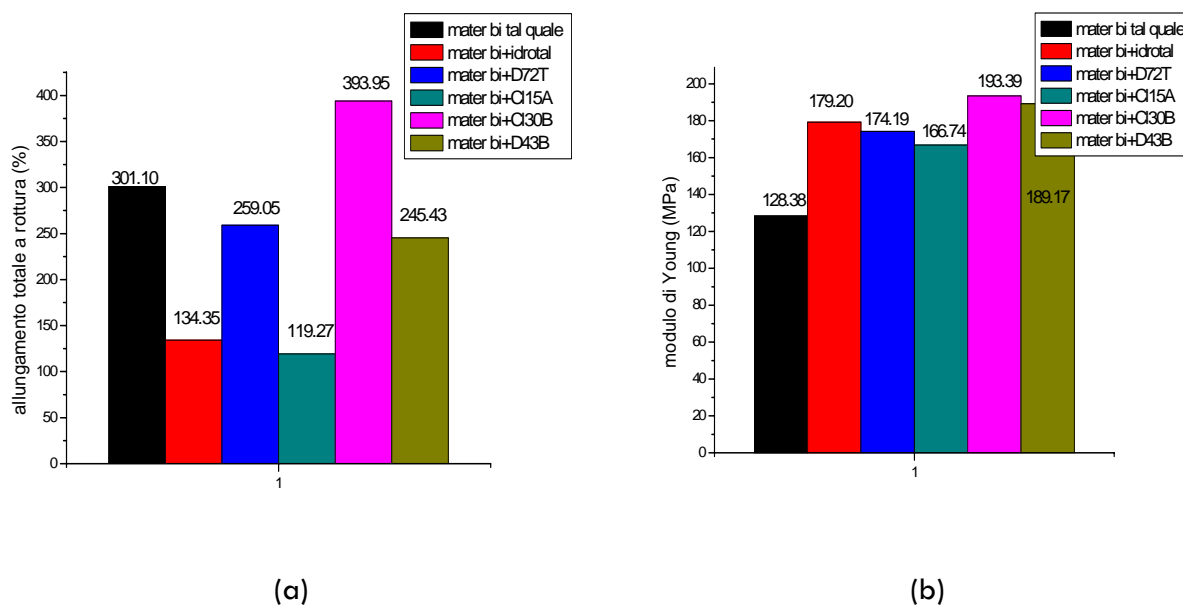


Figura 9.2 Analisi delle curve sforzo-deformazione: andamento dell'allungamento a rottura (a) e andamento del modulo a trazione (b) dei nanocompositi ottenuti.

Si può notare che i migliori risultati si ottengono con il nanocomposito avente la Cloisite 30B: si verifica un incremento sia nell'allungamento totale a rottura (30.84%) che nel modulo elastico (50.64%), incremento da ritenersi positivo in quanto conferisce una certa idoneità al materiale nel subire le successive lavorazioni atte alla produzione di sacchetti. Sembrerebbe, che il tipo di carica (e in particolare la sua organomodifica), unitamente all'elevata distribuzione degli sforzi di taglio nel fuso, dovuta alle alte sollecitazioni legate alla velocità di rotazione della vite, abbia permesso una buona distribuzione della carica all'interno della matrice.

Per tutti gli altri nanocompositi, invece, l'aumento, seppur non significativo, del modulo a trazione è accompagnato da un calo nell'allungamento totale a rottura che è in alcuni casi da ritenersi drastico (- 60.39% per il campione caricato con la Cloisite 15 A e - 55.38% per quello contenente l'Idrotalcite). Si può dedurre che non si è riusciti in questi casi a creare un materiale nanocomposito bensì una miscela in cui la fase inorganica rimane separata dalla fase organica: il comportamento osservato è infatti tipico dei microcompositi. [4] [5]

9.1.2.2 I Film

Per verificare sperimentalmente le proprietà dei film e quindi avere risultati più attendibili su quello che potrà essere il prodotto finito, sono state eseguite, per ogni campione, delle estrusioni in bolla in impianto pilota, in cui sono stati prodotti film di spessore 20 μm , paragonabile a quello dei sacchetti commerciali.

Vengono di seguito riportate due tabelle e la rappresentazione grafica (fig. 9.3 e 9.4) dei risultati in esse contenuti: la tabella 9.6 si riferisce ai risultati ottenuti nella direzione longitudinale, mentre la 9.7 a quelli ottenuti nella direzione trasversale. È da precisare che i valori derivano dalla media aritmetica delle prove a trazione su film e non viene riportato il comportamento a snervamento, in quanto non rilevabile nelle curve sforzo-deformazione.

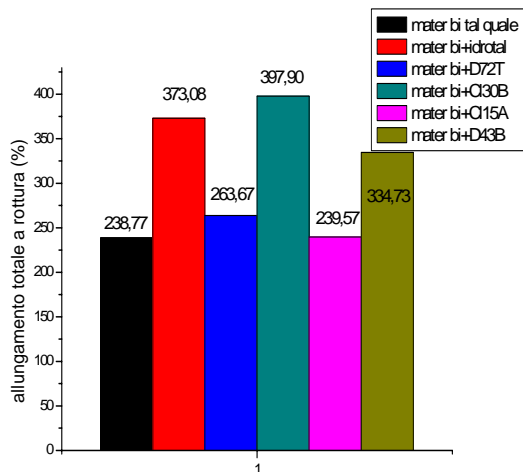
Nelle tabelle seguenti i dati sono relativi all'allungamento totale a rottura (A_r), sollecitazione a rottura (σ_r) e modulo elastico (E).

| Campione | Ar (%) | σ (MPa) | E (MPa) |
|---|--------|----------------|---------|
| Mater- Bi [®] tal quale | 238.77 | 23.82 | 333.37 |
| Mater-Bi [®] 2,5% Idrotalcite | 373.08 | 18.41 | 170.40 |
| Incremento (%) | +56.25 | -22.71 | -48.88 |
| Mater- Bi [®] 2,5% Dellite 72T | 263.67 | 24.15 | 256.07 |
| Incremento (%) | +10.43 | +1.39 | -23.19 |
| Mater- Bi [®] 2,5% Cloisite 30B | 397.90 | 29.36 | 228.71 |
| Incremento (%) | +66.65 | +23.26 | -31.39 |
| Mater- Bi [®] 2,5% Cloisite 15A | 239.57 | 22.30 | 329.30 |
| Incremento (%) | +0.34 | -6.38 | -1.22 |
| Mater- Bi [®] 2,5% Dellite 43B | 334.73 | 25.53 | 144.55 |
| Incremento (%) | +40.19 | +7.18 | -56.64 |

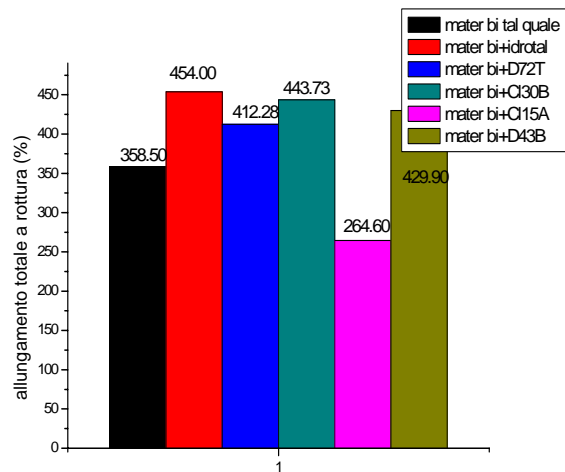
Tabella 9.6 Caratteristiche meccaniche su film in direzione longitudinale.

| Campione | Ar (%) | σ (MPa) | E (MPa) |
|---|--------|----------------|---------|
| Mater- Bi [®] tal quale | 358.50 | 16.77 | 212.14 |
| Mater- Bi [®] 2,5% Idrotalcite | 454.00 | 19.80 | 142.05 |
| Incremento (%) | +26.64 | +18.07 | -33.04 |
| Mater- Bi [®] 2,5% Dellite72T | 412.28 | 20.90 | 174.56 |
| Incremento (%) | +15.00 | +24.63 | -17.71 |
| Mater- Bi [®] 2,5% Cloisite 30B | 443.73 | 20.30 | 169.85 |
| Incremento (%) | +23.77 | +21.05 | -19.93 |
| Mater- Bi [®] 2,5% Cloisite 15A | 264.60 | 13.19 | 107.30 |
| Incremento (%) | -26.19 | +21.35 | -49.42 |
| Mater- Bi [®] 2,5% Dellite 43B | 429.90 | 22.71 | 115.00 |
| Incremento (%) | +19.92 | +35.42 | -45.79 |

Tabella 9.7 Caratteristiche meccaniche su film in direzione trasversale.

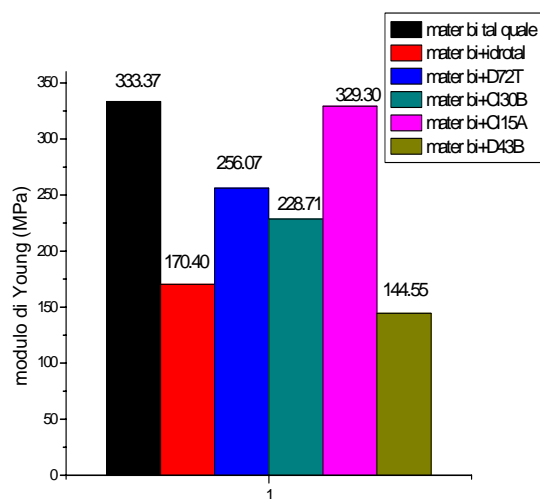


(a)

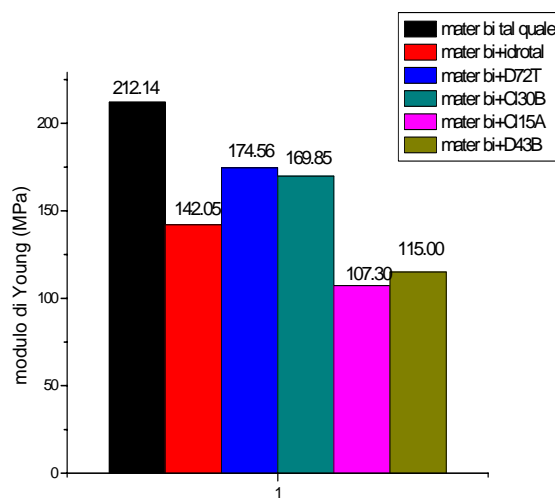


(b)

Figura 9.3 Analisi delle curve sforzo-deformazione su film: confronto dell'andamento relativo all'allungamento totale a rottura su film in direzione longitudinale (a) e in direzione *trasversale* (b) tra il polimero puro e i nanocompositi.



(c)



(d)

Figura 9.4 Analisi delle curve sforzo-deformazione su film: confronto dell'andamento relativo al modulo di Young sui film in direzione *longitudinale* (c) e in direzione *trasversale* (d) tra il polimero puro e i nanocompositi.

In base ai dati resi disponibili dalle prove si osserva che tutti i campioni mostrano, nella *direzione di stiro longitudinale*, un incremento dell'allungamento totale a rottura, mentre diminuisce il valore del modulo elastico (si ricordi però che il valore di modulo elastico per un film assume una minor importanza rispetto al caso degli ossi di cani, per la maggior misura in

cui incide l'errore sperimentale). Per il nanocomposito avente la Cloisite 15 A i parametri meccanici rimangono quasi del tutto inalterati rispetto al Mater-Bi® tal quale. Diverse sono le situazioni relative al materiale caricato con l'Idrotalcite e la Dellite 43B: nel primo caso l'aumento dell'allungamento a rottura (56.25 %) è accompagnato da un calo nel modulo a trazione del 48.88 %, nel secondo caso un incremento del 40.19% nell'allungamento a rottura è accompagnato da una riduzione del 56.64% nella rigidità del materiale. [6]

Concentrandosi sulla *direzione trasversale* di stiro la situazione del nanocomposito caricato con la Cloisite 15 A risulta ribaltata: si verifica un calo sia nell'allungamento a rottura (-26.19%) che nel modulo (- 49.42%). Per tutti gli altri casi la situazione rispecchia quella vista nella direzione longitudinale. [7]

Se si vanno ad analizzare i risultati nel loro complesso, si può definire che il caso migliore è imputabile al Mater-Bi® con l'aggiunta della Cloisite 30B.

9.1.3 Analisi Termiche [8]

9.1.3.1 Analisi Termogravimetriche (TGA)

Per verificare la stabilità termica e l'effettiva quantità di silicato presente all'interno del nanocomposito, sono state eseguite analisi TGA in aria a 20°C/min con una rampa di temperatura da 40°C a 900°C.

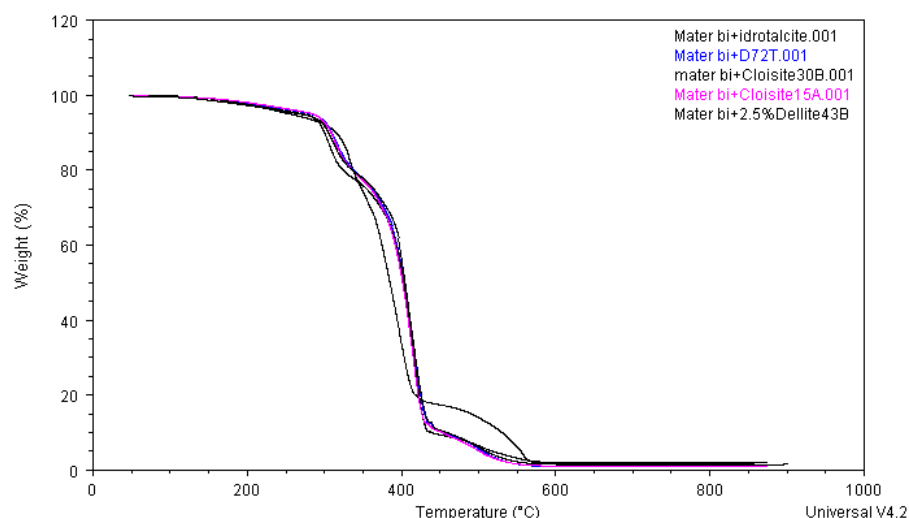


Figura 9.5 Andamenti delle curve per la determinazione del residuo a 900°C.

La figura riporta l'andamento delle analisi TGA eseguite. Nella tabella 9.8 vengono riportati, per tutte e cinque le estrusioni sia il valore del residuo che si ottiene a 900°C, sia il valore del residuo risultante con la diluizione.

Per semplicità si è deciso di definire:

- diluizione A: Mater-Bi® + 2.5% Idrotalcite,
- diluizione B: Mater-Bi® + 2.5% Dellite 72T,
- diluizione C: Mater-Bi® + 2.5% Cloisite 30B,
- diluizione D: Mater-Bi® + 2.5% Cloisite 15 A,
- diluizione E: Mater-Bi® + 2.5% Dellite 43B.

| | Diluizione A | Diluizione B | Diluizione C | Diluizione D | Diluizione E |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Residuo a 900°C (%) | 1.272 | 1.398 | 1.494 | 1.251 | 1.685 |
| Residuo a 900°C della rispettiva carica (%) | 54.83 | 61.62 | 70.13 | 58.20 | 71.74 |
| Residuo diluizione (%) | 2.32 | 2.27 | 2.13 | 2.15 | 2.35 |

Tabella 9.8 Valori del residuo a 900°C, di quello della carica all'appropriata diluizione e quelli ottenuti con l'effettiva diluizione.

Il valore del residuo alla diluizione viene ottenuto dividendo il valore di quello ottenuto a 900°C con quello della carica relativa all'appropriata diluizione e conducendo l'analisi sempre in atmosfera ossidante e la medesima velocità di riscaldamento.

Per tutte le diluizioni si osserva che il valore del residuo è leggermente inferiore al 2.5%: ciò è probabilmente dovuto alle perdite di carica nella tramoggia durante la preparazione del masterbatch o alla non omogeneità nella dispersione della carica nel master.

Inoltre, per poter comprendere a che punto i campioni carichi iniziavano a degradare, e verificare quindi la stabilità termica, nella figura 9.6 vengono posti a confronto le TGA dei vari campioni ottenuti con quello della miscela polimerica tal quale.

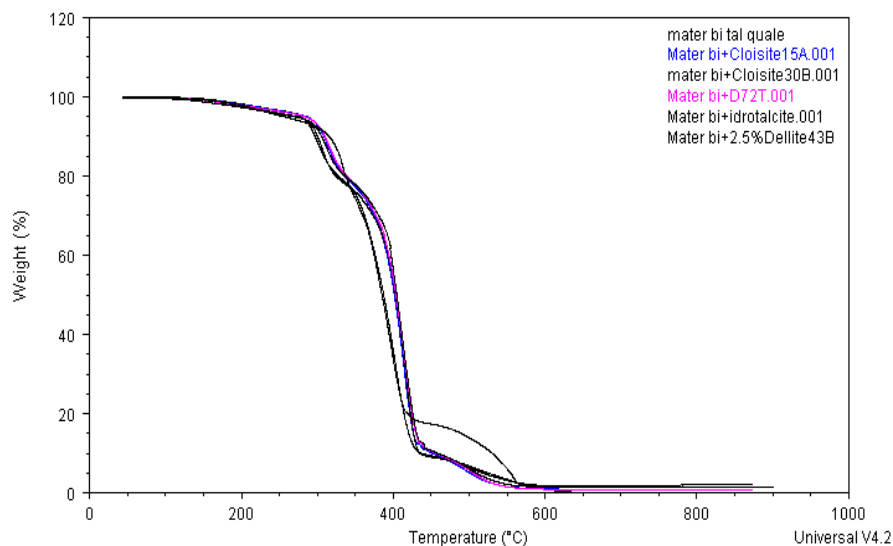


Figura 9.6 Confronto TGA tra i campioni caricati e il Mater-Bi® tal quale.

In generale si può appurare che dopo l'iniziale diminuzione di peso associata alla perdita di umidità, si osservano due stadi di degradazione corrispondenti agli stadi di degradazione dei due polimeri costituenti il Mater-Bi®: l'amido (la cui degradazione avviene sui 300°C) e il poli-ε-caprolattone (la cui degradazione avviene intorno ai 400°C).

Inoltre, si può constatare che per tutti i campioni caricati con i relativi silicati la degradazione inizia all'incirca alle stesse temperature del Mater-Bi® tal quale. [9]

9.1.3.2 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)

Sono state svolte analisi di scansione calorimetrica differenziale al fine di calcolare la temperatura di fusione e il grado di cristallinità del Mater-Bi® e successivamente confrontarle con i nanocompositi preparati, per verificare eventuali variazioni del grado di cristallinità e della temperatura di fusione in questi ultimi, rispetto al materiale tal quale. Dopo aver prelevato dei campioni di materiale da analizzare, questi sono stati pesati e incapsulati in portacampioni ermetici di alluminio.

L'analisi è stata svolta con cicli di riscaldamento e raffreddamento da -90°C a 150°C e rampe da 10°C al minuto.

Nella figura 9.7 viene riportato l'andamento dell'analisi propria del polimero tal quale.

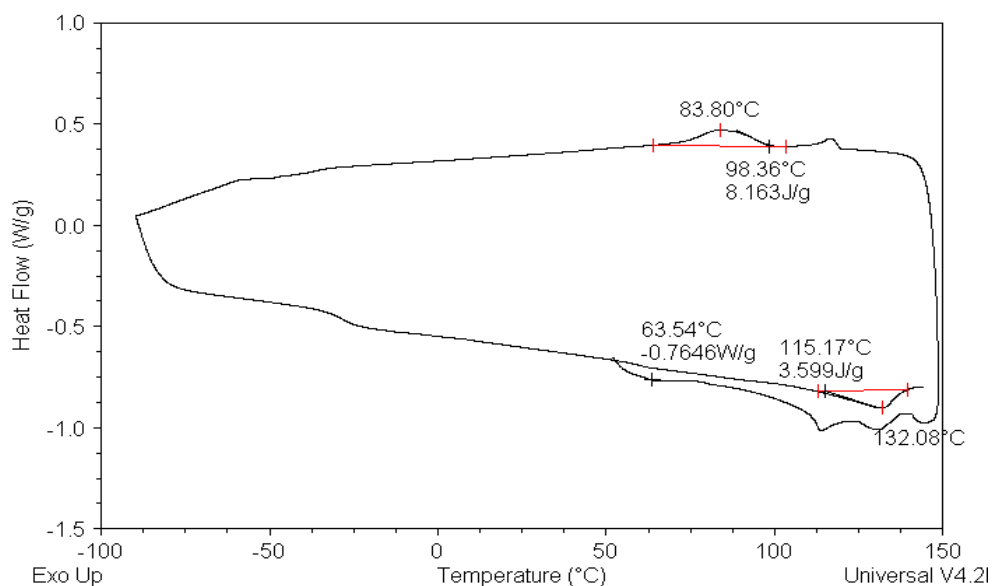


Figura 9.7 Analisi DSC del Mater-Bi®.

Si possono distinguere le temperature di fusione di 63.54 °C (valore confrontabile a quello trovato in letteratura), propria del poli-ε-caprolattone, e di 132.08°C dell'amido di mais confermandone la presenza nella miscela del Mater-Bi® studiato in questo lavoro.

Il picco esotermico di cristallizzazione a 83.80°C è riferito alla cristallizzazione dell'amido di mais. Si precisa che i valori di queste due ultime temperature enunciate sono in stretta connessione con la quantità di glicerina e amido di mais all'interno del Mater-Bi®.

Per verificare se l'aggiunta, alla miscela polimerica di Mater-Bi®, delle cariche precedentemente enunciate portasse a delle variazioni sugli effetti di cristallinità, sono state effettuate alcune analisi DSC per operare così un'indagine sui picchi endotermici ed esotermici. Si è potuto appurare che l'introduzione delle nanocariche non ha prodotto significative variazioni rispetto alla miscela polimerica di partenza sia per quanto concerne il grado di cristallizzazione che le temperature di fusione dei vari componenti della miscela polimerica Mater-Bi®. [10]

9.1.4 Analisi Dinamico- Meccaniche (DMA)

Tramite le analisi dinamico-meccaniche è possibile prendere visione di eventuali transizioni sul valore della temperatura di transizione vetrosa e sul modulo elastico.

Le analisi sono state svolte su un provino a forma rettangolare ottenuto tramite lo stampaggio a compressione utilizzato per la creazione degli ossi di cane, alla frequenza costante di 1 hertz in flessione con carico in punta con una rampa di temperatura di 5°C/min in un intervallo compreso tra -140°C e 70°C. Nelle figure 9.8, 9.9 e 9.10 vengono riportati gli andamenti

dello *storage modulus* (modulo di immagazzinamento), del *loss modulus* (modulo di perdita) e della $\tan\delta$ relativi al confronto tra il Mater-Bi® tal quale e i campioni caricati.

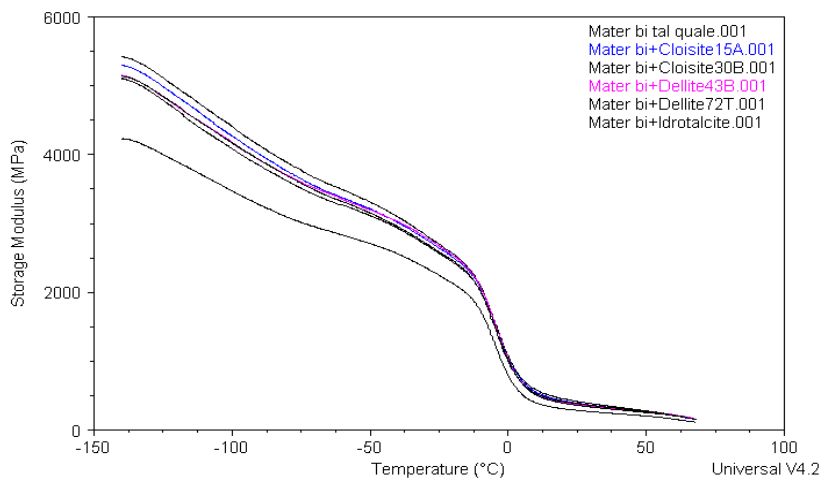


Figura 9.8 Analisi DMA: confronto tra gli *storage modulus* dei campioni analizzati.

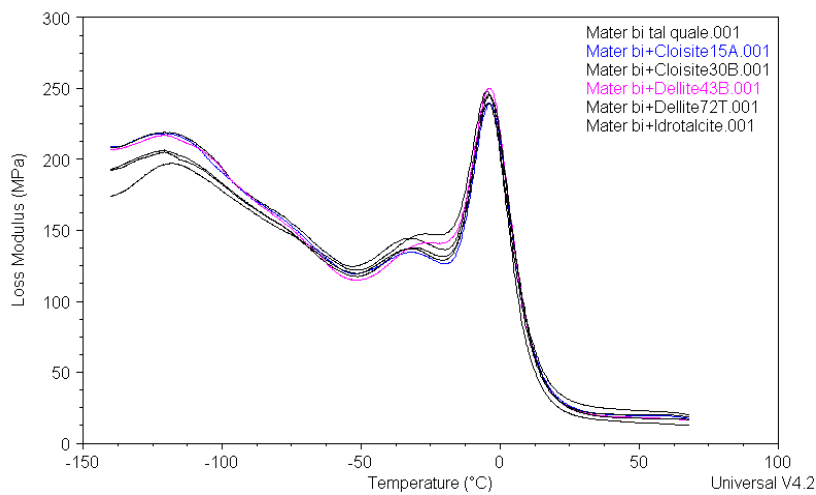


Figura 9.9 Analisi DMA: confronto tra i *loss modulus* dei campioni analizzati.

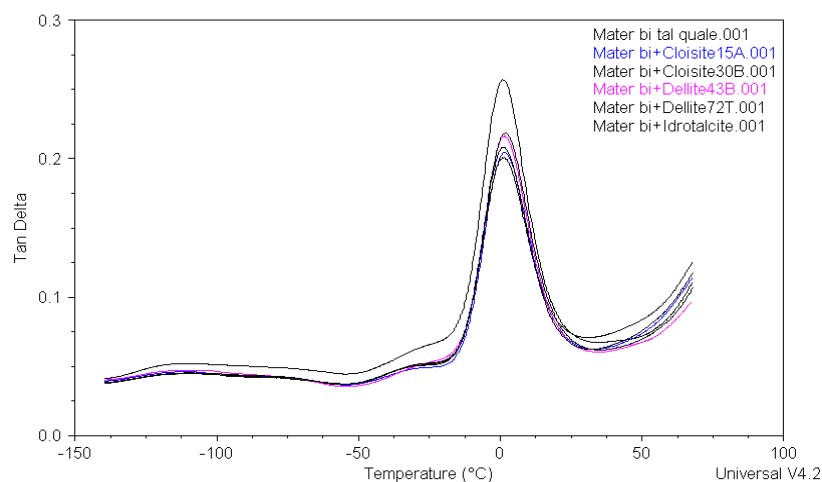


Figura 9.10 Analisi DMA: confronto tra i $\tan\delta$ dei campioni analizzati.

È da precisare che il valore della temperatura di transizione vetrosa viene in genere determinata dal picco della curva del $\tan \delta$, ma in queste analisi viene rilevata da quella del *loss modulus* in quanto le curve sono caratterizzate da un picco più stretto e meglio definito. Dalle figure 9.8, 9.9 e 9.10 e dalla tabella 9.9 si può constatare che la presenza delle rispettive nanocariche non ha portato sostanziali variazioni del valore di temperatura di transizione vetrosa del Mater-Bi® tal quale. [8] [9]

| | Mater-Bi® tal quale | Mater- Bi® +Cloisite15A | Mater- Bi® +Cloisite30B | Mater- Bi® +Dellite43B | Mater- Bi® +Dellite72T | Mater- Bi® +Idrotalcite |
|----------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Tg (°C) | - 118.73 | -120.28 | -118.96 | -121.07 | -120.66 | -120.89 |

Tabella 9.9 Valori della Tg ricavati dagli andamenti del loss modulus.

9.1.5 Analisi Chimiche: Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier [8]

Per determinare le proprietà chimiche del materiale, ci si è avvalsi della spettroscopia a raggi infrarossi in trasformata di Fourier (FT-IR).

L'analisi è stata effettuata sui film, prodotti grazie al processo di Film Blowing.

Gli spettri sono sempre stati ottenuti con uno spettrofotometro NEXSUS 670 della Nicolet, ove è stato inserito nell'apposita celletta un film di opportune dimensioni. Per ogni provino sono state effettuate 32 scansioni tra 4000 e 400 cm^{-1} , con risoluzione di 4 cm^{-1} e velocità di acquisizione degli spettri pari a 0.4747 cm^{-1}/s . I risultati forniti dallo strumento sono espressi in termini di trasmittanza, come si nota nelle figure 9.11 e 9.14.

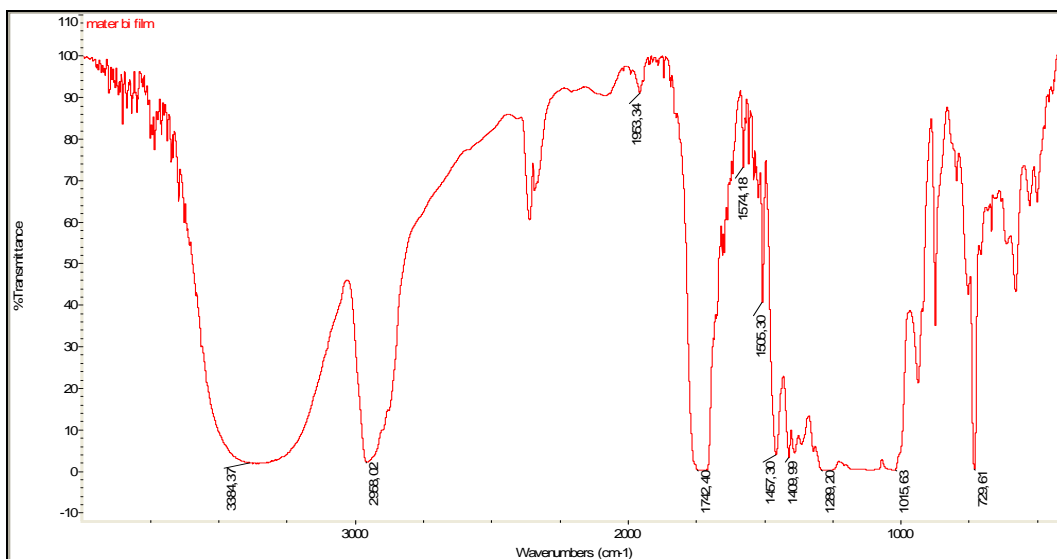


Figura 9.11 Spettro FT-IR del campione Mater- Bi[®] tal quale.

Per poter distinguere efficacemente i legami caratterizzanti la miscela polimerica del Mater-Bi[®], viene riportata la tabella 9.10 ove ad ogni valore (intervallo) dei picchi principali si può risalire alla tipologia di legame e alla natura della vibrazione ad esso associata, grazie anche alle formule brute dei componenti principali del Mater- Bi[®] (fig. 9.12 e 9.13).

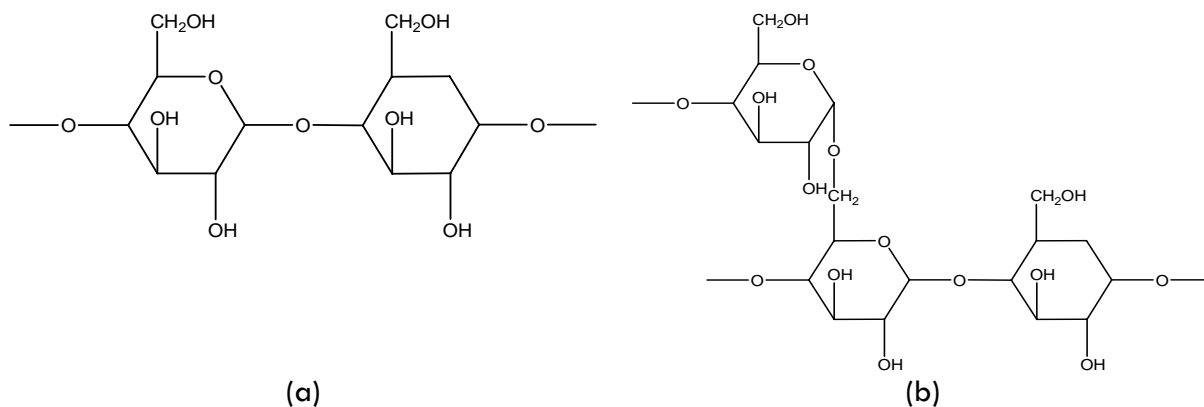


Figura 9.12 Struttura dei componenti dell'amido di mais: amilosio (a) ed amilopectina (b).

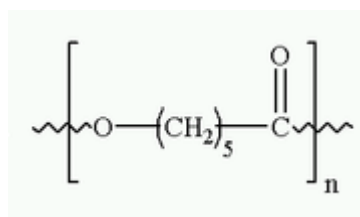


Figura 9.13 Struttura del poli-ε-caprolattone costituente l'amido di mais.

| Picco (cm ⁻¹) | Legame e natura vibrazionale |
|---------------------------|--|
| 3384.37 | Oscillazioni N-H e OH |
| 2958.02 | Oscillazioni C-H saturo e C-C (stretching) |
| 1953.34 | Oscillazioni C-N |
| 1742.40- 1574.18 | Oscillazioni C=O chetonico |
| 1505.30 | Rotazioni N-H |
| 1457.30 | Deformazione CH ₂ e CH ₃ (bending) |
| 1409.99 | Rotazioni OH |
| 1289.20 | Oscillazioni C-N |
| 1015.63 | C-O (primario e secondario) |
| 729.61 | H-C-H rocking |

Tabella 9.10 Valori riferiti al campione Mater- Bi[®].

La presenza di tutti questi legami non è altro che una conferma su quanto studiato della composizione della miscela del Mater- Bi[®].

Sono stati eseguiti gli spettri anche su tutti i film dei campioni con le varie nanocariche.

In figura 9.14 viene riportato lo spettro in trasmittanza del film Mater-Bi[®] caricato con la Cloisite 30B e di seguito le tabelle riassuntive i dati relativi le posizioni dei picchi IR e le relative tipologie di legami per i vari nanocompositi (tabelle 9.11, 9.12, 9.13, 9.14 e 9.15).

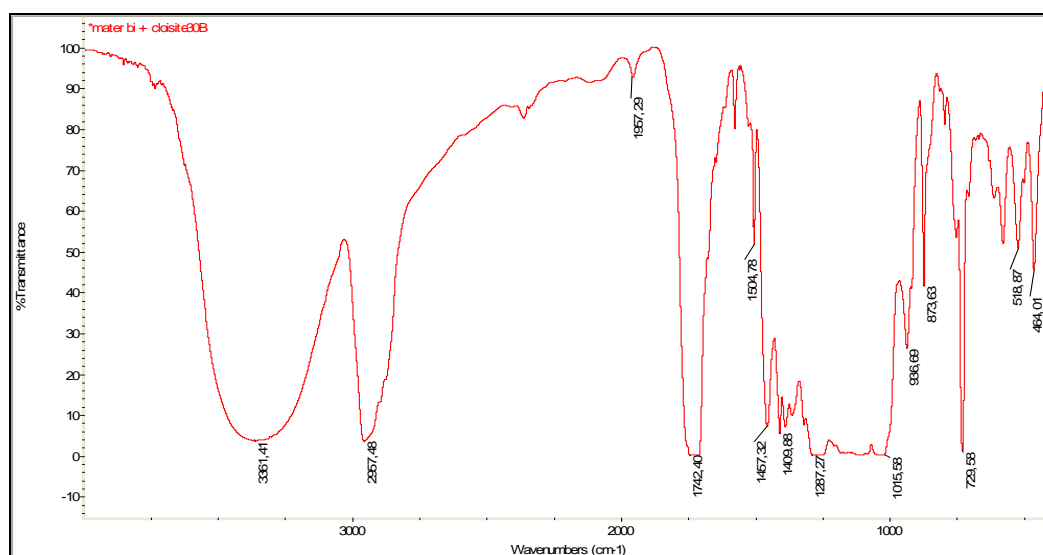


Figura 9.14 Spettro FT-IR del campione Mater-Bi[®] + 2.5% Cloisite 30B.

| Picco (cm ⁻¹) | Legame e natura vibrazionale |
|---------------------------|--|
| 3361.41 | Oscillazioni N-H e OH |
| 2957.48 | Oscillazioni C-H saturo e C-C (stretching) |
| 1957.29 | Oscillazioni C-N |
| 1742.40 | Oscillazioni C=O chetonico |
| 1504.78 | Rotazioni N-H |
| 1457.32 | Deformazione CH ₂ e CH ₃ (bending) |
| 1409.88 | Rotazioni OH |
| 1287.27 | C-O (primario e secondario) |
| 1038 e 1015.58 | Oscillazioni Si-O e C-N |
| 936.69-873.63 | Dondolamenti C-H |
| 729.58 | H-C-H rocking |
| 518.87 | Deformazioni Si-O-Al |
| 464.01 | Deformazioni Si-O-Si |

Tabella 9.11 Valori riferiti al campione Mater-Bi® +2.5% Cloisite 30B.

| Picco (cm ⁻¹) | Legame e natura vibrazionale |
|---------------------------|--|
| 3332.27 | Oscillazioni N-H e OH |
| 2958.97 | Oscillazioni C-H saturo e C-C (stretching) |
| 1957.42 | Oscillazioni C-N |
| 1758.35-1578.26 | Oscillazioni C=O chetonico |
| 1504.43 | Rotazioni N-H |
| 1456.47 | Deformazione CH ₂ e CH ₃ (bending) |
| 1294.99 | C-O (primario e secondario) |
| 1038 | Oscillazioni Si-O |
| 1003.40-936.81 | Rotazioni C-N |
| 729.94 | H-C-H rocking |
| 524 | Deformazioni Si-O-Al |
| 462 | Deformazioni Si-O-Si |

Tabella 9.12 Valori riferiti al campione Mater-Bi® +2.5% Cloisite 15A.

| Picco (cm⁻¹) | Legame e natura vibrazionale |
|--------------------------------|--|
| 3315.90 | Oscillazioni N-H e OH |
| 2959.56 | Oscillazioni C-H saturo e C-C (stretching) |
| 1957.29 | Oscillazioni C-N |
| 1758.15 | Oscillazioni C=O chetonico |
| 1504.19 | Rotazioni N-H |
| 1456.41 | Deformazioni H-C-H |
| 1293.26-873.52 | Oscillazioni C-O |
| 730.02 | H-C-H rocking |

Tabella 9.13 Valori riferiti al campione Mater-Bi® + 2.5% Idrotalcite.

| Picco (cm⁻¹) | Legame e natura vibrazionale |
|--------------------------------|--|
| 3372.46 | Oscillazioni N-H e OH |
| 2958.17 | Oscillazioni C-H saturo e C-C (stretching) |
| 1957.29 | Oscillazioni C-N |
| 1746.26-1578.16 | Oscillazioni C=O chetonico |
| 1504.19 | Rotazioni N-H |
| 1456.82 | Deformazione CH ₂ e CH ₃ (bending) |
| 1409.89 | Rotazioni O-H |
| 1289.20-1019.66 | Oscillazioni C-N e Si-O |
| 936.81-873.63 | Dondolamenti N-H e C-H |
| 729.73 | Rocking H_C_H |
| 524 | Deformazioni Si-O-Al |
| 462 | Deformazioni Si-O-Si |

Tabella 9.14 Valori riferiti al campione Mater-Bi® +2.5% Dellite 72T.

| Picco (cm ⁻¹) | Legame e natura vibrazionale |
|---------------------------|--|
| 3361.55 | Oscillazioni N-H e OH |
| 2957.34 | Oscillazioni C-H saturo e C-C (stretching) |
| 1953.22 | Oscillazioni C-N |
| 1742.40 | Oscillazioni C=O chetonico |
| 1504.63 | Rotazioni N-H |
| 1457.31 | Deformazione CH ₂ e CH ₃ (bending) |
| 1406.94 | Rotazioni O-H |
| 1289.20-1015.58 | Oscillazioni C-N, Si-O e segnale dell'anello aromatico |
| 936.70-873.64 | Dondolamenti C-H |
| 729.73 | H-C-H rocking |
| 524 | Deformazioni Si-O-Al |
| 462 | Deformazioni Si-O-Si |

Tabella 9.15 Valori riferiti al campione Mater-Bi®+2.5% Dellite 43B.

Si deve sottolineare che l'analisi di tutti gli spettri ottenuti è il risultato della compartecipazione di quelli della miscela polimerica tal quale, delle varie nanocariche e del nanocomposito ottenuto.

I vari tipi di legami confermano la presenza del rispettivo silicato nella matrice polimerica, oltre ai componenti del Mater-Bi®.

9.1.6 Analisi Morfologiche

9.1.6.1 Diffrazione dei Raggi X (XRD)

La caratterizzazione morfologica effettuata grazie ad un'analisi di diffrazione dei raggi X (XRD) permette di avere un'informazione sulla qualità di dispersione nanometrica delle montmorilloniti aggiunte alla miscela polimerica.

Di seguito vengono riportati i grafici (fig. 9.15, 9.16, 9.17, 9.18 e 9.19), ove l'intensità dei raggi diffratti è in funzione dell'angolo 2θ di diffrazione. In ogni grafico vengono messi a confronto i diffrattogrammi riconducibili al Mater-Bi® tal quale, alla carica tal quale e a quello del nanocomposito.

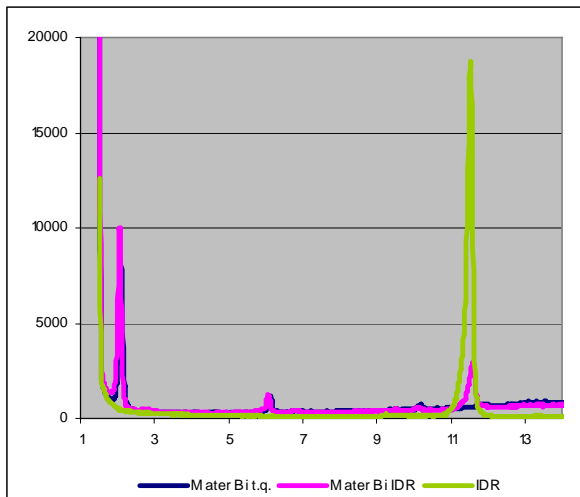


Figura 9.15 Analisi XRD: confronto tra la curva del Mater-Bi®, dell'idrotalcite e del Mater-Bi® +2.5%Idrotalcite.

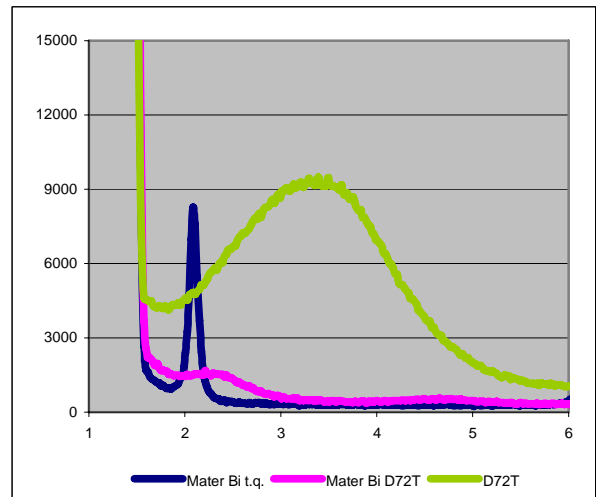


Figura 9.16 Analisi XRD: confronto tra la curva del Mater-Bi®, della Dellite 72T e del Mater-Bi® +2.5%Dellite 72T.

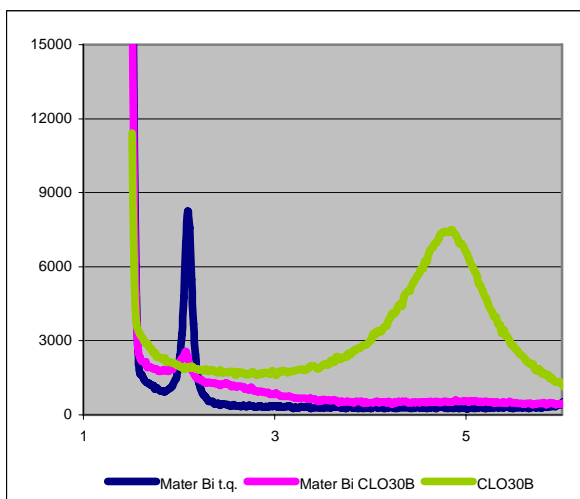


Figura 9.17 Analisi XRD: confronto tra la curva del Mater-Bi®, della Cloisite 30B e del Mater-Bi®+2.5%Cloisite 30B.

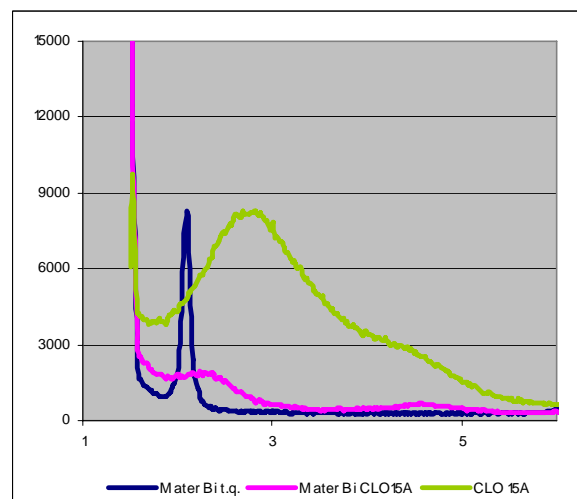


Figura 9.18 Analisi XRD: confronto tra la curva del Mater-Bi®, della Cloisite 15 A e del Mater-Bi®+2.5%Cloisite 15 A.

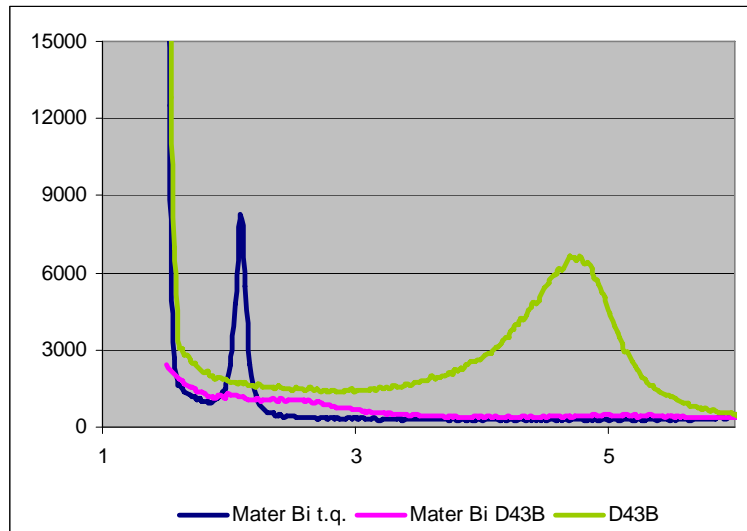


Figura 9.19 Analisi XRD: confronto tra la curva del Mater-Bi[®], della Dellite 43B e del Mater-Bi[®] + 2.5%Dellite 43B.

Si ricordi che lo spostamento dei picchi verso valori inferiori dell'angolo di diffrazione sta ad indicare un aumento dello spazio interlamellare, dovuto alla diffusione del polimero nel suo interno, pertanto strutture intercalate; mentre la scomparsa del picco della nanocarica è segno di avvenuta esfoliazione.

Osservando le figure 9.15 e 9.19, l'introduzione del silicato nella miscela polimerica non ha portato a sostanziali variazioni nella traslazione dei picchi diffrattometrici, che, nel materiale nanocomposito, rimangono pressochè nella medesima posizione rispetto a quella della carica pura: la lavorazione sembra aver modificato di poco la struttura della matrice polimerica.

Per le figure 9.16, 9.17 e 9.18 si verifica uno spostamento del picco relativo all'intervallo 0-5 gradi verso valori inferiori, precisamente:

- da 3.31° (della Dellite72T) a 2.09° (del nanocomposito), figura 9.16;
- da 4.85° (della Cloisite 30B) a 2.09° (del nanocomposito), figura 9.17;
- da 2.79° (della Cloisite 15 A) a 2.09° del nanocomposito, figura 9.18.

La situazione migliore è però quella rappresentata dal nanocomposito con la Cloisite 30B ove può ritenersi essere avvenuto un maggiore incremento dello spazio interlamellare. [7] [8]

9.1.6.2 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

Le foto, qui di seguito riportate, sono state acquisite a due livelli di ingrandimento: uno a 2000X e l'altro a 10000X.

Si precisa che tale analisi riguarda solo il Mater-Bi® tal quale, visibile nella figura 9.20, la cui superficie appare alquanto disomogenea. [4]

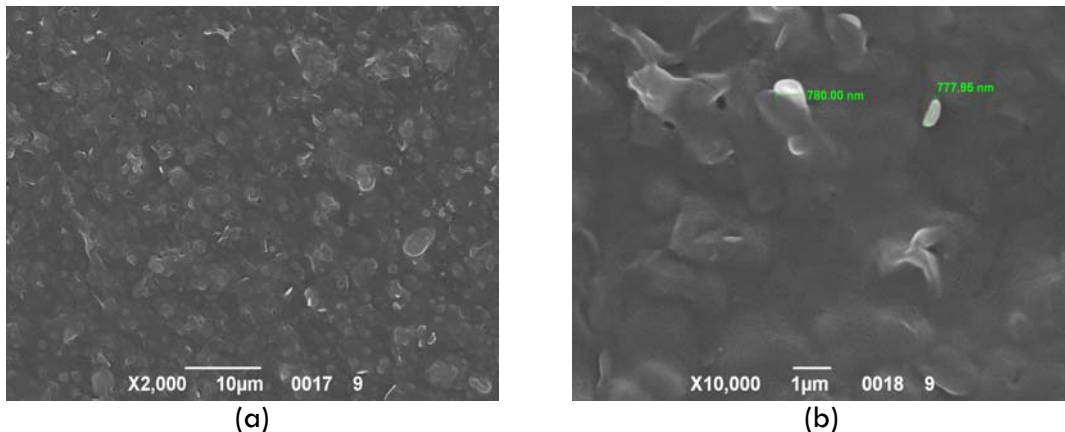


Figura 9.20 Immagini al SEM: livello di dispersione delle fasi costituenti la miscela polimerica Mater-Bi® (a) e stima delle loro dimensioni (b).

9.2 Mater-Bi®, Compatibilizzante e Cloisite 30B

9.2.1 Sintesi all'Estrusore

La fase iniziale del processo prevede la preparazione di un *masterbatch*, sempre con l'operazione in dry-blend: sono stati mescolati, a freddo, la polvere essiccata (in stufa a 110°C per più di 24 ore) di Cloisite 30B e i pellets di compatibilizzante, il tutto opportunamente pesato. La miscela così ottenuta è stata versata, tramite una tramoggia direttamente in estrusore.

È stato estruso un masterbatch caratterizzato da un 25% di Cloisite 30B ed un 75% di CO/LL 05 con le medesime condizioni di processo riportate in precedenza nella tabella 9.1.

È stato scelto di utilizzare il Compoline CO/LL 05 dato il suo melting point di 119°C, valore compatibile con il profilo di temperature del processo.

Anche in tal caso sono state eseguite l'analisi termogravimetrica (TGA) a 20°C/minuto e i calcoli di portata, in modo da poter diluire il masterbatch nel Mater-Bi® affinché il contenuto di Cloisite all'interno del prodotto finale fosse del 2.5%.

Le condizioni di estrusione per la diluizione sono:

| T (°C) | Giri vite (rpm) |
|---------------------|-----------------|
| 120-125-125-135-135 | 120 |

Tabella 9.16 Parametri di estrusione nel processo di diluizione.

Tali condizioni sono state scelte per cercare di trasmettere sufficienti sforzi meccanici di taglio al materiale polimerico per consentire un'eventuale esfoliazione della montmorillonite.

9.2.2 Analisi Meccaniche di Resistenza a Trazione

9.2.2.1 Norma UNI EN ISO 527

Seguendo la prassi, a seguito del processo di estrusione, sono stati stampati sei ossi di cane e da qui eseguite le prove a trazione al dinamometro, per ricavare informazioni sul comportamento a rottura e a snervamento e sul modulo di Young dei rispettivi campioni e poterli così confrontare con la miscela polimerica e con gli altri campioni nanocaricati.

I provini a forma di osso di cane sono stati ottenuti applicando lo stesso processo di stampaggio a compressione precedentemente descritto.

I risultati ottenuti dalle prove a trazione sono elencati nella tabella 9.17 definiti come il valor medio di cinque ossi di cane su cui sono state effettuate le rispettive prove (il provino rimanente sarebbe servito per l'analisi XRD). Vengono, inoltre, riportati due grafici (fig. 9.21) in cui compaiono gli andamenti dell'allungamento totale a rottura e del modulo elastico del rispettivo nanocomposito.

| Campione | Allungamento totale a rottura (%) | Sollecitazione a rottura (Mpa) | Modulo elastico (Mpa) |
|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| Mater-Bi® | 301.10 | 11.30 | 128.38 |
| Mater-Bi® + CO/LL05+ Cloisite 30B | 16.77 | 9.44 | 179.24 |
| Incremento (%) | - 94.43 | -16.46 | +39.62 |

Tabella 9.17 Caratteristiche meccaniche ricavate dall'analisi delle curve sforzo-deformazione dei campioni estrusi.

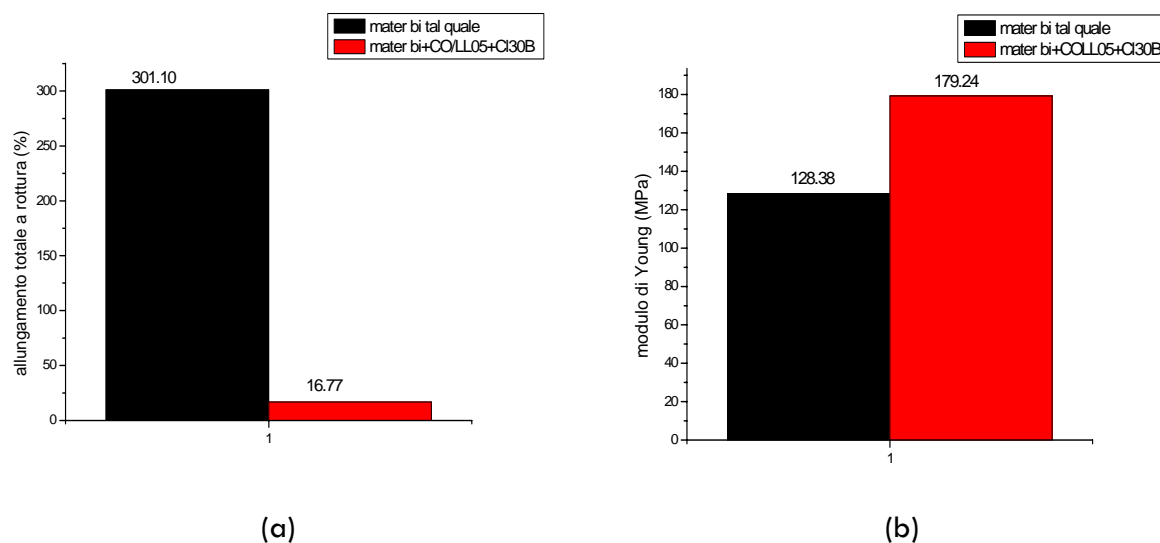


Figura 9.21 Analisi delle curve sforzo-deformazione: andamento dell'allungamento a rottura (a) e andamento del modulo a trazione (b) dei compositi ottenuti.

Durante l'esecuzione delle prove, si è riscontrata la rottura fragile dei vari provini, prima ancora dell'entrata in campo plastico.

Dai dati resi disponibili dall'analisi delle curve sforzo-deformazione si nota che l'allungamento totale a rottura cala drasticamente (94.43%) e ciò è accompagnato da un aumento del modulo elastico (39.62%). [6]

Si può dedurre che la presenza del tipo di compatibilizzante usato ha significativamente peggiorato le caratteristiche meccaniche del nanocomposito: non risulta alcuna interazione e tanto meno l'intercalazione delle lamelle di silicato all'interno della matrice polimerica, ma le particelle di carica divengono marcatamente punti di concentrazione degli sforzi, fungendo da innesco per la formazione di cricche. La conferma di quanto asserito è riscontrabile nell'analisi XRD. [7]

9.2.3 Analisi Termiche [8]

9.2.3.1 Analisi Termogravimetriche (TGA)

Per verificare l'effettiva quantità di silicato presente all'interno del nanocomposito e, in particolar modo, la stabilità termica, sono state eseguite analisi TGA in aria a 20°C/min da 40°C fino a 900°C.

Dall'analisi si è ricavato un valore di residuo a 900°C di 1.919%. Dal confronto di tale valore con quello del residuo di Cloisite 30B di 71.13%, si ottiene che la percentuale di carica effettivamente presente all'interno del campione è di 2.697%, in leggera sovrastima rispetto al valore teorico presunto.

Per poter verificare le proprietà di resistenza alle alte temperature, sono state confrontate le curve dell'analisi termogravimetriche del Mater-Bi® tal quale e del nanocomposito.

Si può constatare che l'inizio della degradazione avviene alla stessa temperatura, anche se aumenta leggermente la stabilità a temperature superiori ai 300°C.

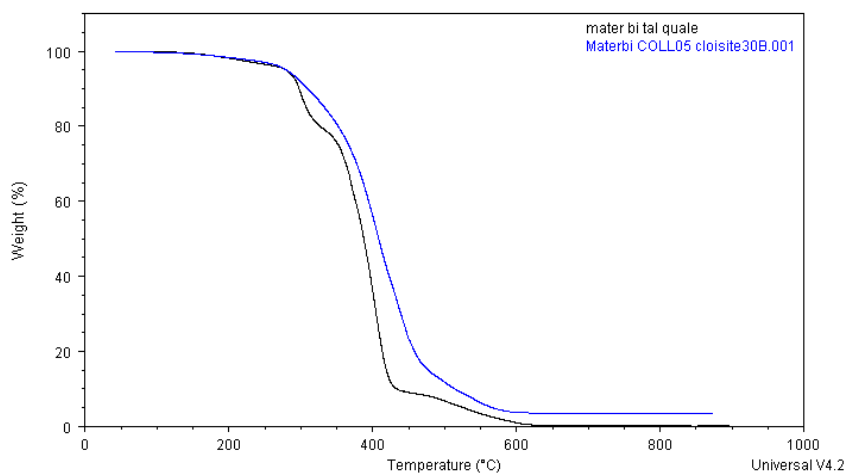


Figura 9.22 Confronto di resistenza alle alte temperature tra il Mater-Bi® tal quale e il nanocomposito.

9.2.3.2 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)

Dall'analisi di calorimetria a scansione differenziale è stata determinata la temperatura di fusione del campione caricato e compatibilizzato ed è stata confrontata con quella del Mater-Bi® tal quale per verificare eventuali differenze.

L'analisi è stata svolta con cicli di riscaldamento e raffreddamento da -5°C a 150°C e rampe da 10°C al minuto.

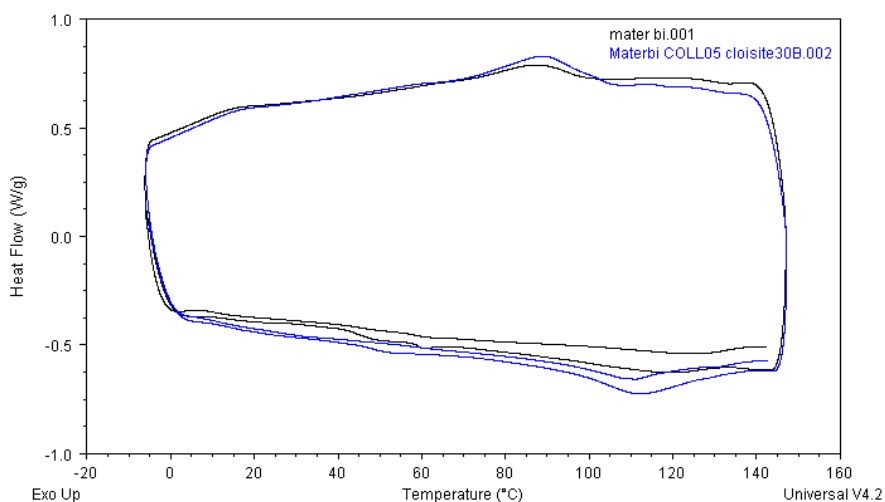


Figura 9.23 Analisi DSC: confronto tra il Mater-Bi® allo stato puro e il nanocomposito ottenuto.

Si è riscontrato, nel nanocomposito ottenuto, un aumento del grado di cristallinità: si passa da un calore di cristallizzazione di 8.163 del Mater-Bi® a 14.62 J/g con l'introduzione di carica e compatibilizzante.

9.2.4 Analisi Chimiche: Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier [8]

L'analisi chimica del nanocomposito è stata effettuata mediante FT-IR su un film ottenuto tramite stampaggio a compressione: un piccolo quantitativo (10 grammi circa), di granuli estrusi del materiale, è stato posizionato tra due piastre ricoperte con dei fogli di teflon.

I cinque stadi che caratterizzano il programma sono elencati nella tabella 9.18.

| | STADIO 1 | STADIO 2 | STADIO 3 | STADIO 4 | STADIO 5 |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| T (°C) | 140 | 140 | 0 | 0 | 40 |
| P (atm) | 10 | 44 | 0 | 0 | 80 |
| t (sec) | 180 | 60 | 0 | 0 | 400 |

Tabella 9.18 Programma a 5 stadi per lo stampaggio a compressione dei film di Mater-Bi® +CO/LL05+Cloisite 30B.

9.2.4.1 Analisi Chimica

Lo spettro (fig. 9.24) è stato ottenuto effettuando 64 scansioni tra 4000 e 400 cm^{-1} in *riflettanza*, con risoluzione di 4 cm^{-1} e velocità di acquisizione degli spettri pari a 0.2 cm^{-1}/s . Si è scelto di operare in riflettanza in quanto l'opaca superficie del film ottenuto ostacola il

passaggio della radiazione spettrofotometrica, non consentendo la completa visualizzazione dei picchi caratteristici.

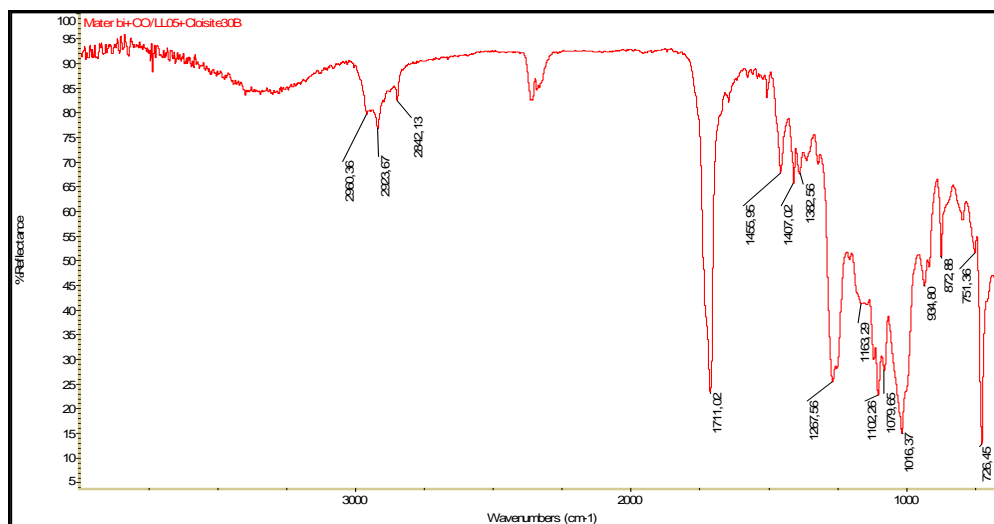


Figura 9.24 Spettro FT-IR per il Mater-Bi® +CO/LL05+Cloisite30B.

Per poter distinguere efficacemente i legami caratterizzanti il materiale, viene riportata la tabella 9.19 ove ad ogni valore (intervallo) dei picchi principali si può risalire alla tipologia di legame e alla natura della vibrazione ad esso associata.

| Picco (cm ⁻¹) | Legame e natura vibrazionale |
|---------------------------|---|
| 2960.36-2923.67 | Oscillazioni OH |
| 2842.13 | Oscillazioni C-H saturo |
| 1455.95-1382.56 | Rotazioni C-H |
| 1267.56 | Oscillazioni C-N |
| 1162.40-1102.26 | Deformazione CH ₂ e CH ₃ (bending) |
| 1079.65-1016.37 | Oscillazioni C-C, C-N e C-O (primario e secondario); Si-O |
| 934.80-751.36 | Dondolamenti C-H e N-H |

Tabella 9.19 Valori riferiti al campione Mater-Bi® +2.5% Cloisite 30B.

Si precisa che l'analisi degli spettri risultanti è stata effettuata confrontando tra loro gli spettri rispettivamente del Mater-Bi® tal quale, della Cloisite 30B e del compatibilizzate CO/LL 05.

I vari tipi di legami confermano la presenza del silicato e del compatibilizzante nella matrice polimerica.

9.2.5 Analisi Morfologiche

9.2.5.1 Diffrazione dei Raggi X (XRD)

Per avere un'informazione sulla qualità nella dispersione nanometrica della Cloisite 30B aggiunta alla miscela polimerica, è stata eseguita la caratterizzazione morfologica tramite l'analisi di diffrazione dei raggi X (XRD).

Viene, pertanto, riportato il grafico (fig. 9.25), ove l'intensità dei raggi diffratti è in funzione dell'angolo 2θ di diffrazione, in cui vengono rispettivamente confrontate le curve relative alla miscela polimerica tal quale, alla carica tal quale e al nanocomposito.

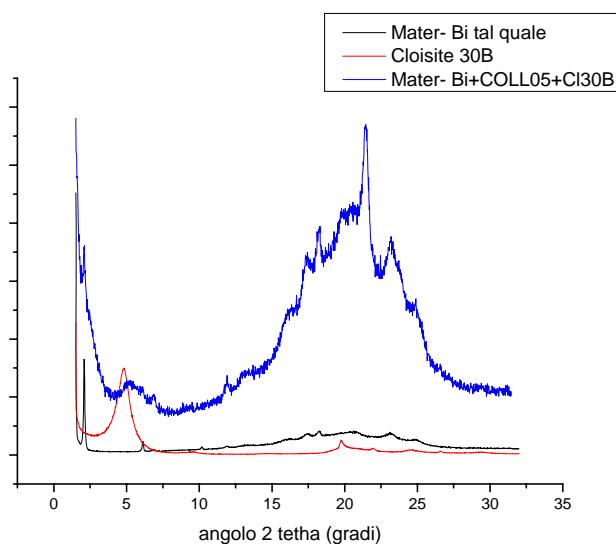


Figura 9.25 Analisi XRD: confronto tra la curva del Mater-Bi[®], della Cloisite 30B e del Mater-Bi[®] + 7.5%CO/LL 05+ 2.5% Cloisite 30B.

Andando ad esaminare lo spettro di diffrazione del campione, si può notare come i picchi si siano spostati a destra rispetto a quelli della polvere naturale, confermando l'impaccamento delle lamelle e quindi l'assenza di delaminazione. [7] [8][10] [11]

Bibliografia

- [1] C. Bastioli, *Properties and application of Mater-Bi starci-based materials*, *Polymer Degradation and Stability* 59 (1998) 263-272
- [2] D. Kitch, *Global Overview: Biodegradable Polymers and Organics Recycling*, *BioCycle* (2001) 74-75
- [3] S.F. Wang, L. Shen, Y.J. Tong, L. Chen, I.Y. Phang, P.Q. Lim, T.X. Liu, *Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization*, *Polymer Degradation and Stability* 90 (2005) 123-131
- [4] M. Avella, J. De Vlieger, M. Errico, S. Fischer, P. Vacca, M. Volpe, *Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications*, *Food Chemistry* 93 (2005) 467-474
- [5] R. Johnson, N. Tucker, S. Barnes, *Impact performance of Miscanthus/Novamont Mater-Bi biocomposites*, *Polymer Testing* 22 (2003) 209-215
- [6] M. Darder, M. Colilla, E. Ruiz-Hitzhy, *Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite*, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3774-3780
- [7] Q. Fang, M. Hanna, *Characteristics of biodegradable Mater-Bi starch based foams as affected by ingredient formulations*, *Industrial Crops and Products* 13 (2001) 219-227
- [8] M. Okamoto, *Biodegradable polymer/layered silicate nanocomposites: a review*, *Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and their Applications Volume 1* p. 1-45; Ed. Surya Mallapragada and Balaji Narasimhan
- [9] L. Averous, L. Moro, P. Dole, C. Fringant, *Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone*, *Polymer* 41 (2000) 4157-4167
- [10] R. Shogren, W. Doane, D. Garlotta, J. Lawton, J. Willett, *Biodegradation of starch/poly(lactic acid)/poly(hydroxyester-ether) composite bars in soil*, *Polymer Degradation and Stability* 79 (2003) 405-411
- [11] A. Mathew, K. Oksman, M. Sain, *Mechanical properties of biodegradable composites from poly-acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC)*, *Journal of Applied Polymer Science* 97 (2005) 2014-2025

ETFE Trattato al Plasma

Presso i laboratori Fraunhofer di Brema è stato condotto uno studio approfondito su come variare e controllare la tensione superficiale di film polimerici fluorurati, per lo più a base ETFE (copolimero polietilene-politetrafluoroetilene), mediante deposizioni di strati sottili (dell'ordine dei 10 nm di spessore) di silice, attraverso la tecnologia del plasma freddo.

Lo scopo di questo lavoro è quello di incrementare efficacemente (anche in termini di durata) la tensione superficiale di tale materiale ossia, in altre parole, di aumentarne l'idrofilicità.

Risaputamene, infatti, i materiali plastici fluorurati sono altamente idrofobici, per esempio un film in ETFE mostra un'energia superficiale attorno a 13 mN/m, cosicché se sulla sua superficie si deposita dell'acqua, questa tenderà ad assumere una classica conformazione a goccia.

In molte applicazioni innovative tale caratteristica è però svantaggiosa. Per esempio se si volesse utilizzare tali film nel campo delle ricoperture da esterno per serre agricole dove il vapore acqueo si deposita sulla superficie del materiale come condensa, le gocce d'acqua, che si formerebbero, andrebbero a causare vari problemi quali minore luminosità, focalizzazione della luce solare o danneggiamenti delle piante. ^{[1] [2]}

Nasce da qui l'esigenza di modificare le caratteristiche superficiali di questi polimeri.

Per le plastiche fluorurate è difficile pensare di apportare modifiche attraverso l'introduzione di cariche organomodificate o particolari additivi anticondensa (come si è fatto per matrici quali LDPE, EVA e Mater-Bi®) perché le alte temperature di fusione e quindi di lavorazione di questi materiali causerebbero la degradazione sia dei fillers inorganici organomodificati che dell'antifog.

Da qui la necessità di controllare l'energia superficiale dei film fluorurati attraverso la deposizione di sottili strati di materiali con caratteristiche diverse da quelle della matrice.

Nel caso specifico si depositano strati sottili di silice (con formula generale SiO_x) a partire da esametildisilossano (HMDSO) che incrementano l'idrofilicità del materiale. ^{[3] [4]}

Tutte le prove di deposizione sono state condotte presso i laboratori di Brema sotto la supervisione del Dr. Matthias Ott, su campionature di film estruse dalla ditta PATI S.p.A..

La caratterizzazione dei film trattati è stata effettuata mediante:

- ❖ misure di angolo di contatto e di tensione superficiale (effettuate direttamente in situ a Brema mediante inchiostri calibrati, nel laboratorio di analisi presso la ditta PATI S.p.A. sempre mediante inchiostri calibrati e prove in vasca di gocciolamento, e mediante analisi di angolo di contatto statico (SCA) effettuate presso i laboratori CIVEN (VE)),
- ❖ analisi di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS),
- ❖ analisi di microscopia a forza atomica (AFM).

10.1 Caratterizzazione dei Film Trattati

La prima fase della sperimentazione è consistita in una serie di prove di deposizione andando a variare diversi parametri da cui dipendono lo spessore e l'omogeneità dello strato di silice, ovvero la velocità di srotolamento del film nel reattore, l'entità dei flussi di ossigeno ed HMDSO e la potenza.

Al termine di tali prove i film trattati sono stati caratterizzati mediante misure di tensione superficiale attraverso inchiostri calibrati e sottoposti a test di gocciolamento presso la ditta PATI S.p.A.. Questo per appurare quali fossero i film che mostravano le caratteristiche migliori in termini di idrofilicità e quindi mettere in luce le scelte operative più adeguate per le successive prove di deposizione.

I test in vasca di gocciolamento si basano sul mantenere i film al di sopra di una vasca contenente acqua a 10°C e tutto l'apparato è posto in un ambiente di 18°C. Queste condizioni permettono di creare una continua condensa sulla superficie dei film stessi così da visionare il comportamento del materiale trattato anche nel tempo.

Dopo circa due mesi di permanenza dei vari campioni in questo ambiente, sono stati riconosciuti i due film che meglio degli altri mostrassero marcate proprietà idrofiliche (ovvero in cui la condensa si disponesse sulla superficie del materiale sottoforma di un film continuo piuttosto che di gocce) e su questi sono state condotte sia le analisi XPS che AFM.

Le caratteristiche di questi due film sono stati paragonate con quelle di un campione in ETFE tal quale (privo di deposizione) e con quelle di un film per il quale si erano adottate delle alte velocità di srotolamento in fase di deposizione.

Nelle figure 10.1 (a) e (b) si vede come la condensa si depositi sulla superficie del film durante la prova in vasca di gocciolamento.



a)



b)

Figura 10.1 a) Superficie del film S08092 (scarso guadagno in idrofilità); b) Superficie del film S07046 (migliore affinità con la condensa). Entrambe le foto si riferiscono alle prove in vaschetta effettuate presso la ditta PATI S.p.A..

10.2 Misure di Angolo di Contatto e Tensione Superficiale

Nella tabella 10.1 sono riportati i dati relativi alle misure di tensione superficiale ed angolo di contatto condotte sugli campioni di ETFE sottoposti al trattamento al plasma.

I dati si riferiscono sia alle misure effettuate attraverso apposito strumento per angoli di contatto statici e tensioni superficiale mediante utilizzo di due liquidi prova (acqua, W e diiodometano, M) THETA SCA, TS-DP TS-PP e TS SCA; a misure effettuate mediante inchiostri calibrati presso il Fraunhofer (TS-DP Brema) e mediante strumento per la misura di angolo di contatto utilizzando come unico liquido di prova l'acqua (THETA Brema) ed infine dati relativi a misure di tensione superficiale effettuate attraverso inchiostri calibrati presso la ditta (TS-DP PATI).

| CAMPIONE | LIQUIDO | THETA SCA (°) | THETA Brema (°) | TS-DP SCA (mN/m) | TS-PP SCA (mN/m) | TS SCA (mN/m) | TS Brema (mN/m) | TS PATI (mN/m) |
|---------------------------|----------------|------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| ETFE tal quale | W M | 106.1 88.5 | | 12.00 | 1.60 | 13.60 | | |
| S08092 | W M | 89.93 61.65 | | 27.63 | 2.78 | 30.41 | | ≈32 |
| S07047 | W M | 43.1 48.8 | 76 | 23.32 | 31.41 | 54.73 | 72 | >58 |
| S07043 | W M | 47.8 47.2 | 67 | 25.01 | 26.69 | 51.71 | 72 | <<58 |
| S07045 | W M | 38.6 46.1 | 61 | 24.08 | 33.88 | 57.96 | 72 | >>58 |
| S07044 | W M | 49.5 48.0 | 73 | 24.83 | 25.64 | 50.47 | 72 | 58 |
| S07046 | W M | 32.3 51.5 | 52 | 20.37 | 41.65 | 62.02 | 72 | >58 |
| S07036 | W M | 37.2 48.0 | 64 | 22.85 | 35.95 | 58.80 | 72 | <58 |
| S07041 | W M | 38.7 55.7 | 54 | 18.88 | 38.89 | 57.77 | 72 | >58 |
| S07040 | W M | 51.9 47.5 | 50 | 25.60 | 23.36 | 48.96 | 72 | <58 |
| S07039 | W M | 50.7 47.6 | 69 | 25.29 | 24.45 | 49.74 | 72 | >58 |
| S07038 | W M | 48.2 47.8 | 57 | 24.73 | 26.63 | 51.35 | 72 | 58 |
| S07037 | W M | 49.1 67.9 | 30 | 13.72 | 36.50 | 50.22 | 72 | >58 |
| S07042 | W M | 48.9 48.1 | 50 | 24.68 | 26.16 | 50.84 | 72 | >>58 |

Tabella 10.1 Varie misure di angolo di contatto e tensione superficiale effettuate sugli ultimi campioni in ETFE trattati al plasma e condotte con varie strumentazioni e metodi.

Come si può notare esistono dei risultati discordanti e ciò va imputato sia ai diversi metodi utilizzati per il calcolo della tensione superficiale (dati ottenuti da analisi SCA non sono confrontabili con quelli ottenuti attraverso misure tramite inchiostri calibrati) sia alla difficoltà oggettiva di misurare, per esempio mediante apposito strumento, gli angoli di contatto visto come le gocce dei liquidi prova si depositano sulla superficie dei materiali stessi. [5]

Le figure 10.2 e 10.3 possono dare un'idea delle forme variabili che le gocce di acqua mostrano una volta depositate sui film in ETFE trattati al plasma.

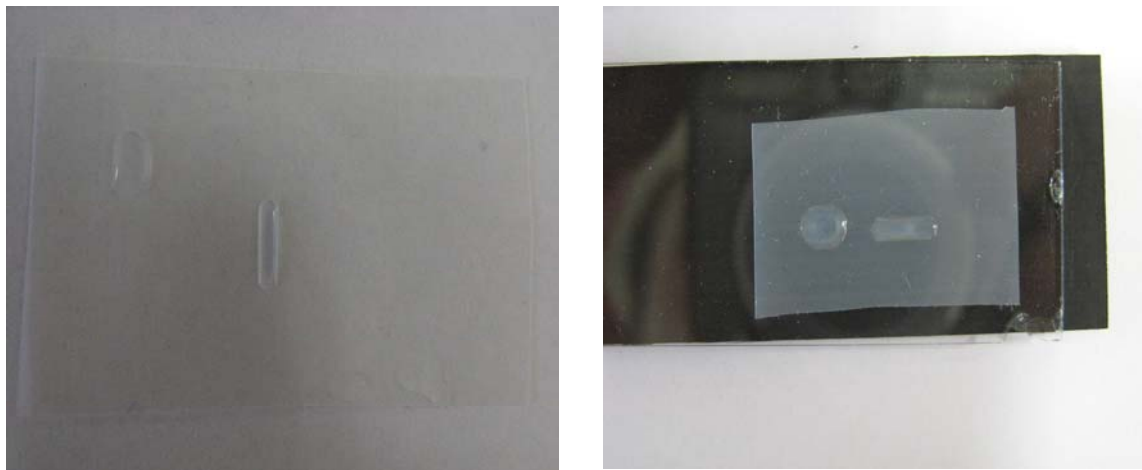


Figure 10.2 e 10.3 Morfologia variabile di gocce d'acqua depositate sulla superficie di film in ETFE dopo trattamento al plasma.

Andando a considerare i dati riguardanti la tensione superficiale dei vari film calcolata mediante analisi di angolo di contatto statico (SCA) si può notare come lo strato di silice abbia effettivamente aumentato la tensione superficiale dell'ETFE; si passa infatti da un valore di 13.60 mN/m del materiale tal quale a valori attestati attorno ai 50 mN/m dei materiali trattati.

I film in ETFE hanno pertanto acquisito una buona idrofilicità. [6] [7] [8]

Unica eccezione è il campione S08092, dove l'alta velocità di rotolamento ha impedito il depositarsi di uno strato di silice dallo spessore adeguato per donare al campione una buona bagnabilità. Inoltre sembra esistere uno spessore critico di silice che dona al materiale la massima idrofilicità, superato tale limite il materiale riacquisisce caratteristiche via via più idrofobiche. Lo spessore limite sembra essere minore uguale ai 10 nm. [9]

In accordo con l'azienda si è ritenuto interessante continuare l'indagine su due dei campioni trattati ovvero l'S07046 e l'S07036 che hanno dato i migliori risultati in termini di creazione di un film continuo di condensa sulla superficie, e sul campione S08092 sul quale sono stati velocizzati i tempi di deposizione della silice. Quest'ultimo campione è stato scelto in quanto

minori sono i tempi di deposizione più il processo di deposizione diventa economico. È necessario, però, saper valutare sin a che punto spingersi nel velocizzare il processo senza peggiorare le proprietà del prodotto finito.

Questi tre film sono stati sottoposti ad analisi XPS ed AFM; tali analisi sono state ripetute per il campione S07036 dopo la permanenza del film per due mesi in camera di gocciolamento in modo da verificare l'effettiva durata del trattamento nel creare uno strato uniforme di condensa in superficie del film piuttosto che la presenza di gocce d'acqua.

10.3 Spettroscopia Fotoelettronica a Raggi X (XPS)

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X permette di indagare le superfici dei materiali sia in termini quantitativi che qualitativi, consente altresì di riconoscere il tipo e lo stato di ossidazione degli atomi che compongono i primi strati atomici del materiale indagato.

Nel caso specifico è possibile verificare se sulla superficie dei film analizzati oltre alla presenza di carbonio e fluoro (elementi costituenti il polimero; si ricordi che l'idrogeno non è un atomo rilevabile con tale tecnica) vi sia anche la presenza di silicio ed ossigeno che sono gli elementi costituenti lo strato di silice depositato al plasma.

Le analisi XPS sono state condotte a tre diversi angoli: 20°, 40° e 70° in quanto ad un aumento dell'angolo di incidenza del fascio elettronico corrisponde una maggior profondità di campionatura. In altre parole i risultati ottenuti dall'analisi svolta a 20° sono relativi ai primissimi strati atomici mentre i dati raccolti nell'analisi svolta a 70° enfatizzano il bulk del materiale. [9] [10] [11]

Le figure 10.4, 10.5, 10.6 e 10.7 mostrano gli spettri Multiplex, acquisiti a 20°, relativi ai vari atomi (carbonio, fluoro, ossigeno e silicio) che compongono la superficie dei campioni S08092 S07046, S07036 ed S07036 dopo esposizione prolungata (circa due mesi) in camera di gocciolamento.

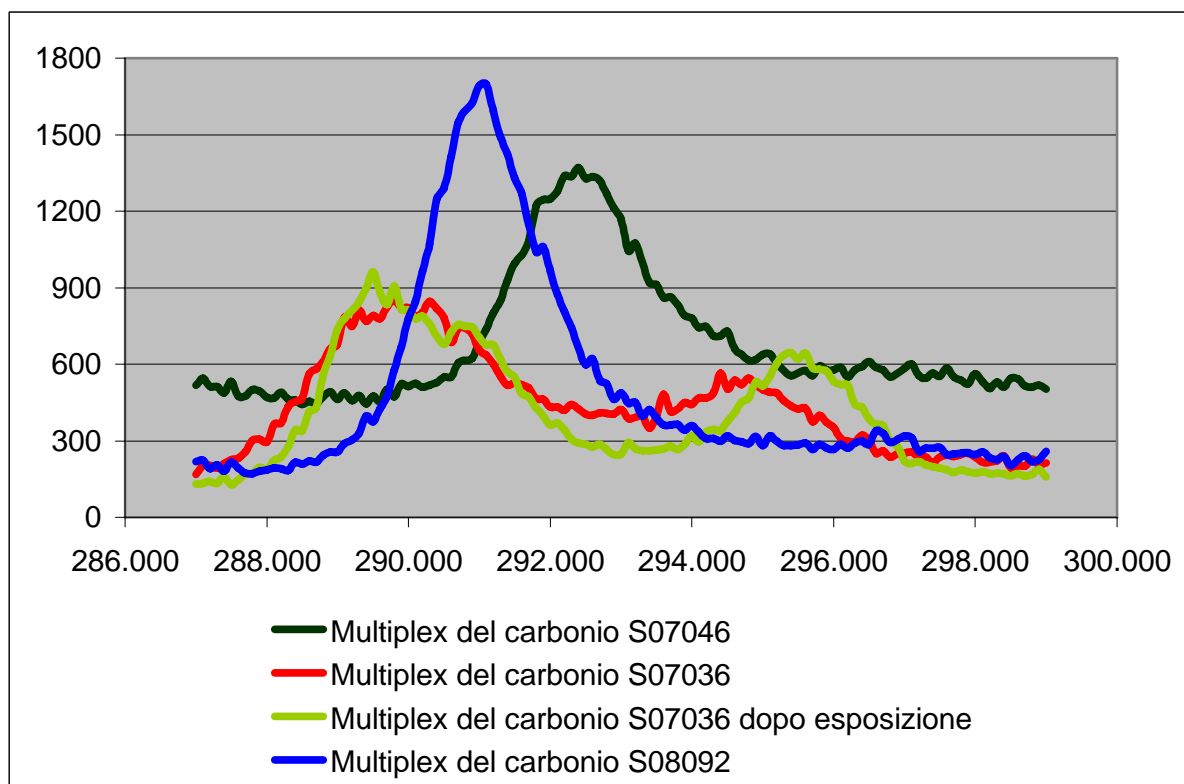


Figura 10.4 Spettri Multiplex, acquisiti a 20°, relativi al carbonio.

La presenza del carbonio sulla superficie dei film è imputabile sia al carbonio che compone il materiale stesso ma anche a quello avventizio ovvero contaminante. Questo tipo di carbonio è sempre riscontrabile all'XPS per ogni tipo di materiale.

Come si può notare per il campione S07036, sia esposto che non, sono visibili due picchi: uno centrato a 290 eV tipico del carbonio avventizio, uno attorno a 295 eV imputabile ad atomi di carbonio legati ad atomi di fluoro. Questo secondo segnale è pertanto riconducibile al carbonio che forma la catena polimerica del materiale indagato. Per il campione S07046 c'è invece un solo picco attorno ai 292 eV di nuovo imputabile a carbonio di contaminazione, in tal caso segnali riconducibili a legami del tipo C-F sono meno visibili probabilmente a causa di uno strato più spesso di silice depositato in superficie, come sarà dimostrato nel proseguo di questa trattazione, stesso dicasi per il campione S08092.

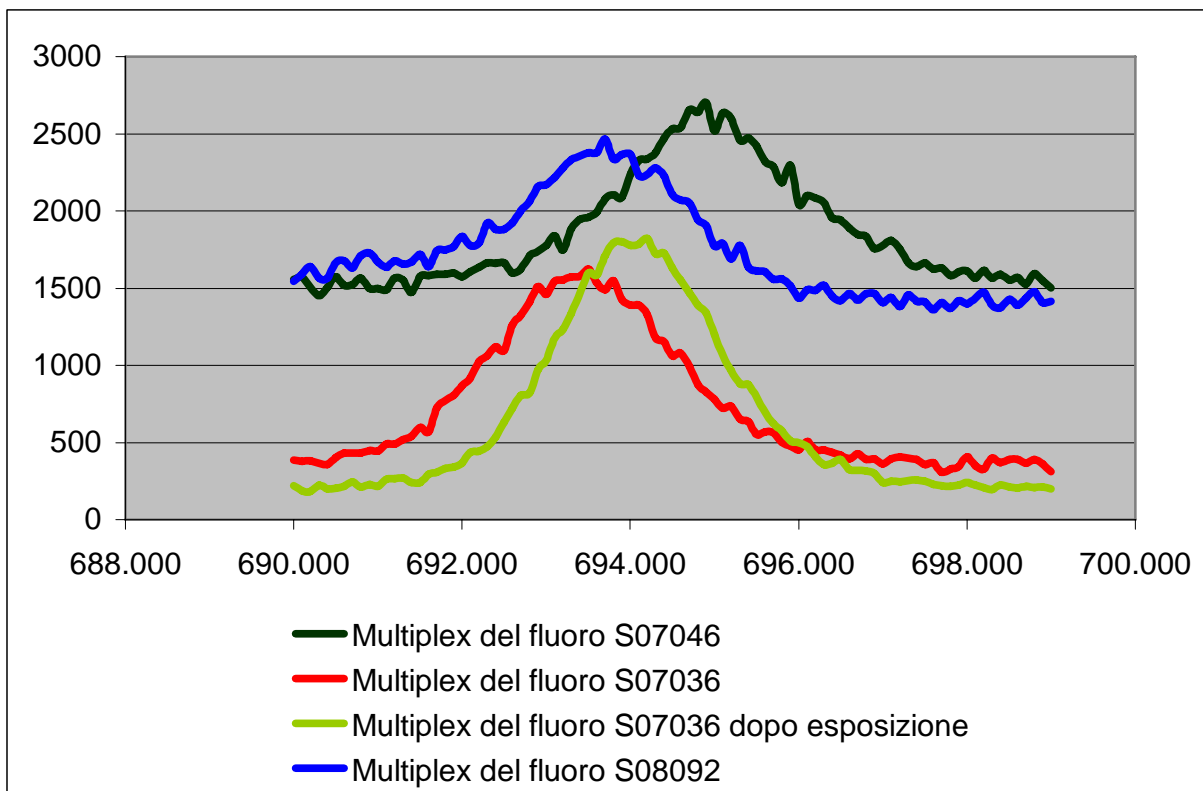


Figura 10.5 Spettri Multiplex, acquisiti a 20°, relativi al fluoro.

Questi spettri (figura 10.5) confermano la presenza degli atomi di fluoro che compongono la catena del polimero. Il picco centrato attorno ai 694 eV infatti, è indice di atomi di fluoro legati ad atomi di carbonio.

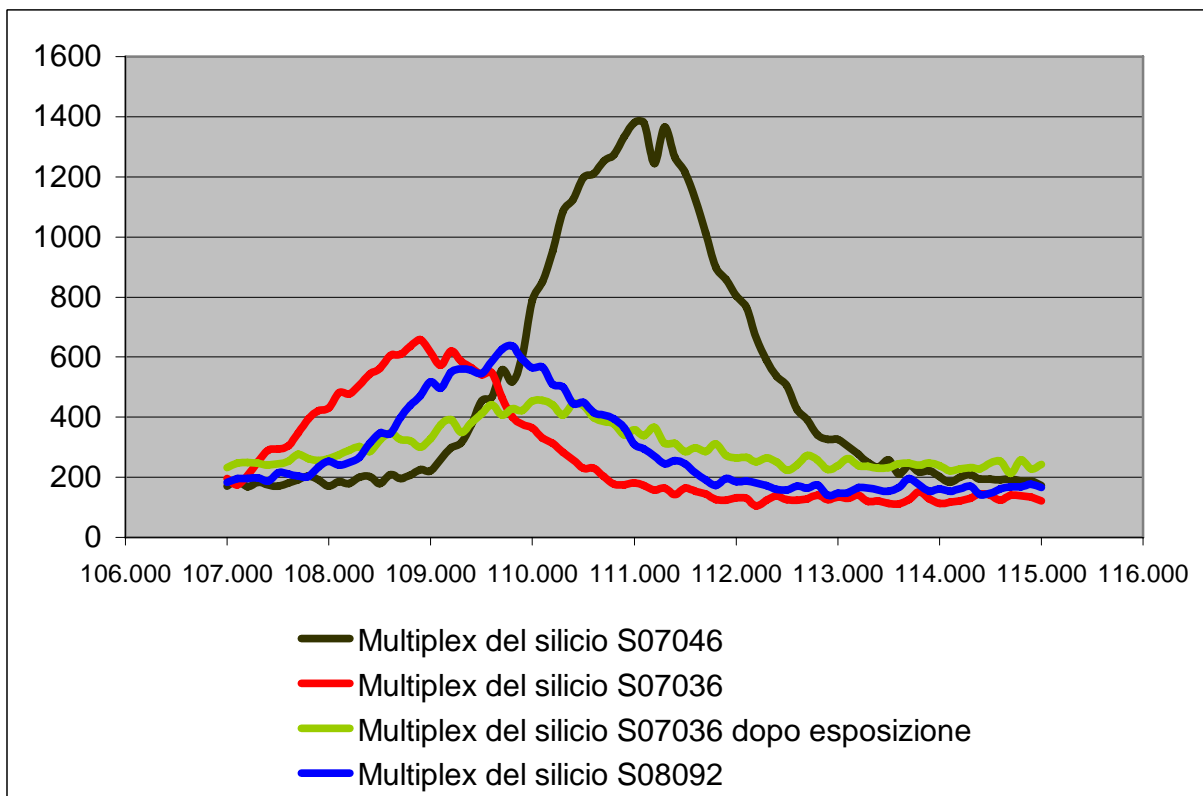


Figura 10.6 Spettri Multiplex, acquisiti a 20°, relativi al silicio.

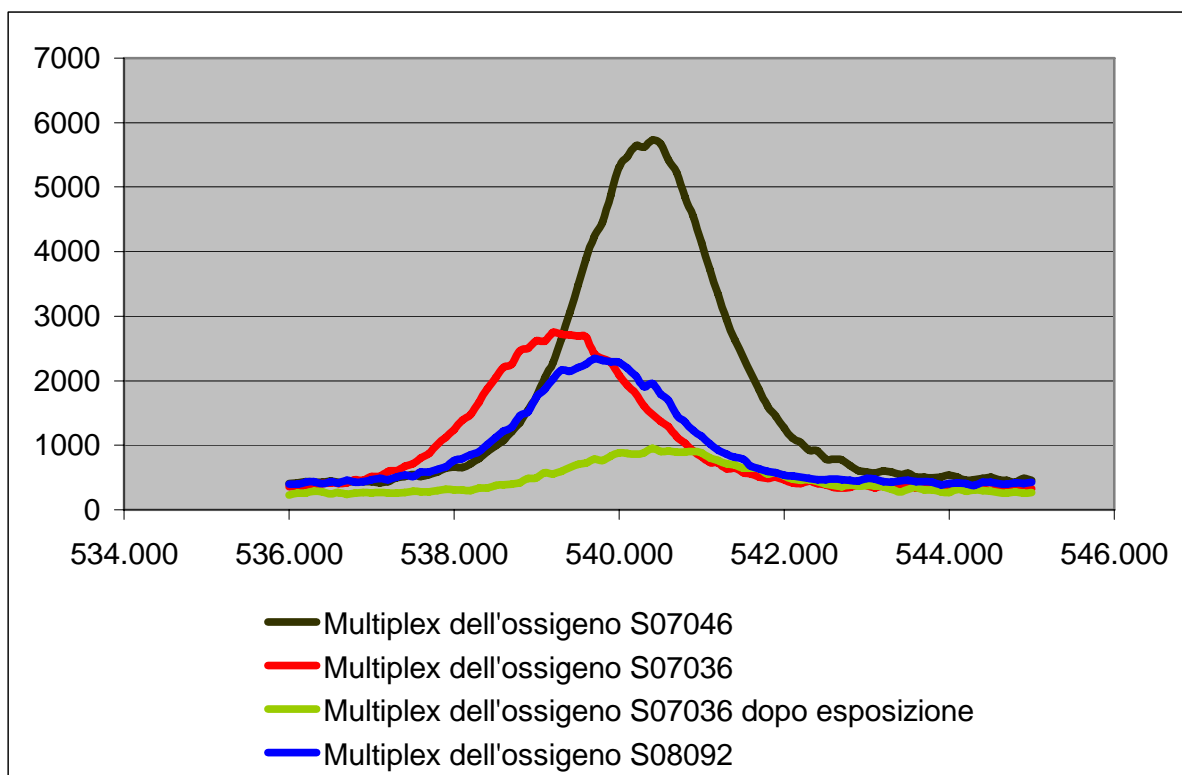


Figura 10.7 Spettri Multiplex, acquisiti a 20°, relativi all'ossigeno.

Queste due ultime immagini (10.6 e 10.7), relative agli spettri Multiplex del silicio e dell'ossigeno, si riferiscono proprio agli atomi che formano lo strato idrofilico depositato sulla superficie dei film di ETFE.

Osservando la figura 10.6 si nota come negli spettri Multiplex del silicio, l'intensità del picco relativo al campione S07046 sia estremamente pronunciata, se confrontata con quella dei picchi del campione S08092 e di quello S07036 sia esposto che non; questa è la prova che lo strato di SiOx depositato sul film S07046 sia più spesso. Altra conferma a questa ipotesi arriva confrontando le intensità dei picchi visibili in figura 10.7 relative agli spettri Multiplex dell'ossigeno, di nuovo il picco più intenso è quello relativo al campione S07046.

Altra interessante osservazione si può fare confrontando le intensità dei picchi di silicio ed ossigeno relative agli spettri Multiplex del campione S07036 prima e dopo esposizione in camera di gocciolamento.

Si nota, infatti, come dopo due mesi di continua condensa il film sembra perdere lo strato depositato. Infatti calano drasticamente sia le intensità dei picchi relativi all'ossigeno che al silicio.

Con l'andare del tempo sembrerebbe che la condensa porti via lo strato di silice. Al momento sono in corso degli studi proprio per capire se il film acquoso lavi via il ricoprimento oppure se si inneschino delle reazioni tali per cui il deposito di silice venga ad essere inglobato nel bulk

del polimero. La cosa certa è, comunque, che dopo due mesi di esposizione alla condensa lo strato di silice depositato non è più presente sulla superficie dei film in ETFE.

In figura 10.8 e 10.9 sono presentati gli spettri Multiplex relativi al silicio per le analisi acquisite ad angoli maggiori ovvero a 70° e 40° . Si ricordi che un maggior angolo di incidenza del fascio elettronico corrisponde una maggior profondità di campionatura, per cui i risultati ottenuti da analisi acquisite ad angoli maggiori sono relativi a strati atomici più interni. Questo permette di avere un'idea sullo spessore dello strato di silice depositato.

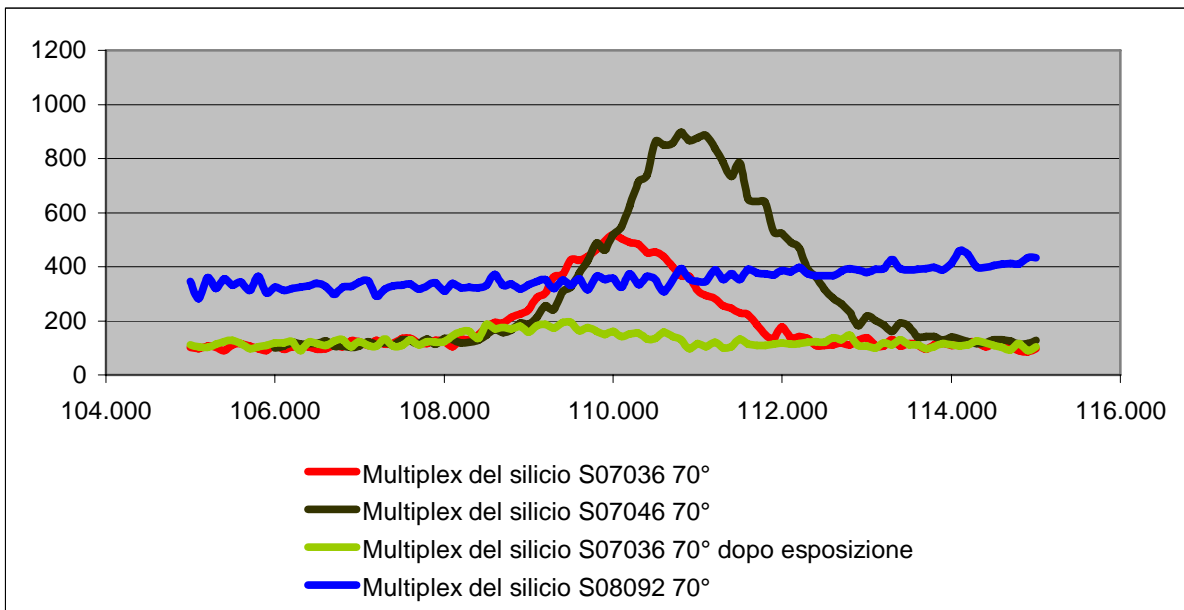


Figura 10.8 Spettri Multiplex, acquisiti a 70° , relativi al silicio.

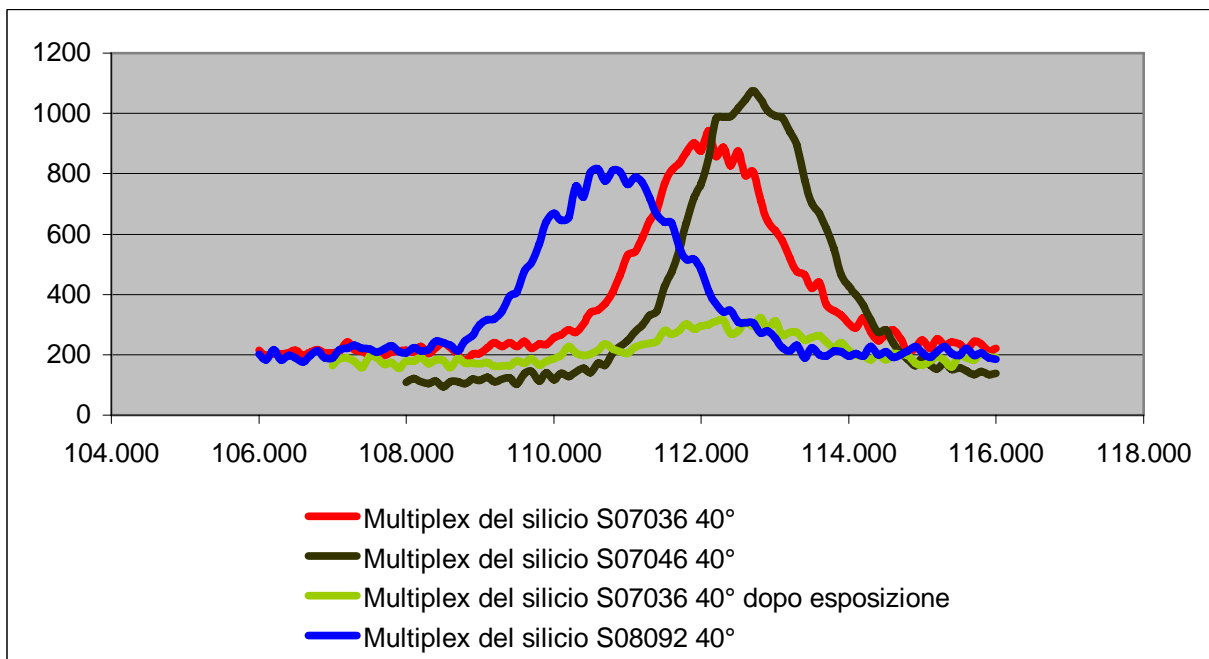


Figura 10.9 Spettri Multiplex, acquisiti a 40° , relativi al silicio.

Come si può notare più aumenta la profondità di campionamento, più diminuisce l'intensità del picco del silicio. Questo perché, più si scende in profondità più ci si avvicina al polimero vero e proprio, ovvero si supera lo strato di silice depositato al plasma. Il campione S08092 è un chiaro esempio di quanto appena affermato, in questo film lo spessore di SiO_x depositato è molto basso, tanto che l'acquisizione dello spettro XPS a 70° ha pressoché confermato l'assenza di silicio. Al contrario per il campione S07046 si osserva un picco ben pronunciato, riconducibile al silicio anche nell'analisi effettuata a maggiori profondità di campionamento.

Per quanto riguarda il film S070436, la presenza di silicio (e quindi dello strato depositato al plasma) resta buona anche effettuando l'analisi a 70°; l'esposizione prolungata in camera di gocciolamento, ha però causato una chiara perdita della ricopertura ottenuta al plasma. Infatti nel multiplex acquisito sia a 40° che a 70° è evidente la scarsa presenza del silicio.

La tabella 10.2 mostra i quantitativi di presenza dei diversi atomi (carbonio, fluoro, ossigeno e silicio) presenti sulla superficie dei tre campioni, acquisiti per tre diversi angoli di campionatura (20°, 40° e 70°).

Grazie a questi dati di nuovo si conferma la maggior presenza sia di silicio che di ossigeno sulla superficie del campione S07046 (per questo campione il silicio è presente per circa il 22%, mentre nei campioni S08092 e S07036 solo per circa il 10%), per cui qui lo strato di SiO_x avrà spessore maggiore; inoltre appare evidente il forte calo sia di silicio che di ossigeno nel campione sottoposto a prova di gocciolamento per tempi prolungati (si passa da circa il 10% di silicio sulla superficie del campione non esposto a circa il 2% di quello esposto). Inoltre, sempre mediante analisi XPS, è stato possibile valutare lo spessore di silice per il campione S07046 attorno ai 7-10 nm.

| Campione | Angolo (°) | Carbonio (%) | Fluoro (%) | Ossigeno (%) | Silicio (%) |
|-------------------------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|----------------|
| S08092 | 20 | 61.24 | 4.89 | 24.84 | 9.01 |
| | 40 | 53.20 | 6.08 | 30.22 | 10.48 |
| | 70 | 44.19 | 11.06 | 33.81 | 10.92 |
| S07046 | 20 | 11.72 | 3.66 | 61.81 | 22.81 |
| | 40 | 14.29 | 5.10 | 59.49 | 21.12 |
| | 70 | 9.03 | 5.13 | 61.49 | 24.35 |
| S07036 | 20 | 34.26 | 19.72 | 35.71 | 10.31 |
| | 40 | 38.07 | 18.81 | 34.15 | 8.97 |
| | 70 | 29.43 | 25.03 | 35.75 | 9.79 |
| S07036 dopo esposizione | 20 | 41.12 | 44.02 | 12.14 | 2.72 |
| | 40 | 48.68 | 37.17 | 11.92 | 2.23 |
| | 70 | 47.05 | 41.15 | 9.66 | 2.14 |

Tabella 10.2 Analisi quantitativa degli atomi che compongono la superficie trattata dei film in ETFE.

10.4 Microscopia a Forza Atomica (AFM)

La microscopia a forza atomica permette di ottenere immagini in tre dimensioni della superficie dei campioni indagati, pertanto è possibile risalire alla morfologia superficiale degli stessi.

Nel caso specifico è stato possibile riconoscere come il trattamento al plasma vada a rendere molto più rugosa la superficie dei film in ETFE; anche questo fattore potrebbe essere legato alle variazioni di idrofilicità del materiale trattato. [6] [9] [11]

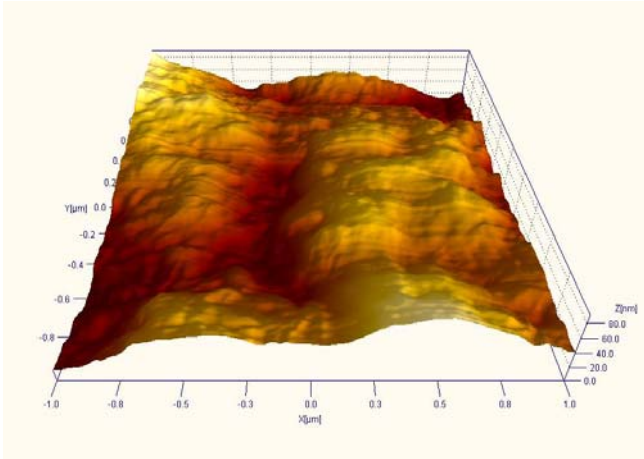


Figura 10.10 Immagine AFM della superficie di un film in ETFE tal quale.

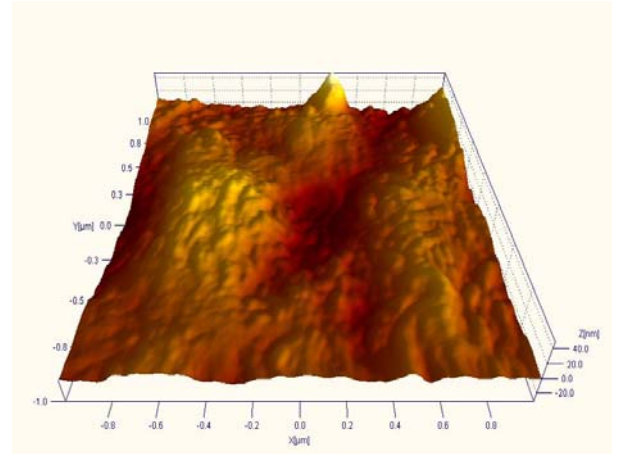


Figura 10.11 Immagine AFM della superficie del film in ETFE S07046 trattato al plasma.

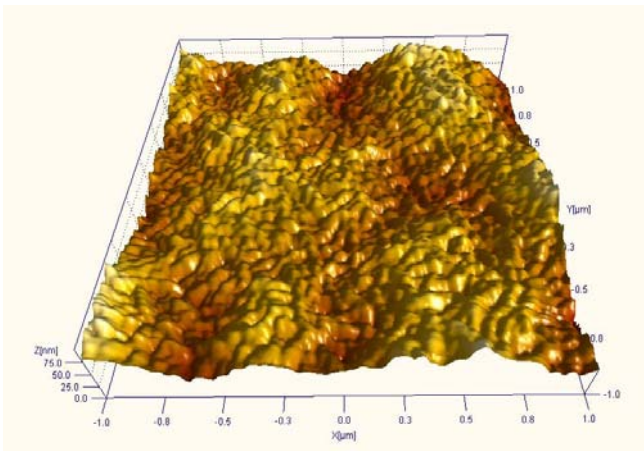


Figura 10.12 Immagine AFM della superficie del film in ETFE S07036 trattato al plasma.

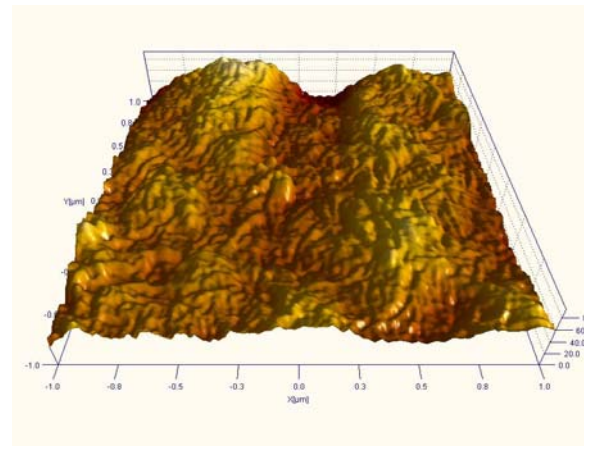


Figura 10.13 Immagine AFM della superficie del film in ETFE S07036 trattato al plasma e sottoposto a prova di gocciolamento per circa due mesi.

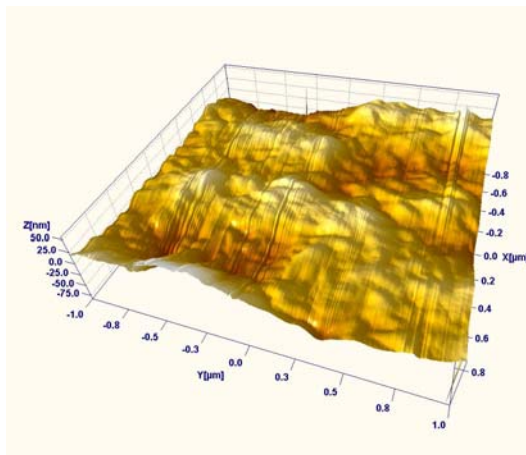


Figura 10.14 Immagine AFM della superficie del film in ETFE S08092 trattato al plasma.

In questa ultima figura si vede chiaramente come uno spessore basso del ricoprimento al plasma non vada ad alterare le caratteristiche della superficie del film che resta, per il campione, S08092 abbastanza liscia e paragonabile a quella del film in ETFE tal quale.

Le immagini 3D riportate (dalla 10.10 alla 10.14) sono relative ad una larghezza di $2\mu\text{m}$; di seguito, per gli stessi campioni, sono riportate immagini, sempre 3D degli stessi campioni, che fanno riferimento a porzioni di campione di $5\mu\text{m}$. In tal modo è possibile valutare la rugosità dei film considerando una porzione più ampia di superficie.

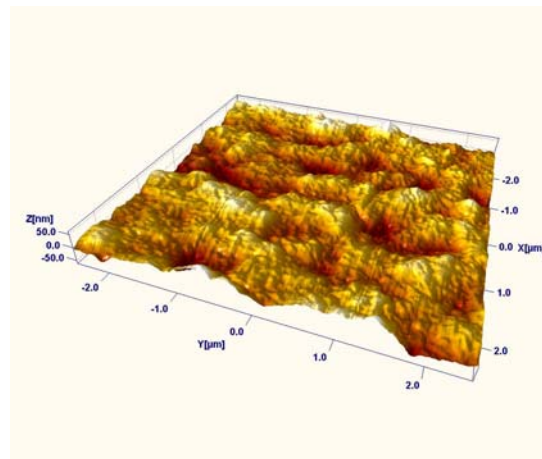


Figura 10.15 Immagine AFM della superficie del film in ETFE S08092 trattato al plasma.

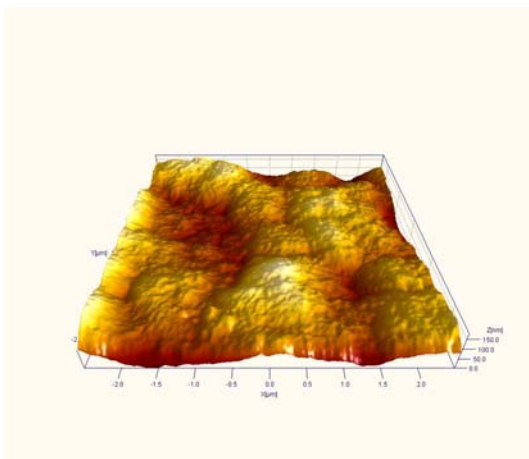


Figura 10.16 Immagine AFM della superficie di un film in ETFE tal quale.

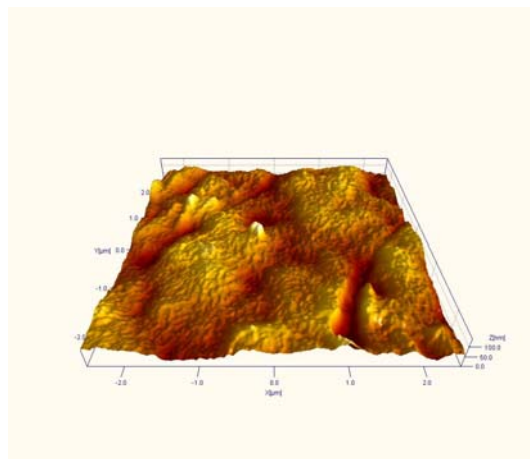


Figura 10.17 Immagine AFM della superficie del film in ETFE S07046 trattato al plasma.

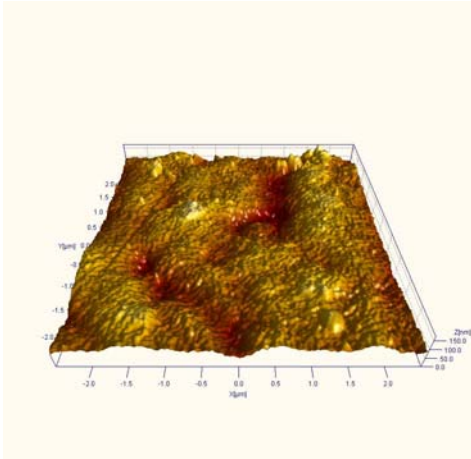


Figura 10.18 Immagine AFM della superficie del film in ETFE S07036 trattato al plasma.

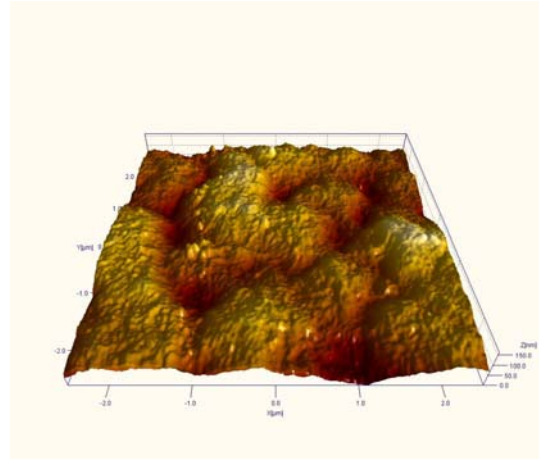


Figura 10.19 Immagine AFM della superficie del film in ETFE S07036 trattato al plasma e sottoposto a prova di gocciolamento per circa due mesi.

Bibliografia

- [1] E. David, A. Lazar, A. Armeanu, *Surface modification of polytetrafluoroethylene for adhesive bonding*, Journal of Materials Processing Technology 157-158 (2004) 284-289
- [2] K. Wook, T. J. McCarthy, *Chemistry of surface-hydroxylated poly(chlorotrifluoroethylene)*, Macromolecules 21 (1988) 2318-2330
- [3] M. L. Steen, A. C. Jordan, E. R. Fisher; *Hydrophilic modification of polymeric membranes by low temperature H₂O plasma treatment*; Journal of Membranes Science 204 (2002) 341-357
- [4] M. Machida, K. Norimoto, T. Watanabe, K. Hashimoto, A. Fujishima; *The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst*; Journal of Materials Science 34 (1999) 2569-2574
- [5] U. König, M. Nitschke, M. Pilz, F. Simon, C. Arnhold, C. Werner; *Stability and ageing of plasma treated poly(tetrafluoroethylene) surfaces*; Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 25 (2002) 313-324
- [6] C. Rehwinkel, V. Rossbach, P. Fischer, J. Loos, *Surface activation of non-porous perfluorinated polymers by deposition of silica*, Polymer 39 (1998) 4449-4452
- [7] E. R. Nelson, T. J. Kilduff, A. A. Benderly, *Bonding of Teflon*, Industrial and Engineering Chemistry 50 (1958) 329-330
- [8] S. Radice, N. Del Fanti, G. Zerbi, *Phase transition in ethylene-tetrafluoroethylene (ETFE) alternatine copolymer. A spectroscopic study*, Polymer 38 (1997) 2753-2758
- [9] G. S. Tzeng, H. J. Chen, Y. Y. Wang, C. C. Wan, *The effects of roughening on teflon surfaces*, Surface and Coatings Technology 89 (1997) 108-113
- [10] N. Inagaki, *Surface modification of ethylene-co-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE) by plasma*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 208 (2003) 277-280
- [11] S.R. Coulson, I. Woodward, J.P.S. Badyal, S.A. Brewer, C. Willis, *Super-repellent composite fluoropolymer surface*, Journal of Physics Chemistry B 104 (2000) 8836-8840

Effetti della Nanostruttura e della Composizione sulle Proprietà di Superficie dei Solidi

Introduzione

L'energia di superficie dei solidi e l'effetto della loro interazione con i liquidi, giocano un ruolo importante in svariate applicazioni quali la stampabilità, l'adesività e la ricopertura dei polimeri dove è ricercato un alto grado di bagnabilità. In altre applicazioni quali la repellenza a ghiaccio o acqua (superfici *self-cleaning*) è la non bagnabilità ad essere ricercata.

La prima descrizione termodinamica delle energie in gioco quando un liquido si deposita su di una superficie solida venne fatta da Young nel 1805. ^[1] L'equazione omonima correla la tensione superficiale del liquido bagnante, la superficie solida ed il gas (aria) con l'angolo di contatto formato dal liquido con il substrato solido.

Adamson definì la bagnabilità come un fenomeno dove l'angolo di contatto tra la goccia di liquido e la superficie solida tende a zero, viceversa per una superficie non-bagnabile la goccia di liquido assume angoli di contatto maggiori di 90° . ^[2] Generalmente quando l'angolo di contatto è inferiore a 90° la superficie è detta *idrofilica* mentre quando l'angolo di contatto è maggiore di 90° è detta *idrofobica*. Una superficie caratterizzata da un angolo di contatto maggiore di 150° è tipicamente classificata come *ultra-idrofobica* o *superficie repellente*. Ovviamente ciò vale considerando come liquido bagnante l'acqua.

Wenzel ^[3] ^[4], inoltre, riconobbe l'importanza della rugosità superficiale e propose una modifica all'equazione di Young che includesse un fattore di rugosità.

Sia Young che Wenzel considerarono superfici chimicamente omogenee. Cassie e Baxter ^[5] ^[6] estesero la discussione a superfici non-omogenee. L'equazione di Cassie lega l'angolo di

contatto θ' calcolato per una superficie chimicamente eterogenea composta da due frazioni distinte f_1 e f_2 , dove θ_1 e θ_2 sono gli angoli misurati sulle due frazioni di superficie:

$$\cos \theta' = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (1)$$

$$f_1 + f_2 = 1 \quad (2)$$

Cassie e Baxter estesero ulteriormente il modello a superfici porose. In questo caso f_1 è la frazione di interfaccia solido-liquido e f_2 la rispettiva frazione di interfaccia aria-liquido.

Si può ritenere che per l'interfaccia aria-liquido θ_2 sia 180° , quindi sostituendo nella (1) si ottiene una nuova espressione valida per le superfici porose, dove θ' è l'angolo di contatto per superfici di tal specie, f è la frazione solida della superficie porosa e θ è l'angolo di contatto per la stessa superficie ma liscia:

$$\cos \theta' = f \cos \theta + f - 1 \quad (3)$$

In modo analogo gli stessi Cassie e Baxter ampliarono il modello adatto per superfici porose anche a quelle rugose idrofobiche. In queste ultime la repellenza impedisce al liquido di penetrare nelle depressioni morfologiche. Solamente per angoli di contatto minori di 90° la penetrazione del liquido nei pori avverrà spontaneamente [7]. In accordo con gli studi di Youngblood e McCarthy [8] è necessaria una pressione maggiore di tre metri d'acqua per forzare il liquido ad entrare nei pori di dimensione micrometrica. C'è da tener presente che i parametri critici che controllano l'angolo di contatto sono l'altezza delle creste e la loro distanza reciproca e non la profondità delle depressioni che caratterizzano la superficie rugosa. Utilizzando l'equazione (3) si può derivare un'ulteriore espressione dove θ' è l'angolo di contatto per superfici rugose, f_c è la frazione di area di contatto tra il liquido e la superficie idrofobica rugosa (in accordo con la descrizione di Cassie) e θ è l'angolo di contatto per la stessa superficie liscia. [9]

$$f = f_c = \frac{\cos \theta' + 1}{\cos \theta + 1} \quad (4)$$

Mentre l'equazione di Cassie si applica a superfici composte da domini distinti e ben separati, un successivo lavoro di Israelachvili e Gee [10] si riferisce a superfici eterogenee caratterizzate da domini di scala atomica o molecolare. Basandosi sulle teorie delle forze intermolecolari e di superficie, essi derivarono la seguente relazione:

$$(1 + \cos \theta')^2 = f_1(1 + \cos \theta_1)^2 + f_2(1 + \cos \theta_2)^2 \quad (5)$$

Le superfici nanostrutturate caratterizzate da rugosità nano, richiedono un'attenzione speciale. Partendo dall'equazione di Israelachvili (5) e seguendo la stessa linea di ragionamento, si arriva ad una nuova espressione dove θ' è l'angolo di contatto per superfici nano-rugose, f_R è la frazione di contatto tra liquido e la superficie idrofobica nano-rugosa e θ è l'angolo di contatto per la superficie solida liscia di riferimento.

$$f = f_R = \left(\frac{\cos \theta' + 1}{\cos \theta + 1} \right)^2 \quad (6)$$

Un paragone tra f_c e f_R per una superficie liscia con angolo di contatto di 120° è mostrato in figura 11.1.

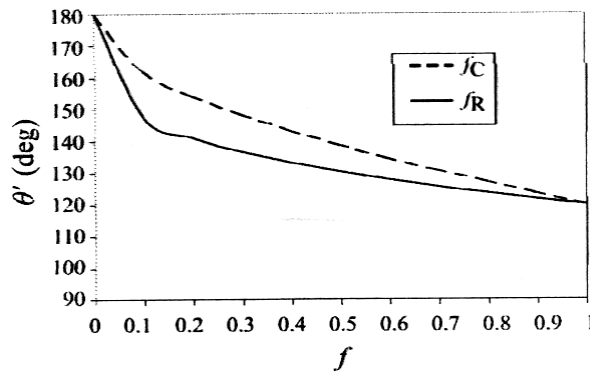


Figura 11.1 Confronto tra la frazione di contatto f_c (Cassie) ed f_R , per una superficie liscia con angolo di contatto di 120° .

Dal grafico appare chiaro che per superfici idrofobiche è richiesto un alto grado di rugosità per ottenere un aumento di bagnabilità. Per esempio passando da un angolo di 120° ad uno di 150° , $f_c=0.27$ mentre $f_R=0.07$ per cui la goccia di liquido è a contatto con il liquido con la superficie solo per il 7%.

Nishino ^[11] dimostrò che gli angoli di contatto con acqua più elevati si possono ottenere quando la superficie solida è caratterizzata da gruppi $-CF_3$ regolarmente allineati ed altamente impaccati.

Da ciò si può concludere che l'ultra idrofobicità è ottenibile dalla giusta combinazione di chimica e rugosità superficiali. Inoltre va precisato che l'angolo di contatto non è il solo parametro per definire la bagnabilità di una superficie solida.

L'adesione di una goccia d'acqua ad una superficie può essere caratterizzata dall'angolo di inclinazione (o di *tilting*) critico ossia l'angolo rispetto al quale una goccia, di un certo peso, inizia a scorrere verso il basso in un piano inclinato.

Murase ^[12] ^[13] dimostrò che alti angoli di contatto non sempre si correlano a bassi angoli di inclinazione critici. Egli, infatti, dimostrò che un fluoro polimero con un angolo di contatto

attorno ai 117° era caratterizzato da un angolo di inclinazione critico maggiore di quello di un polidimetilsilossano con angolo di contatto di 96° .

Da un punto di vista della “self-cleaning” non è importante quanto elevato sia l’angolo di contatto ma piuttosto è fondamentale quanto la goccia d’acqua scivoli via rapidamente dalla superficie. Per cui una definizione più completa di superficie ultra-idrofobica potrebbe comprendere sia la misura di elevati angoli di contatto (il più vicini possibile a 180°) che di bassi angoli di inclinazione critici (il più vicini possibile a 0°).

11.1 Modellazione: “Surface Modeling”

Sono stati proposti vari modelli per correlare angoli di contatto, angoli di scorrimento ed energie di interazione tra un liquido ed una superficie liscia e/o rugosa.

11.1.1 Superfici Lisce

Il raggio R di una goccia di liquido su di una superficie liscia, può essere calcolato conoscendo la densità del liquido ρ , dalla massa m e dall’angolo di contatto del liquido con il solido θ .

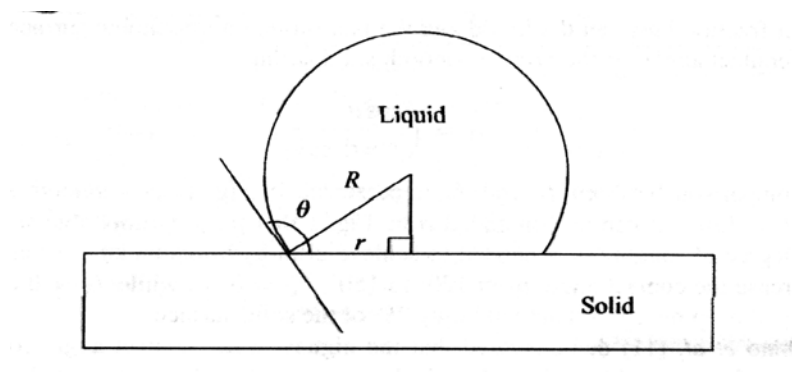


Figura 11.2 Rappresentazione schematica di una goccia d’acqua su di una superficie liscia.

Assumendo che la goccia sia perfettamente sferica, allora il raggio della stessa (R) si può calcolare tramite l’equazione:

$$R = \left(\frac{3m}{\rho\pi(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Il raggio r dell’area di contatto tra goccia e solido è data da:

$$r = R \sin\theta \quad (8)$$

Quando il piano in cui poggia la goccia viene inclinato, si assume che l'area di contatto resti circolare con raggio r anche se la goccia viene deformata dall'inclinazione del piano. E' possibile assumere ciò qualora si possano trascurare il momento e le forze di interazione delle forze agenti sulla goccia, ciò è schematizzato in figura 11.3.

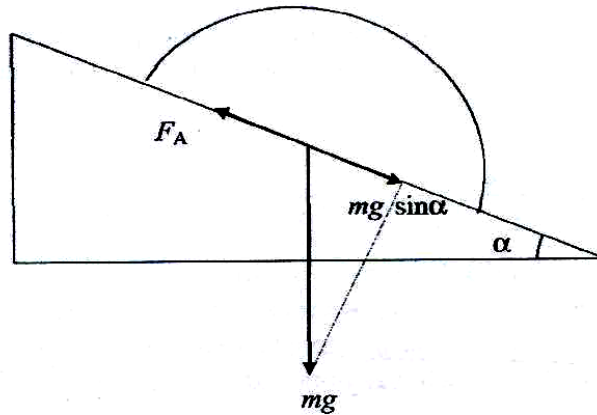


Figura 11.3 Rappresentazione schematica di una goccia d'acqua su di una superficie solida inclinata.

Le forze agenti sulla goccia sono quella gravitazionale ($mg \sin\alpha$) e quella adesiva che si oppone al movimento (F_A). In condizione di equilibrio vale:

$$F_A = mg \sin\alpha \quad (9)$$

11.1.1.1 Modello A

Potendo assumere l'adesione della goccia di liquido col solido come risultato di forze agenti al perimetro di contatto tra la goccia stessa ed il solido (come nell'equazione di Young) allora:

$$F_A = K_A 2\pi r \quad (10)$$

Dove K_A è una costante con unità di tensione superficiale (N/m) ed energia (J/m²) ed è una misura dell'energia di adesione tra le due fasi. Combinando le equazioni (9) e (10) si ottiene l'espressione di Von Buzagh e Wolfram ^[14]:

$$\sin \alpha = \frac{K_A 2\pi}{mg} \quad (11)$$

Molti autori hanno utilizzato questa equazione come punto di partenza per i loro modelli. ^[12]

^[13] ^[15] ^[16] Sostituendo r nell'equazione (11) dalla (7) e (8) si ottiene:

$$\sin \alpha = \frac{K_A 2\pi}{g} \left(\frac{3}{\rho\pi(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)} \right)^{1/3} \sin\theta m^{-2/3} \quad (12)$$

Per un dato liquido ed una data superficie solida (quindi con ρ e θ costanti) allora l'angolo di inclinazione α dipende dalla massa della goccia alla $-2/3$.

K_A rappresenta l'energia di interazione (costante per una data chimica di superficie) e si ricava dalla (13). Tale equazione è stata ottenuta da Miwa. [16]

$$K_A = \left(\frac{\rho(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)}{3} \right)^{1/3} \frac{g}{2} \left(\frac{m}{\pi} \right)^{2/3} \frac{\sin\alpha}{\sin\theta} \quad (13)$$

11.1.1.2 Modello B

Questo modello parte da assunzioni simili a quelle del Modello A ovvero che l'energia di interazione è una conseguenza di forze periferiche e tensioni superficiali. Il lavoro termodinamico di adesione W_A richiesto per separare un liquido da una fase solida, è dato dall'equazione di Young-Dupre [17] in termini di γ_{LV} , tensione superficiale del liquido e di angolo di contatto θ .

$$W_A - \pi_e = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta) \quad (14)$$

Dove π_e è la pressione di diffusione (spreading pressure). π_e diventa un termine significativo quando θ tende a 0° . Quindi, per superfici idrofobiche π_e può essere trascurato, l'equazione di Young-Dupre diventa:

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta) \quad (15)$$

Furmidge [18] derivò un'ulteriore espressione basandosi sull'equazione (15) dove θ_A e θ_R sono gli angoli di contatto rispettivamente in avanzamento e regressione e w è la larghezza dell'area di contatto della goccia misurata perpendicolarmente alla direzione di movimento.

$$mg \sin\alpha = w \gamma_{LV} (\cos\theta_R - \cos\theta_A) \quad (16)$$

Questa equazione è molto popolare e molti altri autori hanno utilizzato modelli simili per calcolare le energie di interazione di gocce liquide su superfici solide inclinate. [19] [20] [21] [22] [23]

[24] Assumendo che la goccia resti comunque di forma circolare allora $w = 2r$ e si ottiene:

$$\sin \alpha = \frac{2r}{mg} \gamma_{LV} (\cos \theta_R - \cos \theta_A) \quad (17)$$

Sostituendo r nell'espressione sopra e utilizzando la (7) e la (8) si ottiene:

$$\sin \alpha = \frac{2\gamma_{LV} (\cos \theta_R - \cos \theta_A)}{g} \left[\frac{3}{\rho\pi(2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta)} \right]^{1/3} \sin \theta m^{-2/3} \quad (18)$$

Anche in questo caso, per un dato liquido ed una data superficie solida (cioè a γ_{LV} , θ , θ_A e θ_R costanti), $\sin \alpha$ dipende dalla massa della goccia alla $-2/3$.

La differenza principale tra questo modello e quello precedente è che $\sin \alpha$ può essere calcolato direttamente da parametri misurati ovvero γ_{LV} , θ , θ_A e θ_R senza bisogno di calcolare K_A , richiesta invece dal Modello A.

11.1.1.3 Modello C

Entrambi i Modelli A e B si basano sull'assunzione che l'adesione tra la goccia di liquido e la superficie solida sia il risultato di forze che si innescano alla periferia dell'area di contatto tra la goccia stessa ed il solido.

Un altro approccio considera il fenomeno di adesione tra goccia e superficie come risultato di forze intermolecolari che si innescano nell'area di contatto tra le due fasi e non solo nella periferia. Di conseguenza il Modello C ipotizza che la forza di adesione sia proporzionale all'area di contatto tra goccia e solido secondo:

$$F_A = K_C \pi r^2 \quad (19)$$

dove K_C è una costante con unità di misura di una forza su superficie ($\text{Nm}^2 = \text{Pa}$) ed è misura della forza di adesione tra liquido e solido. Combinando le equazioni (9) e (19) si ottiene:

$$\sin \alpha = \frac{K_C \pi r^2}{mg} \quad (20)$$

Sostituendo r nell'equazione (20) utilizzando la (7) e la (8) si ottiene:

$$\sin \alpha = \frac{K_C \pi}{g} \left(\frac{3}{\rho\pi(2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta)} \right)^{2/3} \sin^2 \theta m^{-1/3} \quad (21)$$

da cui, per un dato liquido ed una data superficie solida (cioè a ρ e θ costanti), $\sin\alpha$ dipende dalla massa della goccia alla $-1/3$. [21] [22] [23]

K_C è la forza di adesione interfacciale (costante per una data chimica di superficie) e si calcola con:

$$K_C = \left(\frac{\rho(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}{3} \right)^{2/3} g \left(\frac{m}{\pi} \right)^{1/3} \frac{\sin \alpha}{\sin^2 \theta} \quad (22)$$

11.1.2 Superfici Rugose [21] [22] [23] [24]

Assumendo di avere una superficie rugosa ideale (come quella schematizzata in figura 11.4), l'angolo di contatto tra la suddetta superficie ed un liquido depositato cambia da θ (misurato se la superficie fosse liscia) a θ' .

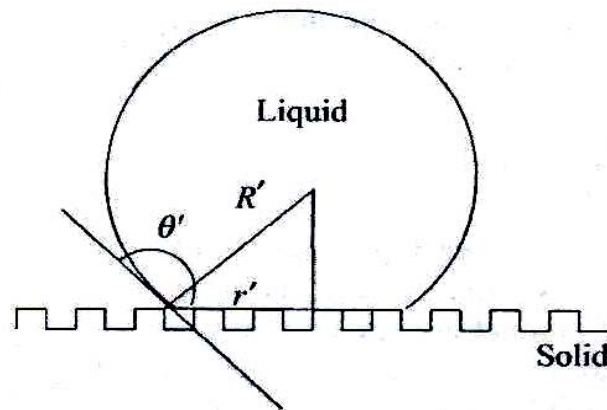


Figura 11.4 Rappresentazione schematica di una goccia d'acqua su di una superficie piana rugosa.

In modo analogo si calcoleranno r' ed R' . Le equazioni (6) e (7) diventeranno rispettivamente:

$$R' = \left(\frac{3m}{\rho\pi(2 - 3 \cos \theta' + \cos^3 \theta')} \right)^{1/3} \quad (23)$$

$$r' = R' \sin \alpha' \quad (24)$$

Anche per superfici rugose f sarà la frazione di contatto interfacciale tra il liquido ed il solido, il perimetro di contatto interfacciale sarà $2\pi r'f$ e l'area di contatto interfacciale effettiva sarà $\pi r'^2 f$.

11.1.2.1 Modello A'

K_A è costante ed è l'energia di interazione tra liquido e superficie solida che dipende dalla chimica di superficie del solido stesso. Però la presenza di rugosità può cambiare proprio le caratteristiche chimiche di superficie variando la configurazione molecolare. Così K_A , tipica di una superficie liscia, diventa K_A' per la medesima superficie però rugosa e per lo stesso motivo F_A diventerà F_A' ; per cui:

$$F_A' = K_A' 2\pi r' f \quad (25)$$

$$\sin \alpha' = \frac{K_A' \pi r' f}{mg} \quad (26)$$

Sostituendo r' nella (26) e considerando la (23) e la (24) si ottiene:

$$\sin \alpha' = \frac{K_A' 2\pi f}{g} \left(\frac{3}{\rho\pi(2 - 3\cos\theta' + \cos^3\theta')} \right)^{1/3} \sin^2\theta' m^{-2/3} \quad (27)$$

da cui:

$$K_A' = \left(\frac{\rho(2 - 3\cos\theta' + \cos^3\theta')}{3} \right)^{1/3} \frac{g}{2f} \left(\frac{m}{\pi} \right)^{2/3} \frac{\sin\alpha'}{\sin^2\theta'} \quad (28)$$

Sostituendo f nella (28) con f_C come nell'equazione (4), K_{AC}' , la costante energetica di interazione, usando la frazione di contatto di Cassie si deriva che:

$$K_{AC}' = \left(\frac{\rho(2 - 3\cos\theta' + \cos^3\theta')}{3} \right)^{1/3} \frac{g}{2} \left(\frac{\cos\theta + 1}{\cos\theta' + 1} \right) \left(\frac{m}{\pi} \right)^{2/3} \frac{\sin\alpha'}{\sin^2\theta'} \quad (29)$$

Allo stesso modo sostituendo f nella (28) con f_R come nell'equazione (6), K_{AR}' , la costante energetica di interazione, usando la frazione di contatto modificata di Israelachvili, si ottiene:

$$K_{AR}' = \left(\frac{\rho(2 - 3\cos\theta' + \cos^3\theta')}{3} \right)^{1/3} \frac{g}{2} \left(\frac{\cos\theta + 1}{\cos\theta' + 1} \right) \left(\frac{m}{\pi} \right)^{2/3} \frac{\sin\alpha'}{\sin^2\theta'} \quad (30)$$

11.1.2.2 Modello B'

Per superfici rugose vale:

$$F_A' = wf \gamma_{LV} (\cos\theta_R' - \cos\theta_A') \quad (31)$$

$$\sin \alpha' = \frac{2r' f}{mg} \gamma_{LV} (\cos \theta_R' - \cos \theta_A') \quad (32)$$

Sostituendo r' nell'equazione (32) dalla (23) e (24) si ottiene:

$$\sin \alpha' = \frac{2f\gamma_{LV}}{g} \left(\frac{3}{\rho\pi(2 - 3\cos\theta' + \cos^3\theta')} \right)^{1/3} (\cos \theta_R' - \cos \theta_A') \sin \theta' m^{-2/3} \quad (33)$$

Anche in questo caso, f nell'equazione (33) può essere sostituita da f_C come nell'equazione (4) o con f_R come nella (6) e ciò in dipendenza della scala di rugosità della superficie solida.

11.1.2.3 Modello C'

Per una superficie rugosa:

$$F_A' = K_C' \pi r'^2 f \quad (34)$$

$$\sin \alpha' = \frac{K_C' f \pi r'^2}{mg} \quad (35)$$

Sostituendo r' nella (35) e considerando la (23) e la (24) si ottiene:

$$\sin \alpha' = \frac{K_C' \pi f}{g} \left(\frac{3}{\rho\pi(2 - 3\cos\theta' + \cos^3\theta')} \right)^{2/3} \sin^2 \theta' m^{-1/3} \quad (36)$$

Ovvero:

$$K_C' = \left(\frac{\rho(2 - 3\cos\theta' + \cos^3\theta')}{3} \right)^{2/3} \frac{g}{f} \left(\frac{m}{\pi} \right)^{1/3} \frac{\sin \alpha'}{\sin^2 \theta'} \quad (37)$$

Sostituendo f nella (37) usando f_C della (4), K'_{CC} è la forza costante di adesione e usando la frazione di contatto secondo Cassie si ottiene:

$$K_{CC}' = \left(\frac{\rho(2 - 3 \cos \theta' + \cos^3 \theta')}{3} \right)^{2/3} g \left(\frac{\cos \theta + 1}{\cos \theta' + 1} \right) \left(\frac{m}{\pi} \right)^{1/3} \frac{\sin \alpha'}{\sin^2 \theta'} \quad (38)$$

In modo analogo sostituendo f con f_R dell'equazione (6), K'_{CR} è la forza costante di adesione ed usando l'equazione modificata di Israelachvili per la frazione di contatto in superfici rugose si ha:

$$K_{CR}' = \left(\frac{\rho(2 - 3 \cos \theta' + \cos^3 \theta')}{3} \right)^{21/3} g \left(\frac{\cos \theta + 1}{\cos \theta' + 1} \right)^2 \left(\frac{m}{\pi} \right)^{1/3} \frac{\sin \alpha'}{\sin^2 \theta'} \quad (39)$$

11.2 Parte Sperimentale

Nel caso specifico dei film polimerici nanocompositi ottenuti durante il lavoro di ricerca di questo dottorato, si ha a che fare con film di superficie liscia (cosa comprovata dalle immagini al SEM). Le misure di angolo di contatto sono state effettuate poggiando il film polimerico su una superficie orizzontale e depositando sul campione teso due liquidi prova (uno polare, acqua; uno apolare, diiodio metano) e calcolando la tensione superficiale della superficie con il metodo di Owens-Wendt.

Il modello scelto per calcolare l'angolo critico di inclinazione per far muovere la goccia d'acqua dalla superficie è quello descritto come "Modello A", ossia per superfici non porose.

Angolo critico di inclinazione α , è stato calcolato mediante la (12), tramite la funzione arcoseno:

$$\sin \alpha = \frac{K_A 2\pi}{g} \left(\frac{3}{\rho\pi(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)} \right)^{1/3} \sin \theta m^{-2/3}$$

K_A , ovvero l'energia di interazione tra la goccia d'acqua e la superficie del film polimerico è stata considerata l'energia superficiale calcolata per un determinato film tramite il metodo di Owens-Wendt, in mN/m.

g è l'accelerazione di gravità, 9.81 m/sec².

ρ è la densità dell'acqua, 1 Kg/dm³.

θ è l'angolo supplementare di quello misurato tramite l'analisi SCA, 180- σ . (σ angolo di contatto misurato).

m massa di liquido depositata sulla superficie. Il volume costante di acqua depositata mediante siringa sul film polimerico è di 2 µl; per cui conoscendo la densità del liquido si ottiene una massa di $2 \cdot 10^{-4}$ Kg.

Nella tabella 11.1 sono riassunti i dati relativi alle prove effettuate su vari film polimerici a base EVA 5%.

σ , è l'angolo di contatto misurato depositando acqua sulla superficie dei film (in gradi).

$180 - \sigma = \theta$, è l'angolo di contatto supplementare a quello misurato, utilizzato nel modello (in gradi).

TS-TP, è la tensione superficiale relativa alla parte polare, ovvero all'acqua (in N/m).

TS, è la tensione superficiale totale (in N/m) ed è la nostra **K_A**.

sin α, è il seno dell'angolo critico di inclinazione (in gradi).

α , è l'angolo critico di inclinazione (in gradi).

Inoltre vengono anche riportati gli angoli critici di inclinazione (α_{Reale}), per i vari campioni, calcolati per via diretta grazie ad un piano inclinato, fornito di goniometro, nel quale sono stati depositi i film polimerici. Sulla loro superficie è stata poi depositata una goccia d'acqua ed il piano è stato fatto inclinare finchè la goccia iniziava a scendere.

Questo dato è molto importante in quanto fornisce una prova diretta della veridicità del modello.

| Campione | σ | θ | TS-TP | TS | sinα | α | α_{Reale} |
|---------------------------|----------|----------|--------------|-----------|-------------|----------|------------------|
| EVA | 93.11 | 86.89 | 0.00051 | 0.03405 | 0.7342 | 47.24 | 43.3 -8.3% |
| EVA Dellite72T 1.5% | 91.27 | 88.73 | 0.00328 | 0.02685 | 0.7175 | 45.85 | 41.6 -9.2% |
| EVA Cloisite30B | 91.65 | 88.35 | 0.00138 | 0.03474 | 0.7186 | 45.94 | 40.1 -12.7% |
| EVA Bentone108 1.5% | 93.50 | 86.50 | 0.00105 | 0.03412 | 0.7195 | 46.01 | 40.7 -11.4% |

| | | | | | | | |
|--|-------|--------|---------|---------|--------|-------|----------------|
| EVA Cloisite15A 1.5% | 93.39 | 106.07 | 0.00332 | 0.02402 | 0.7184 | 45.92 | 41.9 -8.7% |
| EVA Cloisite20A 1.5% | 96.90 | 83.10 | 0.00073 | 0.03153 | 0.7256 | 46.52 | 42.7 -8.2% |
| EVA Idrotalcite 1% | 93.63 | 86.63 | 0.00129 | 0.03234 | 0.7196 | 46.02 | 41.1 -10.7% |
| EVA Idrotalcite 2.5% | 84.42 | 95.58 | 0.01627 | 0.02215 | 0.5746 | 35.07 | 30.2 -13.8% |
| EVA Idrotalcite 4% | 94.84 | 85.16 | 0.00212 | 0.02628 | 0.8281 | 55.90 | 51.2 -8.4% |
| EVA CO/LL05 Dellite72T 1.5% | 94.93 | 85.07 | 0.00163 | 0.02840 | 0.7193 | 46.00 | 42.4 -7.7% |
| EVA CO/LL Cloisite15A 1.5% | 96.09 | 83.91 | 0.00179 | 0.02601 | 0.7202 | 46.07 | 42.6 -7.5% |
| EVA Elvaloy Dellite72T 1.5% | 88.56 | 91.44 | 0.00186 | 0.03676 | 0.6879 | 43.47 | 39.6 8.9% |
| EVA Fusabond MB226DE Dellite72T 1.5% | 94.22 | 85.78 | 0.00161 | 0.02951 | 0.7206 | 46.10 | 42.9 -6.8% |

| | | | | | | | |
|--|-------|--------|----------|---------|--------|-------|----------------|
| EVA AntifogA 4% | 40.32 | 139.68 | 0.04319 | 0.05737 | 0.4253 | 25.17 | 21.5 -14.5% |
| EVA Dellite72T 1.5% AntifogA 4% | 85.43 | 94.57 | 0.00435 | 0.02742 | 0.6713 | 42.17 | 38.8 -7.9% |
| EVA Cloisite20A 1.5% AntifogA 4% | 93.66 | 86.34 | 0.00234 | 0.02694 | 0.7134 | 45.56 | 41.6 -8.8% |
| EVA Cloisite15A 1.5% AntifogA 4% | 92.87 | 87.13 | 0.00106 | 0.03509 | 0.7104 | 45.27 | 41.6 -8.2% |
| EVA Idrotalcite 1% AntifogA 4% | 94.20 | 85.80 | 0.00323 | 0.0238 | 0.7153 | 45.67 | 41.5 -9.1% |
| EVA Idrotalcite 2.5% AntifogA 4% | 30.00 | 150.00 | 0.07087 | 0.07499 | 0.2512 | 14.55 | 12.7 -12.8% |
| EVA Idrotalcite 2.5% AntifogB 4% | 69.60 | 110.40 | 0.001467 | 0.03634 | 0.6761 | 42.54 | 36.9 -13.3% |

| | | | | | | | |
|--|-------|-------|---------|----------|--------|-------|---------------|
| EVA Idrotalcite 4% AntifogA 4% | 93.00 | 87.00 | 0.00139 | 0.03260 | 0.7060 | 44.91 | 41.4 -7.9% |
| EVA Cloisite20A 1.5% AntifogB 4% | 91.93 | 88.07 | 0.00533 | 0.02135 | 0.6685 | 41.95 | 39.1 -6.8% |
| EVA CO/LL05 Dellite72T 1.5% AntifogA 4% | 89.76 | 90.24 | 0.00319 | 0.029.17 | 0.6974 | 44.22 | 41.1 -7.1% |
| EVA Elvaloy Dellite72T 1.5% AntifogA 4% | 91.78 | 88.22 | 0.00191 | 0.03153 | 0.6440 | 40.09 | 37.1 -7.1% |
| EVA Fusabond MB226DE Dellite72T 1.5% AntifogA 4% | 91.97 | 88.03 | 0.00101 | 0.03694 | 0.6885 | 43.51 | 40.7 -6.5% |
| EVA Fusabond MB226DE Dellite72T 1.5% AntifogB 4% | 93.92 | 86.08 | 0.00281 | 0.02488 | 0.7134 | 45.51 | 42.7 -6.2% |

| | | | | | | | |
|--|-------|--------|---------|---------|--------|-------|---------------|
| EVA Idrotalcite 0.4% AntifogA 1.5% | 74.36 | 105.64 | 0.00645 | 0.04260 | 0.5336 | 32.25 | 29.9 -7.4% |
| EVA Idrotalcite 2% AntifogA 1.5% | 85.21 | 94.79 | 0.00278 | 0.03753 | 0.6725 | 42.26 | 38.8 -8.2% |
| EVA TiO ₂ 0.07% AntifogA 1.5% | 76.89 | 103.11 | 0.00595 | 0.03997 | 0.5358 | 32.40 | 30.3 -6.4% |
| EVA TiO ₂ 1% AntifogA 1.5% | 83.51 | 96.49 | 0.00408 | 0.03531 | 0.6621 | 41.46 | 38.6 -6.9% |
| EVA Bentone108 0.4% AntifogA 1.5% | 85.55 | 94.45 | 0.00238 | 0.03887 | 0.6770 | 42.61 | 39.6 -7.1% |
| EVA Bentone108 2% AntifogA 1.5% | 86.05 | 93.95 | 0.00199 | 0.04013 | 0.6829 | 43.07 | 40.0 -7.3% |

| | | | | | | | |
|---|-------|-------|---------|---------|--------|-------|---------------|
| EVA Idrotalcite 0.4% TiO ₂ 0.07% AntifogA 1.5% | 80.50 | 99.50 | 0.00444 | 0.03877 | 0.5912 | 36.24 | 33.6 -7.6% |
| EVA Idrotalcite 2% TiO ₂ 1% AntifogA 1.5% | 83.52 | 96.48 | 0.00299 | 0.03937 | 0.6586 | 41.19 | 37.5 -8.9% |
| EVA Idrotalcite 0.4% TiO ₂ 1% AntifogA 1.5% | 81.52 | 98.48 | 0.00523 | 0.03491 | 0.6094 | 37.55 | 34.5 -8.1% |
| EVA Idrotalcite 2% TiO ₂ 0.07% AntifogA 1.5% | 85.83 | 94.17 | 0.00231 | 0.03876 | 0.6808 | 42.91 | 39.6 -7.8% |
| EVA Bentone 0.4% TiO ₂ 0.07% AntifogA 1.5% | 83.45 | 96.55 | 0.00264 | 0.04109 | 0.6572 | 41.09 | 40.3 -5.2% |

| | | | | | | | |
|---|-------|--------|---------|---------|--------|-------|---------------|
| EVA Bentone 2% TiO ₂ 1% AntifogA 1.5% | 87.09 | 92.91 | 0.00204 | 0.03816 | 0.6873 | 43.42 | 41.4 -7.2% |
| EVA Bentone 0.4% TiO ₂ 1% AntifogA 1.5% | 88.88 | 91.12 | 0.00159 | 0.03781 | 0.6985 | 44.31 | 39.4 -6.5% |
| EVA Bentone 2% TiO ₂ 0.07% AntifogA 1.5% | 83.25 | 96.75 | 0.00309 | 0.03936 | 0.6736 | 42.35 | 30.7 -6.9% |
| EVA Idrotalcite 0.2% AntifogA 2.5% | 60.63 | 119.37 | 0.01844 | 0.04396 | 0.5436 | 32.93 | 30.7 -7.6% |
| EVA Idrotalcite 0.5% AntifogA 2.5% | 78.22 | 101.78 | 0.00627 | 0.03715 | 0.7098 | 45.22 | 41.3 -8.4% |
| EVA Idrotalcite 1% AntifogA 2.5% | 82.16 | 97.84 | 0.00620 | 0.03171 | 0.7771 | 51.00 | 46.1 -9.6% |

| | | | | | | | |
|--|-------|--------|---------|---------|--------|-------|----------------|
| EVA TiO ₂ 0.5% AntifogA 2.5% | 78.42 | 101.58 | 0.01161 | 0.02882 | 0.6488 | 40.45 | 38.2 -5.5% |
| EVA TiO ₂ 0.1% AntifogA 2.5% | 68.64 | 111.36 | 0.01551 | 0.03678 | 0.6835 | 43.12 | 41.4 -4.0% |
| EVA Idrotalcite 0.2% TiO ₂ 0.1% AntifogA 2.5% | 71.76 | 108.24 | 0.01106 | 0.03758 | 0.7316 | 47.02 | 42.4 -9.9% |
| EVA Idrotalcite 0.5% TiO ₂ 0.1% AntifogA 2.5% | 83.84 | 96.16 | 0.00585 | 0.03018 | 0.7707 | 50.42 | 43.3 -14.2% |
| EVA Idrotalcite 1% TiO ₂ 0.1% AntifogA 2.5% | 86.17 | 93.83 | 0.00624 | 0.02646 | 0.7153 | 45.67 | 38.9 -14.9% |

| | | | | | | | |
|--|-------|--------|---------|---------|--------|-------|----------------|
| EVA Idrotalcite 0.2% TiO ₂ 0.5% AntifogA 2.5% | 73.71 | 106.29 | 0.01198 | 0.03397 | 0.6894 | 43.58 | 37.6 -13.6% |
| EVA Idrotalcite 0.5% TiO ₂ 0.5% AntifogA 2.5% | 77.36 | 102.64 | 0.00555 | 0.02973 | 0.6494 | 40.50 | 33.3 -12.8% |
| EVA Idrotalcite 1% TiO ₂ 0.5% AntifogA 2.5% | 81.18 | 98.82 | 0.00083 | 0.03458 | 0.8292 | 56.02 | 46.6 -16.8% |

Tabella 11.1 Dati relativi al Modello A, applicato ai film polimerici a base EVA.

L'AntifogA è un additivo anticondensa a base di alchilammine, l'AntifogB è nuovamente un additivo anticondensa ma a base di acidi grassi a catena lunga.

Le percentuali calcolate rispetto ai dati α_{VERO} , si riferiscono alla differenza dell'angolo di inclinazione critico tra quello calcolato mediante il modello e quello misurato direttamente.

Il modello mette chiaramente in luce il fatto che per definire la bagnabilità di una superficie solida è essenziale specificare, oltre alle sue proprietà, anche se questa è piana o inclinata. Per esempio per alcuni film polimerici, si è misurato un elevato angolo di contatto statico (quindi una ridotta bagnabilità) che si collega alla presenza, sulla superficie dei film stessi, di gocce d'acqua; il modello ha messo in luce che anche per questi campioni è possibile "pulire" la superficie dall'acqua, inclinandola, e facendo scivolare via in questo modo le gocce di liquido.

Questo dato è molto interessante soprattutto sapendo che questi film sono stati pensati come ricoperture agricole. In tal caso fenomeni di condensa o la presenza di gocce d'acqua sulla ricopertura della serra sono da evitare. In questi materiali innovati sia l'anticondensa che la nanocarica vanno a migliorare l'idrofilicità dell'EVA così da facilitare la formazione di uno strato d'acqua uniforme sul film. D'altro lato le eventuali gocce presenti sulla superficie, scenderanno via qualora si inclini il film (come si fa regolarmente nelle serre) almeno dell'angolo calcolato tramite il modello suddetto.

I dati calcolati tramite il modello sono, inoltre, confrontabili con quelli misurati direttamente, ciò a conferma della fattibilità nell'utilizzo del modello matematico (con le scelte effettuate) per calcolare l'angolo di inclinazione critico per questo tipo di materiali.

Bibliografia

- [1] T. Young, *Philosophical. Trans. R. Soc.*, London 95 (1805) 65
 - [2] A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th edn. Wiley, Ne York, NY (1990)
 - [3] R.N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, 28 (1936) 988
 - [4] R.N. Wenzel, *J. Phys. Chem.*, 53 (1949) 1466
 - [5] A.B.D. Cassie and S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, 40 (1944) 536
 - [6] A.B.D. Cassie, *Discussion Faraday Soc.*, 3 (1948) 11
 - [7] A. Doroszowski, *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*, 2nd Edn., R. Lambourne and T. Strivens (Eds), 189-201. Woodhead, Cambridge (1999)
 - [8] J.P. Youngblood and J.T. McCarthy, *Macromolecules*, 32 (1999) 6800
 - [9] P.G. De Gennes, F. Brochard-Wyart and D. Quere, *Capillary and Wetting Phenomena*, 222. Springer, New York, NY (2002)
 - [10] J.N. Israelachvili and M.L. Gee, *Langmuir*, 5 (1989) 288
 - [11] T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamare, M. Matsushita and Y. Ueda, *Langmuir*, 15 (1999) 4321
 - [12] H. Murase, K. Nanismi, H. Kogure, T. Fujibayashi, K. Tamura and H. Haruta, *J. Appl. Polym. Sci.*, 54 (1994) 2051
 - [13] H. Murase and T. Fujibayashi, *Prog. Organic Coatings*, 31 (1956) 97
 - [14] A. Von Buzagh and E. Wolfram, *Kolloid Z.*, 149 (1956) 125
 - [15] E. Wolfram and R. Faust, *Wetting, Spreading and Adhesion*, J.F. Padday (Ed). 213-222. Accademic Press, London (1978)
 - [16] M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe, *Langmuir*, 16 (2000) 5754
 - [17] F. Garbassi and M. Morra, *Polymer Surfaces: from Physics to Technology*, Wiley, New York, NY (2000)
 - [18] C.G.L. Furrmidge, *J. Colloid Sci.*, 17 (1962) 309
 - [19] E.B. Dussan and R.T. Chow, *J. Fluid Mech.*, 137 (1983) 1
 - [20] E.B. Dussan, *J. Fluid Mch.*, 151 (1985) 1
 - [21] B.J. Briscoe and K.P. Galvin, *Colloids Surfaces*, 52 (1991) 219
 - [22] C.W. Extrand and Y. Kumagai, *J. Colloid Interface Sci.*, 170 (1995) 515
 - [23] A. Carre and M.E.R. Shanahan, *J. Adhesion*, 49 (1995) 177
 - [24] O. Albenge, C. Lacabanne, J.D. Beguin, A. Koenen and C. Evo, *Langmuir*, 18 (2002) 8929
- 304

Conclusioni

La grande popolarità dei composti polimerici risiede nel fatto che essi, oggi, vengono utilizzati per la produzione dei più disparati manufatti dal campo edile, al packaging, alle ricoperture in campo agricolo, al settore alimentare, automobilistico, motociclistico, al settore degli elettrodomestici ecc...

Se da un lato, quindi, sono state già messe in evidenza le enormi potenzialità scientifiche e tecnologiche di tali materiali, dall'altro la ricerca si sta ora dirigendo verso la creazione di sistemi polimerici innovativi e dalle migliori *performances*.

Proprio in risposta a queste nuove esigenze negli ultimi venti anni si è verificata una forte crescita di interesse intorno ai materiali polimerici nanocompositi.

Si è visto che aggiungendo al polimero un componente inorganico, si ottiene un materiale caricato dalle migliorate proprietà meccaniche (di resistenza meccanica e/o all'impatto), barriera e termiche.

Fattori importanti per ottenere questi risultati sono il rapporto lunghezza/diametro (fattore di forma) e la dispersione del filler inorganico; a seguito del loro aumento si ha generalmente un miglioramento delle proprietà del materiale.

Nei polimeri caricati di tipo convenzionale, vi è una netta separazione a livello microscopico tra la fase organica e quella inorganica che rappresenta un limite alla possibilità di miglioramento delle proprietà del polimero additivato.

Questo limite può essere superato in una nuova classe di materiali polimerici, definiti nanocompositi polimero/fillosilicato (polymer layered silicate nanocomposites, PLSN).

Essi costituiscono un ibrido tra una fase organica (polimero) ed una inorganica (filler), in cui le dimensioni della fase dispersa, sotto forma di particelle, sono dell'ordine di alcuni nanometri. Per ottenere la dispersione nanometrica che caratterizza questi materiali si utilizzano spesso delle cariche lamellari (fillosilicati o idrossidi di alluminio), come ad esempio le montmorilloniti e l'idrotalcite.

Al fine di favorire la dispersione delle particelle di silicato nella matrice polimerica, si ricorre ad una modifica della carica, che consiste nello scambiare gli ioni metallici, che bilanciano le cariche negative del silicato stesso, con dei cationi organici recanti una catena alifatica. Questa operazione ha il duplice scopo di compatibilizzare il silicato e di aumentare la dimensione dell'interstrato, favorendone le interazioni con il polimero. In aggiunta, si è visto che l'interazione del polimero organico con la carica inorganica viene migliorata con la presenza di un compatibilizzante (nel caso di questo lavoro, a base di polietilene lineare

graffato con anidride maleica o con acrilato di metile), che facilita l'intercalazione delle macromolecole nelle gallerie di montmorillonite.

Diverse sono le metodologie per la preparazione di PLSN nanocompositi, anche se la più diffusa è una metodica che non necessita della presenza di solventi e consiste nella dispersione diretta del silicato nel polimero fuso, utilizzando un estrusore, metodo adottato proprio in questo lavoro di ricerca.

I nanocompositi così ottenuti possono essere suddivisi in due classi: quelli intercalati (dove le singole catene di polimero sono appunto intercalate nelle gallerie della carica e le lamelle del filler mantengono un ordine a lungo raggio) e quelli esfoliati (dove la carica è completamente delaminata ed è uniformemente dispersa nella matrice polimerica).

Punto di forza di questo lavoro di ricerca è stata la continua collaborazione con la ditta P.A.T.I. S.p.A., leader nella produzione di film polimerici utilizzati nel campo delle ricoperture agricole, che ha finanziato la borsa di studio.

Grazie all'impianto pilota per estrusione in bolla, messo a disposizione dall'azienda, è stato possibile verificare sperimentalmente le proprietà dei materiali compositi ottenuti in laboratorio producendo dei film dimensionalmente paragonabili a quelli commercializzati.

Il lavoro svolto in questi tre anni di dottorato è stato articolato in quattro punti principali:

- ❖ miglioramento delle proprietà meccaniche, termiche, morfologiche e superficiali di film compositi a base EVA, da utilizzarsi come ricoperture per serre;
- ❖ miglioramento delle proprietà meccaniche e termiche di film compositi a base Mater Bi[®], da utilizzarsi per la produzione di *shoppers*;
- ❖ modifica superficiale, attraverso innovativa metodologia al plasma, di film a base di polimeri fluorurati;
- ❖ messa a punto di un modello di rielaborazione dati per prevedere alcune proprietà di superficie dei materiali ottenuti.

Per quanto riguarda il primo punto, si è partiti ottenendo dei film compositi a base EVA in cui sono stati testati vari tipi di cariche inorganiche sia a base fillosilicatica (in tal senso si sono utilizzate delle montmorilloniti diversamente organomodificate quali: cloisiti 15A, 20A e 30B; dellite 72T e bentone 108) che di idrossidi doppi di alluminio (idrotalcite).

In tal modo è stato possibile valutare da un lato come la diversa natura della carica influenzasse le proprietà del composito finale e dall'altro come modifiche del filler e

quantitativi di carica aggiunti alla miscela, portassero a prodotti finali composti dalle qualità diverse.

In generale la sola aggiunta della carica alla miscela non porta all'ottenimento di polimeri composti esfoliati ma il filler tende a mantenere un certo impaccamento. Qualora alla miscela vengono aggiunti dei compatibilizzanti si riescono ad ottenere dei buoni gradi di delaminazione del filler. Questo si è visto in particolare aggiungendo all'EVA dei compatibilizzanti maleicati e cariche quali sia la dellite 72T che la cloisite 15A. Per questi materiali sia le analisi all'XRD (diffrazione dei raggi X) che le foto al TEM (microscopio elettronico in trasmissione) hanno confermato l'ottenimento di una esfoliazione ottimale della carica. Per questi campioni si sono registrati dei buoni guadagni sia nella resistenza alle alte temperature (il filler inorganico aumenta la stabilità termica del polimero composito) sia nelle proprietà meccaniche a trazione (aumenti molto buoni sia per quanto concerne la sollecitazione a rottura che il modulo elastico, accompagnati da diminuzioni contenute nell'allungamento percentuale a rottura).

Per quanto riguarda, invece, i compositi a base EVA ed idrotalcite, qui, innanzitutto, non è stata possibile l'aggiunta di compatibilizzanti perché non disponibili sostanze efficaci in questo senso, ma è stato valutato come differenti concentrazioni di filler nel polimero andassero a variare le caratteristiche del composito. Per questi materiali non si è mai registrato l'ottenimento di polimeri esfoliati o intercalati, ma da analisi XRD, è emerso che l'idrotalcite resta presente nella matrice sottoforma di aggregati, dalle dimensioni di qualche centinaio di nanometri. Le foto al TEM hanno permesso di vedere che, in realtà, l'idrotalcite non si disperde sottoforma di lamelle (come accade per tutte le cariche di origine silicatica) ma è sua natura disperdersi sottoforma di agglomerati. Nonostante ciò si è ottenuta una buona dispersione dell'idrotalcite che ha portato, anche in questi campioni, ad aumentarne la stabilità termica e meccanica. Inoltre è stato fondamentale constatare che un aumento di filler inorganico non provoca un aumento lineare delle proprietà del materiale composito, ma esiste una percentuale in peso ottimale della carica nella matrice polimerica rispetto la quale si ha l'ottenimento del composito dalle prestazioni migliori (nel caso specifico di questo lavoro di ricerca, tale percentuale per l'idrotalcite è del 2.5% in peso).

Altro punto fondamentale di questo studio è stata la valutazione delle proprietà di superficie di questi materiali, visto il loro impiego come ricoperture da esterno.

Partendo dalla consapevolezza che film poliolefinici, come quelli a base EVA ottenuti in questo lavoro di ricerca, sono estremamente idrofobici (hanno bassa tensione superficiale); la condensa che si deposita sulla loro superficie è caratterizzata da gocce d'acqua che pregiudicano le qualità ottiche del film stesso.

Si è tentato, quindi, di migliorare l'idrofilicità di questi materiali compositi aggiungendo alle varie mescole (oltre che a cariche e compatibilizzanti) anche dei specifici additivi che innalzassero la tensione superficiale dei materiali.

In generale si ottengono dei film maggiormente bagnabili dopo l'aggiunta di additivi a base di alchilammine e tensioattivi, soprattutto in presenza di idrotalcite.

In presenza di cariche fillosilicatiche organomodificate e soprattutto in presenza di compatibilizzanti, l'idrofilicità acquisita è molto ridotta. Sembra infatti che sia la modifica del filler che la natura stessa del compatibilizzante maleicato creino dei legami con l'additivo, impedendone di fatto la dispersione in superficie e limitandone, quindi, l'effetto.

In realtà più che una limitazione dell'effetto anticondensa, si tratta di un rallentamento; per cui per sistemi complessi di questo tipo, sarà necessario valutare se il ritardo nella diffusione dell'additivo anticondensa aumenti il tempo di vita del film antigoccia o se è preferibile utilizzare un film maggiormente attivo in termini di proprietà antifog ma dai tempi di vita inferiori.

A conclusione di questo studio, è stata testata l'idrofilicità di innovativi sistemi trifasici, ovvero costituiti oltre che dalla matrice polimerica e dal filler inorganico anche da un ossido metallico, che stabilizza meglio l'additivo anticondensa sulla superficie del film. In tal caso è stato dimostrato che effettivamente l'ossido metallico contribuisce a preservare per tempi più lunghi la resa in termini di proprietà antifog del film; inoltre si è visto che per esplicitare questo sinergismo carica-additivo-ossido metallico esistono delle percentuali precise (di tutte queste sostanze) da inserire nella mescola.

Dato che i materiali da imballaggio costituiscono una delle principali fonti di inquinamento soprattutto a causa del loro volume, la bioplastica sta diventando una valida alternativa alla plastica tradizionale per la salvaguardia dell'ambiente. Questo perché deriva da fonti rinnovabili e può essere trasformata in *compost* senza produrre effetti di inquinamento, evitando, così, la produzione di rifiuti semipermanenti.

Pertanto per poter comprendere la questione della biodegradabilità sono state effettuate delle lavorazioni sulla miscela polimerica Mater Bi®.

Più precisamente tramite lo screening di varie nanocariche, si è visto che i migliori risultati si sono ottenuti con la cloisite 30B dove si è verificato un incremento sia nell'allungamento percentuale a rottura che nel modulo elastico; da ritenersi positivo in quanto conferisce una certa idoneità al materiale nel subire le successive lavorazioni atte alla produzione di sacchetti. I migliori risultati, con questo materiale, sono confermati anche attraverso le prove eseguite sui film prodotti dopo estrusione in bolla. Dall'analisi XRD si è visto che lo spostamento

del picco diffrattometrico, verso valori di angolo inferiori, dimostra un'intercalazione delle catene polimeriche tra le gallerie del filler silicatica.

Studio di altro genere è stato apportato, invece, sui film in ETFE (copolimero fluorurato) tramite deposizione al plasma. In questo caso si cerca nuovamente di migliorare la bagnabilità di film ma non aggiungendo idonei additivi alla miscela come descritto per i materiali a base EVA, bensì modificando direttamente la superficie del prodotto già filmato.

Solo tramite adeguate deposizioni al plasma si riesce a modificare le proprietà di superfici di polimeri fluorurati, risaputamente altamente idrofobici e chimicamente inattivi.

Questa parte del lavoro di ricerca è stata eseguita presso i laboratori Fraunhofer di Brema sotto la supervisione del Dr. Matthias Ott.

In tale sede sono state ottimizzate le condizioni più adeguate per l'ottenimento di uno stato di silice depositato sull'ETFE, in termini di tempistica di deposizione e di potenza da utilizzare.

Le qualità, in termini di bagnabilità, acquisite dall'ETFE ricoperto dallo strato di silice depositata al plasma, sono state valutate mediante tecniche specifiche per l'analisi di superficie, tramite le quali sono stati riconosciuti i campioni migliori e quindi le scelte metodologiche più adeguate per l'ottenimento di materiali il più possibile bagnabili.

Ultimo punto affrontato in questo lavoro di ricerca, è stato la messa a punto di un modello matematico per prevedere l'angolo di inclinazione per liberare la superficie dei film polimerici dall'eventuale presenza di condensa sottoforma di gocce, in dipendenza dalla tensione superficiale dei vari materiali.

Questi dati, confermati da successive prove sperimentali, hanno permesso di prevedere, per i vari film ottenuti, un particolare angolo di inclinazione che favorisca la discesa delle gocce, preservando, quindi, le qualità ottiche della ricopertura.

A conclusione di questo lavoro vale la pena sottolineare che l'azienda (visti i promettenti risultati raggiunti) ha iniziato uno studio di fattibilità industriale per film nanocaricati in cui verranno ricalcate le metodologie produttive utilizzate nelle preparazioni di laboratorio nel corso della presente ricerca.

Inoltre sono stati presi contatti con la Novamont (ditta detentrica di brevetti sul Mater Bi®) per continuare gli studi sulle modifiche apportabili al polimero ed eventualmente sulla possibilità di pubblicare i risultati ottenuti.

Ringraziamenti

“Cento volte al giorno mi capita di pensare che la mia vita, quella interiore e quella pubblica, dipende dal lavoro di altre persone, vive e scomparse e mi dico che devo impegnarmi a restituire come e quanto ho ricevuto e ancora ricevo.”

Albert Einstein

Ebbene sì, arrivata a scrivere questi ringraziamenti, non posso non pensare che son approdata a questo nuovo traguardo grazie all'aiuto ed al sostegno di molte persone che ho avuto la fortuna di avere sempre vicino a me e che mi hanno sempre spinto ad andare avanti per la mia strada a testa alta!

Questo lavoro è un ringraziamento a tutte loro!

Il primo ringraziamento va al Prof. Modesti che mi ha dato la possibilità di intraprendere questo dottorato e che mi ha permesso di crescere sia intellettualmente che professionalmente.

Ringrazio la ditta PATI che ha finanziato la borsa di studio, ricordando tra tutto lo staff l'Ing. Stefani e l'Ing. Zanon, il Sig. Bortignon ed il Sig. Minato.

Ringrazio la Prof.ssa Roberta Bertani che mi ha spinto a passare “sotto al primo arco” di ingegneria e ad abbandonare i laboratori di chimica!

Un ringraziamento alla Dott.ssa Roberta Sulcis del CIVEN per l'aiuto nella misura degli angoli di contatto, alla mia correlatrice di tesi Dott.ssa Antonella Glisenti per la disponibilità e l'aiuto ad interpretare gli XPS ed al Dott. Zorzi per gli XRD.

Un GRAZIE alla mia Famiglia:

papi (che mi ha trasmesso una fede: l'INTER...che nessuno potrà mai togliere!),
mocci (anche se dice che la sto trascurando e si incacchia sempre con me! Ma a
lei devo una testa abbastanza dura e ben piantata sulle spalle),
Stefano (che spero non vada in america ma se ne resti qua a Padova che tanto è
bello lo stesso e si mangia molto meglio e poi.....ragazze ce ne sono basta uscire
dal lab. dei sorzi! :P),
Paolo (mah.....potresti trovare un lavoro un po' meglio....oppure ti auguro di
vincere una botta di soldi ed avere campi tuoi....i teloni per le serre, però, li
scelgo io!),
la nonna Erminia (che ha sempre avuto una gran pazienza....!).

Un grazie a Piero e Rosetta, i miei zii, a Cinzia la mia cuginetta (...dopo un
temporale arriva sempre l'arcobaleno e dopo ancora il sole!....) che mi son stati
sempre vicini, così come la nonna Malvina e quei tre scalzatani (ahahahah) dei
miei cugini: Sante (sposati!), Lorenzo (non esiste solo l'inter!), Beba (basta play
station!).

Grazie anche a cugino Marco e consorte.....aspetto mio nipote adesso.....!

Un enorme grazie a Marcuccio (il cicetto) che mi è stato incollato in questi ultimi
mesi di lavoro e mi ha scorazzato a destra e sinistra tra laboratori ed aeroporti.
Mi ha insegnato a cucinare gli arancini, a fare gli istogrammi, a fare in velocità i
conti nel gioco del cervello, a sopportare il Metal, a scaricare le canzoni che
sento per radio (anche se discografie intere non sempre erano necessarie...), a
distinguere qualche macchina e non solo per il colore, ad avermi fatto scoprire
l'ebbrezza dell'attraversata italica (odio la Salerno-Reggio Calabria!)..... assie!
Unica cosa.....abbandona quella squadra di ladri e passa all'inter che è meglio!

Un ringraziamento DOVEROSO a tutti i miei Amici con cui ho condiviso belle e brutte cose e che mi han sempre sostenuto chi in una cosa chi in un'altra chi un po' in tutto:

Luisetta (.....santo Dio...siam diventate vecchie insieme io e te!)

Paoletta e Paolo (che dire, mi hai persino presentato il mio marcuccio: più di così!)

Simone (l'Harry Potter dei poveri, l'altro chimico fuori posto!)

Denis (Slavonia che dire....due anni e qlc, mio vicino di banco!)

Franco (il Dio delle battute stile inglese.....un mentore.....)

Franceschin (el mestrin: vai con la porsea che ga fatto i porsei!)

El Fritz (per ricordarmi che ze sempre zente ciapada pezo....)

Capitan Sgarbossa (.....Paolo.....trovati una ragazza....dai su che el sol magna e ore)

Robertino (come sopra....)

Gilberto (gran maestro di stile e glamour)

Silvia ed Erika (le mie due chimichesse)

Roby e/o Ro (per sopportare costantemente bancino, cicetto e ciccina....)

Saretta (grazie grazie grazie per il FUME')

Alvise (aspetto la gita a Venessia in barca e taiete i cavei e fate 'na fameia!)

Luca (l'uomo Smart) e Sara ovviamente

Stefania-Svizzera (per la pasta allo zafferano e per avermi comprato come pet)

Chiara (la mia ex laureanda....grazie per il Mater Bi)

Max (se hai sete va da lui.....che dire di più...GASOLINE!!!!)

Gli Entropia: Adriano, Alberto, Fabrizio e Marcuccio (per i giovedì sera con i Metallica.....ringraziano soprattutto i miei timpani!)

I Frequentatori del lab. polimeri:

FriK (primo insegnante di DSC e di angoli di contatto)

Chigno (maestro di Brabender ed estrusore)

Monica (per aver rancurato el Crucco)

El Crucco, anzi semi-crucco (il Merder e/o Merdy)

Miky (per le deliziose sbaruffate col mestrin)

Davide (per l'ansia che sapeva infondere in tutti noi anche in giornate noiose)

Coraz (maestro di bestemmie al plastografo)

Alessia-Maria-Cosetta (ma....un nome più semplice tipo....Sara...no?)

Donadoni (...varda che el carbonato di calcio non ze proprio idrotalcite.....)

Micarelli (cambia squadra anche te.....la Roma.....ma dove vetu)

Francesca (è finita anche per te....)

Silvia (saluti a Pelè)

Chiara (.....mi spiace che sei capitata in sto posto de matti....)

Puglia (w il PVC!)

Romeo (...ci siam sopportati a vicenda per tre anni a gomitate in te la schina.....)

I miei Animaletti:

Birbo (Alex, CippoLippo, Borborino)

Perla (Ciocci)

Attila (conigliaccio)

Sem (il mio siamese)

Il mio Lillo

I Subsonica

Sailor Moon

Grazie a tutti voi

Betta