



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in  
Ingegneria dei Materiali**

**INFLUENZA DELL'INVECCHIAMENTO UV  
SULLE CARATTERISTICHE MECCANICHE E  
DINAMICO-MECCANICHE DI POLIMERI PER SISTEMI  
DI ILLUMINAZIONE A LED**

***Relatore: Ch.mo Prof. Ing. Michele Modesti***

***Correlatore: Dott. Ing. Denis Hrelja***

***Correlatore: Dott. Ing. Fabrizio Cacchione***

***Laureando: DAVIDE ZULIAN***

ANNO ACCADEMICO 2012-2013



“Live as if you were to die tomorrow.  
Learn as if you were to live forever.”

Mahatma Gandhi



# Indice

<b>Introduzione.....</b>	<b>1</b>
--------------------------	----------

## *Parte Teorica*

<b>Capitolo 1: Materiali utilizzati.....</b>	<b>5</b>
1.1. Introduzione .....	5
1.2. Il policarbonato (PC).....	6
1.3. Il polimetilmetacrilato (PMMA) .....	9
1.4. Il blend polimerico: PC-ABS .....	11
1.5. La poliammide caricata fibra vetro (PA-GF) .....	13
<b>Capitolo 2: Lo stampaggio ad iniezione .....</b>	<b>15</b>
2.1. Introduzione .....	15
2.2. La macchina da stampaggio ad iniezione.....	15
2.3. Gruppo di iniezione.....	17
2.3.1. Tramoggia.....	17
2.3.2. Cilindro .....	17
2.3.3. Vite infinita .....	17
2.3.4. Ugello.....	18
2.4. Stampo.....	19
2.4.1. Parte fissa .....	19
2.4.2. Parte mobile .....	20
2.4.3. Sistema di alimentazione.....	20

2.4.4.	Sistema di raffreddamento.....	20
2.5.	Gruppo di chiusura.....	21
2.5.1.	Piastre.....	22
2.5.2.	Colonne.....	22
2.5.3.	Sistemi di chiusura.....	22
2.5.4.	Sistema di estrazione.....	22
2.6.	Parametri che influenzano il processo.....	23
2.6.1.	Temperatura.....	23
2.6.2.	Velocità di iniezione.....	23
2.6.3.	Tempo di iniezione.....	23
2.6.4.	Pressione.....	23
2.7.	Misurazione del tenore di umidità.....	25
	<b>Capitolo 3: Caratterizzazione meccanica e dinamico meccanica</b> .....	<b>27</b>
3.1.	Prova a trazione.....	27
3.1.1.	Il dinamometro.....	29
3.2.	Prova ad impatto IZOD.....	32
3.3.	Analisi dinamico-meccanica (DMA).....	33
3.3.1.	Il modello viscoelastico.....	34
3.3.2.	Creep.....	35
3.3.3.	Time-Temperature Superposition.....	39
	<b>Capitolo 4: Modello costitutivo viscoelastico</b> .....	<b>41</b>
4.1.	Introduzione.....	41
4.2.	Modello microstrutturale a n-rami viscosi.....	42
	<b>Capitolo 5: L'invecchiamento UV</b> .....	<b>47</b>
5.1.	Introduzione.....	47
5.2.	Natural weathering.....	47
5.3.	Accelerated natural weathering.....	49
5.4.	Artificial weathering.....	50

5.5.	Esposizione UV (Q-UV) .....	50
5.6.	Correlazione tra natural weathering e artificial weathering .....	53
5.7.	Degradazione UV del policarbonato .....	56
5.7.1.	Riarrangiamento Foto-Fries .....	56
5.7.2.	Foto-ossidazione .....	58
5.8.	Degradazione UV del polimetilmetacrilato.....	61

### *Parte Sperimentale*

<b>Capitolo 6: Lo stampaggio ad iniezione .....</b>	<b>67</b>
6.1. Pressa ad iniezione NEGRI BOSSI V55-200 .....	67
6.2. Principali parametri di stampaggio dei polimeri processati .....	68
6.2.1. Plexiglas <sup>®</sup> 8N (PMMA) .....	69
6.2.2. Makrolon <sup>®</sup> 2407 (PC) .....	69
6.2.3. Bayblend T65 AT (PC-ABS).....	70
6.2.4. LATAMID 66 H2 G/25 – V0HF1 (PA-GF) .....	71
<b>Capitolo 7: Analisi meccanica e dinamico-meccanica dei polimeri non sottoposti ad invecchiamento .....</b>	<b>73</b>
7.1. Introduzione .....	73
7.2. Prove a trazione .....	73
7.2.1. PC.....	74
7.2.2. PMMA .....	75
7.2.3. PA-GF.....	77
7.2.4. PC-ABS.....	78
7.3. Prove di impatto IZOD.....	80
7.3.1. PC.....	81
7.3.2. PMMA .....	82
7.3.3. PA-GF.....	83
7.3.4. PC-ABS.....	84

7.4.	Analisi dinamico-meccanica (DMA)	85
7.4.1.	Procedura DMA	85
7.4.2.	PC	86
7.4.3.	PMMA	87
7.4.4.	PA-GF	88
7.4.5.	PC-ABS	90
<b>Capitolo 8: L'invvecchiamento UV</b>		<b>93</b>
8.1.	Parametri di invecchiamento	93
8.2.	Analisi ottica	94
<b>Capitolo 9: Analisi meccanica e dinamico-meccanica dei polimeri sottoposti ad invecchiamento</b>		<b>97</b>
9.1.	Introduzione	97
9.2.	Prova a trazione	97
9.2.1.	PC	98
9.2.2.	PMMA	101
9.3.	Prove ad impatto IZOD	103
9.3.1.	PC	103
9.3.2.	PMMA	106
9.4.	Analisi dinamico-meccanica (DMA)	109
9.4.1.	PC	109
9.4.2.	PMMA	117
<b>Capitolo 10: Analisi TTS</b>		<b>125</b>
10.1.	Introduzione	125
10.2.	Polimeri non invecchiati	126
10.2.1.	PA-GF	126
10.2.2.	PC-ABS	127
10.3.	Polimeri invecchiati	128
10.3.1.	PC	128
10.3.2.	PMMA	134



<b>Capitolo 11: Risultati modello viscoelastico</b> .....	141
11.1. Introduzione .....	141
11.2. Polimeri non sottoposti ad invecchiamento .....	142
11.2.1. PA-GF .....	142
11.2.2. PC-ABS.....	144
11.3. Polimeri sottoposti ad invecchiamento .....	146
11.3.1. PC.....	146
11.3.2. PMMA.....	147
<b>Considerazioni finali</b> .....	151
<b>Bibliografia &amp; Siti Internet</b> .....	155
<b>Ringraziamenti</b> .....	161







## Introduzione

La sempre più pressante necessità di ridurre i consumi energetici e la richiesta di sistemi di illuminazione in grado di garantire alte prestazioni, e soprattutto efficienza energetica, ha determinato una rapida espansione del mercato dei LED. In questa ottica di sviluppo di mercato, il presente lavoro di tesi si propone di valutare il comportamento meccanico e dinamico-meccanico di polimeri tipicamente utilizzati nel settore dell'illuminazione, per la produzione e commercializzazione di lampade e luminarie a LED.

A livello industriale i polimeri tipicamente utilizzati, per la produzione delle scocche o dei rivestimenti delle lampade, sono la poliammide caricata con fibra vetro (PA-GF) ed il blend policarbonato acrilonitrile-butadiene-stirene (PC-ABS), mentre la componentistica ottica è affidata al policarbonato (PC) ed al polimetilmetacrilato (PMMA) per la loro natura amorfa e quindi per la trasparenza.

Per quanto concerne la caratterizzazione di PA-GF e PC-ABS saranno valutate le proprietà meccaniche e dinamico-meccaniche, ovvero modulo elastico, carico massimo sostenibile, energia assorbita all'urto, resistenza ad impatto e creep, cioè la tendenza di un materiale solido a scorrere o deformarsi se soggetto all'applicazione di uno sforzo costante.

In tal modo si vuole valutare la resistenza alle sollecitazioni meccaniche e termiche dei polimeri, a seguito dell'applicazione di carichi statici ed alte temperature, simulando le tipiche condizioni di un impianto di illuminazione a LED.

Per il PC ed il PMMA, oltre all'analisi del comportamento meccanico e dinamico-meccanico, verrà condotto un invecchiamento UV di 2000 ore alla lunghezza d'onda di 340 nm, tipica della regione ultravioletta di tipo A, con campionature intermedie a 100, 250, 500, 750, 1000 e 1500 ore. Il tutto si è svolto dopo aver correlato le ore di invecchiamento artificiale con i dati ottenuti da una profonda ricerca bibliografica, di modelli e trattati, inerenti all'esposizione naturale in ambiente esterno. L'intento è quello di simulare, generando la radiazione ultravioletta condizioni decisamente più gravose di invecchiamento, ciò che potrebbe accadere ai polimeri sottoposti all'irraggiamento di dispositivi LED.

Pur irradiando quest'ultimi prevalentemente nel visibile, partendo da una lunghezza d'onda compresa fra 420 e 460 nm del blu, si è voluto valutare se la vicinanza della radiazione alla regione dell'ultravioletto può comportare una forma di degradazione correlabile con quanto ampiamente descritto in letteratura riguardo l'UV. Inoltre, è importante sottolineare che a

livello scientifico si riscontra un numero estremamente limitato di pubblicazioni riguardo gli effetti di dispositivi LED su materiali polimerici.

La fase successiva dello studio prevede la correlazione dei dati sperimentali ottenuti, quali modulo elastico, carico a rottura/snervamento, energia assorbita all'urto e resistenza ad impatto con i dati presenti in letteratura e si è cercato di definire un trend delle proprietà studiate in funzione dell'invecchiamento.

Per concludere, partendo dalle analisi di creep-TTS (time-temperature superposition), verranno generate le curve-maestre dei polimeri studiati utilizzando il principio di sovrapposizione tempo-temperatura, il quale permette di valutare il comportamento viscoelastico di un materiale nel lungo periodo nonostante la brevità delle analisi condotte. Inoltre verrà elaborato un modello costitutivo viscoelastico esemplificativo dei parametri viscoelastici dei polimeri studiati, ovvero modulo elastico istantaneo, rigidità relativa e tempo di rilassamento, in funzione della temperatura e dell'invecchiamento.

*Parte Teorica*





# Capitolo 1

## Materiali utilizzati

### 1.1. Introduzione

I polimeri sono sostanze composte da un elevato numero di unità uguali (monomeri) connesse tra loro in maniera ripetitiva.

La reazione che porta alla struttura finale può essere di diverso tipo, ed è chiamata polimerizzazione. In seguito alla classificazione di Carothers sono state distinte due grandi famiglie di polimerizzazioni, chiamate reazioni a catena e reazioni a stadio.

Le reazioni a catena a loro volta vengono distinte in radicalica, anionica o cationica a seconda della natura elettronica dei gruppi sostituenti, e sono caratteristiche di monomeri insaturi (con doppi legami). Queste reazioni possono essere sintetizzate in tre stadi: uno stadio di inizio, uno di propagazione e uno di terminazione.

Lo stadio di propagazione avviene per aggiunta di un monomero alla volta, non si hanno sottoprodotti e danno in genere polimeri con peso molecolare elevato e alto grado di polimerizzazione fin dai primi stadi.

Le reazioni a stadio sono invece distinte in poliaddizione e policondensazione, avvengono fra monomeri con vari gruppi funzionali, non ci sono veri e propri stadi di inizio o terminazione ma la reazione prosegue per intermedi stabili, tant'è che per farla avanzare è necessario agire sui prodotti per destabilizzarne l'equilibrio. In genere si ha la formazione di sottoprodotti e una lenta crescita del peso molecolare con l'avanzare della reazione.

Le varie reazioni portano, in modo differente, alla costruzione di catene più o meno lineari a seconda dei modi di addizione iso-, sindio- o a-tattico e con strutture più o meno regolari.

La struttura che si può ottenere da una generica polimerizzazione può essere regolare o irregolare a seconda dell'ordine a corto, medio, lungo raggio. Generalmente parlando, i polimeri irregolari o con scarsa flessibilità cinetica di catena sono amorfi, mentre requisiti per una struttura cristallina sono regolarità di catena e flessibilità cinetica.

## 1.2. Il polycarbonato (PC)

Il polycarbonato fu scoperto nel 1953 in Germania da H. Schnell presso la Bayer® e, contemporaneamente, negli USA da D. W. Fox presso la General Electric®, lavorando in maniera completamente indipendente. Solo dopo il 1958 il polycarbonato iniziò a essere utilizzato in applicazioni commerciali, con il nome di Makrolon (Bayer®) e Lexan® (GE).

Il polycarbonato, il cui nome deriva dai gruppi di carbonato che si trovano nella sua catena principale, è un materiale lineare termoplastico amorfo trasparente utilizzato per la produzione di vetri infrangibili, lenti leggere, compact disc, coperture di fanali e materiali plastici trasparenti in generale. In campo medico trova largo impiego per la possibilità di sterilizzazione.

Il polycarbonato più comune è quello ottenuto da bisfenolo A e dal fosgene.

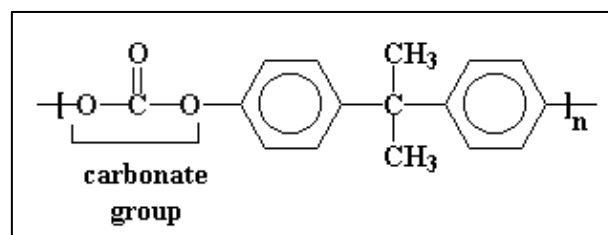


Figura 1 : Struttura del PC bisfenolo A

La reazione che porta alla struttura finale è una reazione a stadi: la reazione di condensazione inizia con la reazione del bisfenolo A con l'idrossido di sodio per ottenere il sale di sodio del bisfenolo A.

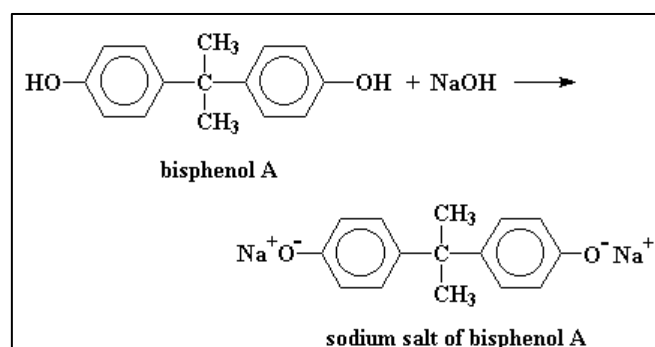


Figura 2 : Reazione del Bisfenolo A con l'idrossido di sodio

Il sale di sodio del bisfenolo A viene fatto reagire successivamente con il fosgene.

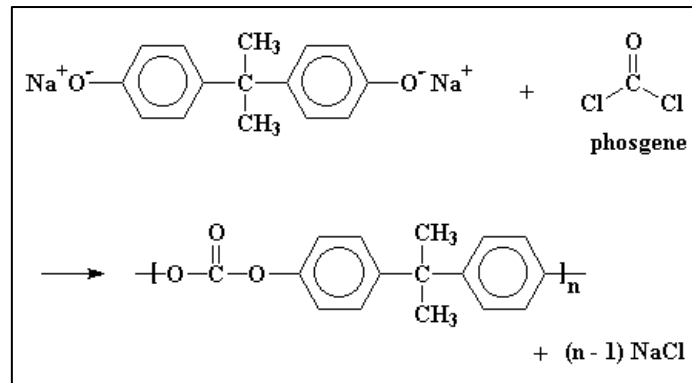


Figura 3 : Reazione tra sale di sodio bisfenolo A e fosgene

Un'altra reazione comporta la condensazione diretta tra fosgene e bisfenolo; il prodotto secondario questa volta è HCl.

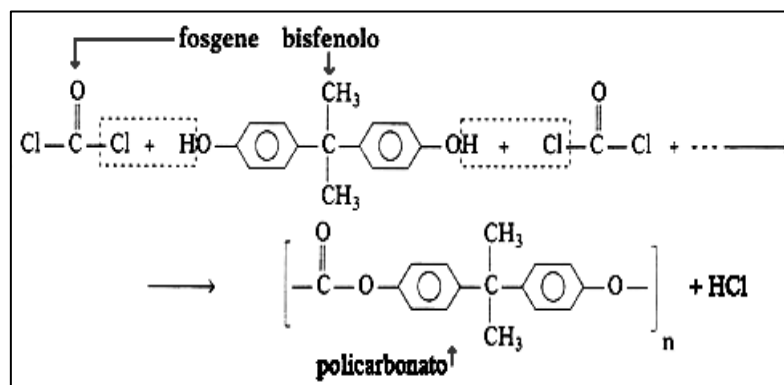


Figura 4 : Reazione tra bisfenolo e fosgene con formazione di HCl

Il PC è poco cristallino, sebbene presenti regolarità strutturale, a causa della bassa flessibilità delle sue catene dovuta alla presenza di gruppi aromatici rigidi; per questo viene catalogato come materiale amorfo. La struttura estesa, complessa e aromatica del PC determina le proprietà fisiche e chimiche della molecola.

La tenacità e la resistenza ad impatto del PC sono, se comparate con altri polimeri amorfi monofase (come PS, PMMA, PSU), decisamente superiori; il materiale riesce ad assorbire e distribuire l'energia dell'urto attraverso i forti legami stabiliti tra le molecole ma soprattutto alla capacità del gruppo carbonile (O-C=O) di ruotare attorno al legame con l'anello aromatico e quindi di disperdere l'energia dell'impatto. Tali fenomeni sono noti transizioni  $\beta$  e  $\gamma$  osservabili nelle analisi dinamico-meccaniche.

La frattura del polimero risulta fragile solo per temperature inferiori ai  $-10^{\circ}\text{C}$  o quando il campione stampato presenta uno spessore di circa 6.5 mm.

Queste prestazioni meccaniche sono dovute alla presenza nella struttura del PC degli anelli aromatici che conferiscono rigidità alla struttura e possono fornire legami con eventuali gruppi laterali, e agli idrogeni legati agli anelli che possono formare legami con i carbonati polari delle molecole adiacenti. L'insieme di questi fattori aumenta la resistenza al movimento molecolare che è responsabile dell'alta resistenza meccanica.

Gli stessi fattori che creano le condizioni per un aumento della resistenza, permettono un aumento anche dell'energia necessaria alla fusione. Il PC ha una buona resistenza al creep in un ampio intervallo di temperatura e una ottima stabilità dimensionale; queste proprietà sono, come per le proprietà precedenti, dovute agli anelli aromatici nella struttura e alle forti interconnessioni molecolari.

Il PC è sensibile all'attacco degli aromati, a solventi acidi così come quelli polari, e ha bassa resistenza a soluzioni alcaline, inoltre per la sua natura polare, il PC assorbe quantità significative di umidità e manifesta una lieve sensibilità idrolitica quindi prima di qualsiasi processo deve essere essiccato.

La trasparenza e la resistenza al calore ( la  $T_g$  è intorno ai  $150^{\circ}\text{C}$  ) del polycarbonato sono estremamente importanti per la sua applicazione e commercializzazione, inoltre il BPA-PC ha un basso indice di infiammabilità (indice d'ossigeno  $\approx 26$ ) che può essere migliorato mediante l'uso di additivi e ritardanti di fiamma. Tuttavia è noto che il polimero tende ad ingiallire per effetto della radiazione UV, a dilatarsi al calore e di essere particolarmente sensibile a graffiature causa scarsa durezza superficiale.

### 1.3. Il polimetilmetacrilato (PMMA)

Il Polimetilmetacrilato, o PMMA, è un polimero termoplastico amorfo trasparente che è stato prodotto i primi anni del 1930. La storia e lo sviluppo di questo polimero sono associati alla persona di Otto Röhm che, nel 1932, fu il primo a polimerizzare il metil-metacrilato in fogli trasparenti. Negli anni successivi si ottennero i primi compounds di PMMA processabili.

Il PMMA appartiene al gruppo dei polimeri acrilici, che si ottengono dalla polimerizzazione di diversi acidi, come l'acido acrilico (o acido 2-propenoico,  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ), metacrilico ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$  e dai loro esteri (ad esempio il metacrilato di metile,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ ). Il plexiglas (altro nome commerciale del PMMA) è ottenuto dalla polimerizzazione radicalica vinilica del metacrilato di metile, estere dell'acido metacrilico. La polimerizzazione radicalica inizia dalla scissione omolitica di un iniziatore, perossido o azonitrile.

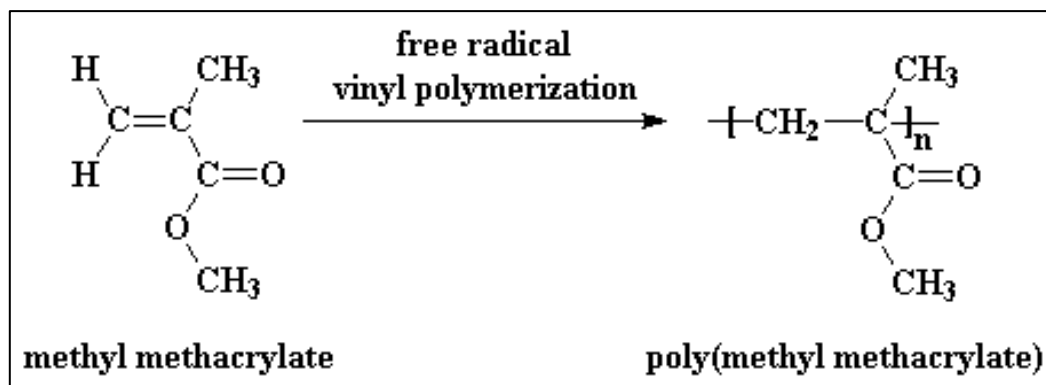


Figura 5: Polimerizzazione radicalica vinilica del MMA in PMMA

Il PMMA ha presenta generalmente un peso specifico di  $1,24 \text{ g/cm}^3$  e fonde a  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ .

E' un polimero termoplastico, leggero, molto stabile alla luce, poco ossidabile, più trasparente del vetro, duro, con buone caratteristiche meccaniche, abbastanza resistente agli aggressivi chimici, ma facilmente scalfibile.

La sua struttura è prevalentemente sindiotattica ed in parte atattica: è stato valutato che la configurazione del PMMA commerciale sia sindiotattica per il il 54%, atattica per il 37%, mentre il rimanente 9% viene attribuito ad una fase isotattica; a temperature sotto i  $-78^\circ\text{C}$  la sindiotatticità sale oltre il 78%.

I sostituenti sugli atomi carbonio- $\alpha$  riducono la flessibilità di catena ma, essendo in numero limitato, portano comunque ad una  $T_g$  significativamente più elevata rispetto ad altri

termoplastici quali, ad esempio, il polietilene, ed è in genere attribuita a forze intermolecolari di tipo dipolare.

A causa delle caratteristiche di polarità il PMMA non possiede considerevoli proprietà di isolamento elettrico. Dal momento che i gruppi polari sono collocati nelle catene laterali essi non sono immobilizzati a temperature attorno a quella di transizione vetrosa quindi il polimero possiede valori sia della costante dielettrica che del fattore di potenza piuttosto elevati a temperature anche al di sotto della  $T_g$ . Queste catene laterali, comunque, appaiono relativamente immobili attorno ai 20°C, dando una transizione secondaria sotto la quale le proprietà elettriche subiscono un significativo miglioramento. Anche l'aumento di duttilità sui 40°C è associato a questa transizione secondaria, spesso chiamata transizione  $\beta$ .

Gli utilizzi sono i più svariati, si va da enormi finestre monoblocco spesse a più di 30 mm perfettamente trasparenti (si pensi agli acquari), a vetrate antiurto come quelle nei campi di hockey, all'utilizzo in oli lubrificanti per abbassamento del punto crioscopico. Il plexiglas è anche largamente usato in edilizia, sia per *esterni* (coperture trasparenti in edifici, coperture per pensiline, vetrate infrangibili, parapetti, elementi di arredo urbano come fontane), che per *interni* (elementi da esposizione, mobili, parapetti di scale, pannelli decorativi, corpi illuminanti, vasche idromassaggio).

I semilavorati si congiungono per incollaggio o saldatura delle parti attraverso il calore e possono essere metallizzati od opacizzati.

Il plexiglas può anche essere colorato, mescolando granuli colorati a granuli di polimero incolore durante lo stampaggio.

## 1.4. Il blend polimerico: PC-ABS

Il PC-ABS è un blend costituito da policarbonato e dal copolimero acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS). Il blend PC-ABS fa parte dei cosiddetti tecnopolimeri per via delle buone prestazioni, in particolare esibiscono una favorevole combinazione di resistenza al calore, rigidità e processabilità. Il settore applicativo in cui trova un maggior utilizzo è quello dell'automotive e dell'illuminazione.

L'ABS può essere prodotto secondo tre differenti tecniche: emulsione, sospensione e polimerizzazione di massa. E' costituito da due differenti composizioni chimiche e coesiste come due fasi separate, la cui compatibilità è determinata dalla loro struttura e microstruttura chimica. In genere si ha una fase continua (matrice), definita dal copolimero stirene e acrilonitrile (SAN), e una fase dispersa caratterizzata dal butadiene.

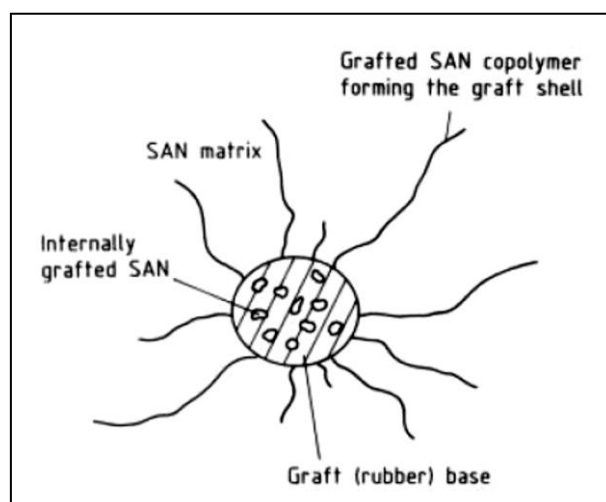


Figura 6: Struttura schematica del ABS

I polimeri di ABS presentano un'alta tenacità, una discreta rigidità e una buona resistenza al calore, agli agenti chimici ed alla frattura da stress ambientale. Il SAN costituendo la fase continua è responsabile delle principali proprietà chimiche del polimero. Difatti la presenza del solo legame C-C favorisce una resistenza generale alle soluzioni acquose di acidi, sali o basi e, allo stesso tempo, una maggiore presenza di acrilonitrile (AN) riduce il rischio di frattura, la quale dipende anche dalla concentrazione di butadiene.

L'acrilonitrile è inoltre responsabile della resistenza e rigidità del polimero.

Tale blend presenta una  $T_g$  compresa tra i 100-120°C .

In genere il PC conferisce rigidità e resistenza termica, mentre l'ABS, di costo inferiore, migliora la resistenza meccanica a bassa temperatura, l'invecchiamento fisico, la processabilità.

Sono state fatte parecchie ricerche riguardo questi blend, ma la conoscenza scientifica riguardo il loro comportamento è limitata per via della complessità del sistema. Infatti consistono in quattro specie polimeriche e tre fasi aventi morfologia che dipende da molti fattori: caratteristiche molecolari dei componenti, composizione dell'ABS, composizione del blend, proprietà reologiche, condizioni di processing, trattamenti termici. Molti fattori influenzano le proprietà del PC-ABS, come il contenuto di acrilonitrile, il peso molecolare del PC, le condizioni di processing, la storia termica. Le due più importanti variabili nel componente ABS sono la concentrazione dell'AN nella fase SAN ed il contenuto di gomma.



### 1.5. La poliammide caricata fibra vetro (PA-GF)

Le poliammidi, più comunemente chiamate Nylon, sono dei polimeri lineari caratterizzati dalla presenza ricorrente, nella catena principale, del gruppo ammidico –NH-CO-.

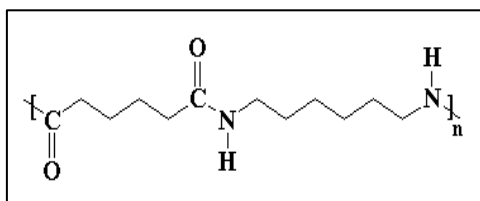


Figura 7 : Struttura di una poliammide

Le prime pubblicazioni inerenti la policondensazione dei Nylon risalgono al 1929, ma la vera svolta si verificò nel 1935 quando W.H. Carothers sintetizzò il primo nylon, ovvero il poli-esametilene-adipammide. Nel 1938 iniziò la produzione a livello commerciale della poliammide e nello stesso anno venne prodotto il Nylon 6.

Il PA può essere sintetizzato per polimerizzazione per condensazione di una diammina ed un acido carbossilico, o derivati, e per apertura dell'anello di un caprolattame a seguito di una idrolizzazione e successiva polimerizzazione a caldo.

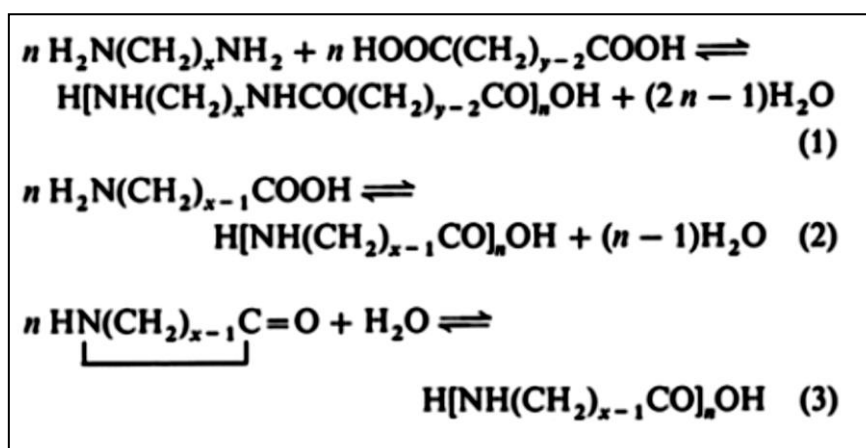


Figura 8: 1) polimerizzazione per reazione tra una diammina e un acido carbossilico; 2) reazione con un ω-amminoacido; 3) apertura di un caprolattame

In generale si possono individuare diverse classi di poliammidi, quali le poliammidi alifatiche e semi-aromatiche, che caratterizzano i Nylon, e le poliammidi aromatiche, che sono funzionali alla produzione di poliaramidi come Kevlar® o Nomex®.

Il carattere fortemente polare del gruppo  $-\text{CO}-\text{NH}-$  provoca il formarsi di legami a ponte idrogeno fra le molecole vicine e sono gli stessi numerosi legami a idrogeno, che si hanno intercatena, che danno origine a intense forze di coesione molecolare. Questo determina delle ottime caratteristiche meccaniche con un elevato modulo elastico, durezza e resistenza all'abrasione. Il punto di fusione è generalmente elevato, tra 220 e 275°C a seconda della poliammide, mentre la transizione vetrosa si osserva a temperature di poco superiori alla temperatura ambiente. Ciò significa che la temperatura di rammollimento delle PA è relativamente bassa e di conseguenza questi prodotti non possono essere esposti a carichi continui, anche se possono essere utilizzati a temperature vicine a quella di fusione.

Queste sono le principali caratteristiche che favoriscono l'impiego delle poliammidi in molte applicazioni e particolarmente, come fibre tessili. Aumentando la temperatura e la percentuale di assorbimento di acqua, diminuisce anche la permeabilità al vapore delle poliammidi, mentre la permeabilità ai gas, che solitamente è ridotta, aumenta leggermente. Grazie al fatto che la catena principale del nylon è molto regolare e simmetrica, i nylon sono spesso cristallini. A seconda della velocità di raffreddamento, la cristallinità della PA può variare tra il 10% e il 50-60%. Queste sono resistenti ai solventi, agli oli, ai grassi, ai carburanti, alle soluzioni alcaline poco concentrate, ai chetoni e all'acqua bollente (sono sterilizzabili); mentre non sono resistenti a forti concentrazioni alcaline o di acidi.

I gruppi polari rendono le poliammidi piuttosto igroscopiche, ma allo stesso tempo ne migliorano notevolmente la resistenza all'urto, dato che le molecole d'acqua adsorbite fanno da plastificante e aumentano la tenacità del materiale.

Aumentando il rapporto tra gruppi  $\text{CH}_2$  e i gruppi di  $-\text{CO}-\text{NH}-$  diminuisce la capacità di assorbire l'acqua e aumentando la distanza tra i gruppi ammidici, ossia aumentando il numero di gruppi  $\text{CH}_2$ , le forze intermolecolari diminuiscono.

Rinforzando il polimero con fibre di vetro è possibile incrementare drasticamente le proprietà meccaniche, migliorare la resistenza agli oli ed incrementare la stabilità termica.

In commercio è possibile reperire compound con un contenuto in fibra che può arrivare fino al 45% in peso, ciò implica che il polimero avrà delle proprietà estremamente variabili in funzione della percentuale di fibra e delle caratteristiche specifiche di quest'ultima: diametro, lunghezza, orientazione e resistenza all'interfaccia con la matrice.

## Capitolo 2

### Lo stampaggio ad iniezione

#### 2.1. Introduzione

Lo stampaggio ad iniezione è un processo largamente utilizzato per la lavorazione di polimeri termoplastici (ma anche termoindurenti) e per la produzione discontinua di manufatti caratterizzati dalle più svariate forme, dimensioni e peso.

Il concetto fondamentale è il seguente: la materia plastica viene fusa, o meglio plastificata, e quindi spinta nella cavità di uno stampo dove solidifica prendendone la forma, al termine del processo il pezzo così ottenuto viene estratto dallo stampo e il ciclo può ricominciare.

Tale tecnologia fece la sua comparsa intorno al 1920 ma fu solo poco prima della seconda guerra mondiale che vennero realizzate macchine in cui la pressione di iniezione veniva fornita da circuiti pneumatici anziché da sistemi di leve. Negli anni '50 venne compiuto un grande passo avanti con la realizzazione delle macchine "a vite punzonante". Con questo sistema fu possibile razionalizzare il processo ed estenderlo a tutti i polimeri termoplastici.

Tra i grandi vantaggi offerti da tale tecnologia, uno dei più importanti è l'ottenere pezzi finiti pronti per l'utilizzo senza necessità di ulteriori riprese; la produttività di un moderno processo di stampaggio è molto elevata e ciò contribuisce alla diminuzione dei costi specie in presenza di grandi produzioni.

#### 2.2. La macchina da stampaggio ad iniezione

Una macchina per lo stampaggio è costituita essenzialmente da una pressa a vite (gruppo di iniezione), il cui fine è quello di garantire la plastificazione e la successiva iniezione del polimero fluidificato, ed un gruppo stampo con i meccanismi di apertura, chiusura ed estrazione (gruppo di chiusura e gruppo stampo).

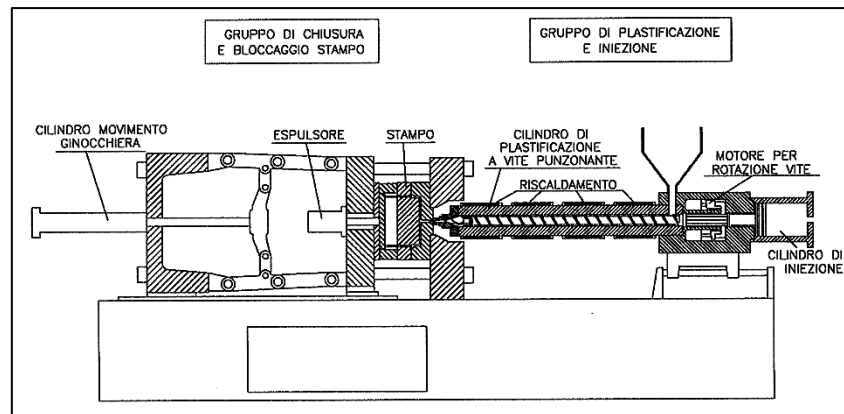


Figura 9: Pressa ad iniezione

Comunemente le fasi di un ciclo di stampaggio sono:

- 1<sup>a</sup> fase: Chiusura e bloccaggio dello stampo
- 2<sup>a</sup> fase: Accostamento gruppo iniezione
- 3<sup>a</sup> fase: Iniezione
- 4<sup>a</sup> fase: Postpressione (mantenimento)
- 5<sup>a</sup> fase: Plastificazione
- 6<sup>a</sup> fase: Scostamento gruppo iniezione
- 7<sup>a</sup> fase: Apertura dello stampo
- 8<sup>a</sup> fase: Estrazione del pezzo (espulsione)

Ma possono essere riassunte in 3 fasi principali: fase di iniezione, fase di mantenimento e fase di raffreddamento.

La vite ruota spingendo in avanti il materiale solido, inserito dalla tramoggia sotto forma di granulato, fino ad una zona adiacente allo stampo, ove la temperatura è prossima a quella di fusione o superiore a quella di transizione vetrosadel polimero. Quando il volume di polimero fuso, accumulato nella camera di iniezione, raggiunge un valore funzionale al riempimento dello stampo, viene spinto attraverso un ugellonella cavità da una traslazione in avanti della vite stessa. Si parla di *fase di iniezione*.

A questo punto il polimero raggiunge la cavità attraverso degli appositi canali, dei quali se ne riconosce uno principale a geometria cilindrica con sezione crescente lungo la direzione di flusso denominato materozza. Inoltre, prima fluire nello stampo, il fuso passa attraverso i canali di adduzione ed un gate ( luce di entrata ), ovvero un tratto di sezione minore.

Riempita la cavità, inizia la *fase di mantenimento*, durante la quale il polimero viene tenuto sotto elevata pressione. In tal modo si vuole forzare l'ingresso nello cavità di altro materiale

per compensare l'aumento di densità e quindi il ritiro del manufatto, che è strettamente collegato con la riduzione di temperatura e la solidificazione.

La solidificazione del polimero al gate sancisce l'inizio della *fase di raffreddamento*; infatti dopo la chiusura del gate il polimero non può più entrare nello stampo qualunque sia la pressione esercitata nella camera di iniezione.

Durante questa fase il polimero si raffredda portandosi gradualmente alla temperatura dello stampo che risulta essere decisamente inferiore rispetto alla temperatura di processo. La diminuzione di temperatura non è più compensata e quindi si riscontra un calo della pressione a volume e densità costanti

Dopo il raffreddamento lo stampo viene aperto ed il manufatto staccato dallo stampo per azione di estrattori automatici.

## **2.3. Gruppo di iniezione**

E' costituito da una tramoggia, una vite senza fine ed un cilindro assemblati insieme. Questo sistema contiene e trasporta il materiale mentre esso fluisce attraverso gli stadi di riempimento, compressione, degassificazione, fusione ed iniezione.

### **2.3.1. Tramoggia**

Il materiale termoplastico è fornito sotto forma di granulo. La tramoggia della macchina contiene questi granuli, che sono trasportati per forza di gravità, attraverso la gola, all'insieme vite-cilindro.

### **2.3.2. Cilindro**

È il luogo dove il materiale si riscalda per gli attriti generati per azione meccanica dalla vite e per azione termica dalle resistenze elettriche, fino a diventare fluido.

### **2.3.3. Vite infinita**

La vite è la parte fondamentale dell'impianto, essa si suddivide in tre zone: alimentazione, compressione e pompaggio. Generalmente è in acciaio da cementazione o da nitrurazione.



degradare il materiale con l'eccessivo riscaldamento. Quando il cilindro è nella sua posizione più avanzata, l'ugello va ad accoppiarsi perfettamente con la sede cava ricavata nella piastra fissa del canale di colata, che deve fare da tenuta durante l'iniezione. Durante lo spurgo il cilindro arretra dal sistema di canali di ingresso, in modo che il materiale possa fluire liberamente dall'ugello.

## 2.4. Stampo

Lo stampo è formato da due parti ancorate a due piastre, di cui una è fissa e l'altra mobile così da rendere possibile l'apertura dello stampo per l'estrazione del manufatto; durante il processo viene mantenuto ad una temperatura controllata al fine di ridurre, se possibile, i tempi ciclo ed evitare un precoce solidificazione del polimero.

Nello stampo, quindi, si distinguono due parti fondamentali:

- la parte mobile (maschio)
- la parte fissa (femmina)

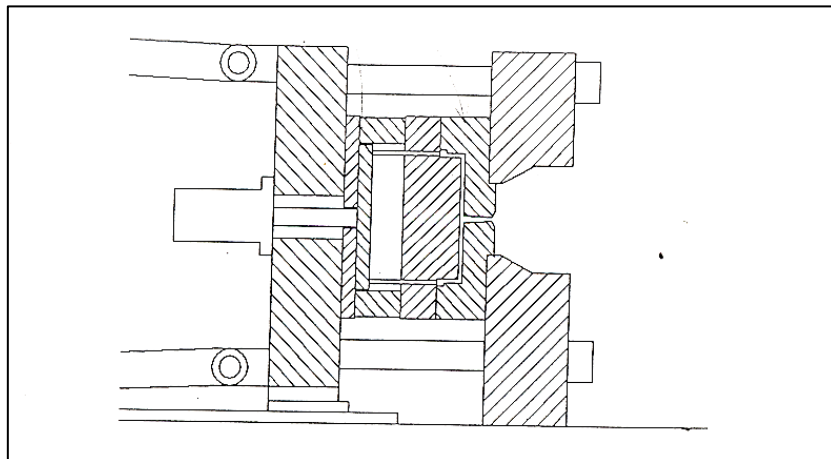


Figura 11 : Stampo

### 2.4.1. Parte fissa

Su di essa è ricavata, solitamente la parte femmina dello stampo; è inoltre dotata della bussola di alimentazione che ha la funzione di far affluire il materiale nell'impronta.

### 2.4.2. Parte mobile

Essa reca la parte maschio dello stampo; ad essa è solidale il sistema di estrazione in quanto, durante l'apertura, il pezzo rimane solidale con il maschio. Il sistema di estrazione è formato da una piastra (detta tavolino) che viene spinta dall'estrattore della macchina; al tavolino sono fissate delle spine che, muovendosi in avanti fanno cadere il manufatto.

### 2.4.3. Sistema di alimentazione

Con materozza si intende un sistema di distribuzione attraverso il quale la massa di materiale termoplastico fluisce dall'ugello di iniezione alle cavità dello stampo. La massa di polimero fuso viene iniettata a velocità elevata nei canali di distribuzione freddi, in corrispondenza fuso pareti avviene, infatti, un raffreddamento della massa fusa.

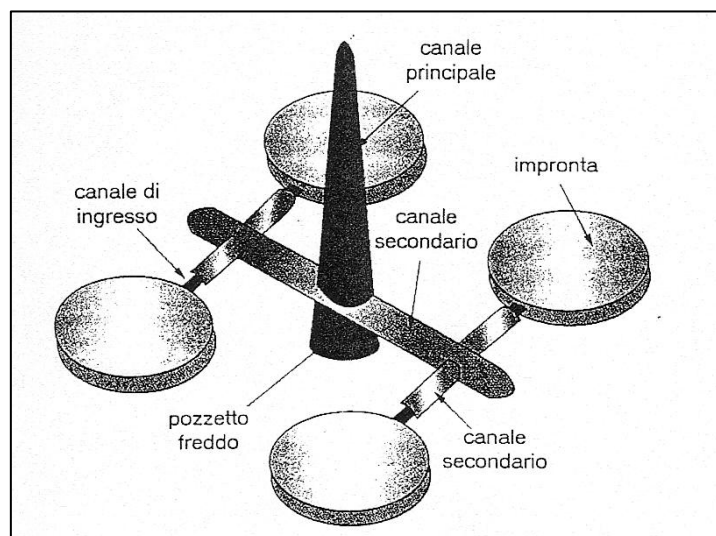


Figura 12 : Materozza

### 2.4.4. Sistema di raffreddamento

Nello stampaggio ad iniezione dei termoplastici, il raffreddamento dello stampo riguarda più dei due terzi del tempo totale di ciclo. Per ottenere il consolidamento del materiale fuso lo stampo deve essere condizionato ad una temperatura più bassa della sua  $T_g$  (temperatura di transizione vetrosa). Un disegno efficace del circuito di raffreddamento riduce il tempo di ciclo, incrementando la produttività generale. Inoltre un raffreddamento uniforme migliora la qualità del pezzo, riducendo gli stress residui e mantenendo precisione e stabilità dimensionale.



Per il raffreddamento dello stampo viene utilizzato un sistema comprendente un'unità di controllo della temperatura, una pompa, un collettore di mandata, delle tubature, canali di raffreddamento nello stampo, un collettore di raccolta.

Il fluido generalmente usato è l'acqua; per applicazioni particolari vengono usati dei refrigeranti che migliorano il rendimento del sistema di condizionamento (quando non si può disporre di acqua alla temperatura di 12-15°C). L'olio si deve utilizzare quando siano necessarie temperature al di sopra dei 90°C, ossia per materiali come il policarbonato e per spessori sottili.

Se lo stampo è troppo freddo si possono avere:

- soffiature e bolle
- striature
- delaminazioni superficiali
- tensioni interne elevate
- incompleto riempimento

Se lo stampo è troppo caldo, invece, si hanno:

- ritiro elevato
- tempi di raffreddamento più lunghi
- riempimento facilitato
- minori tensioni interne

In genere gli stampi sono in acciaio da cementazione, da tempra o molto più spesso INOX in quanto devono garantire elevata lavorabilità, buone proprietà meccaniche, elevata resistenza al calore e shock termici, ottima conducibilità termica e resistenza a corrosione. Inoltre devono essere presi alcuni accorgimenti geometrici come la presenza di angoli di sforno di  $\sim 1^\circ$  e devono essere evitati sottosquadri.

## 2.5. Gruppo di chiusura

Il gruppo di chiusura macchine ad iniezione serve a ricevere lo stampo, esso fornisce i movimenti funzionali per la chiusura, il bloccaggio e l'apertura dello stampo.

Le sue parti fondamentali sono:

- Le piastre
- Le colonne
- Il sistema di chiusura
- Il sistema di estrazione

### 2.5.1. Piastre

Solitamente le piastre sono tre, due fisse ed una mobile. La prima piastra fissa è provvista al centro di un foro svasato ove l'ugello del cilindro si accosta al foro di ingresso dello stampo; su di essa e sulla piastra mobile viene montato lo stampo. Sulla terza piastra, anch'essa fissa, sono posizionati gli organi di regolazione.

### 2.5.2. Colonne

La funzione delle colonne è sostenere e guidare la piastra mobile nei suoi movimenti ma quella fondamentale è assicurare la forza necessaria a tener chiuso lo stampo.

### 2.5.3. Sistemi di chiusura

Il sistema di chiusura assicura la forza necessaria a mantenere chiuso lo stampo, che tenderebbe ad aprirsi per la contropressione generata dal polimero iniettato.

I principali sistemi di chiusura sono:

- Sistema di chiusura meccanica a ginocchiera (semplice fino a 500kN; doppia fino a 10000 kN);
- Chiusura a pistone idraulico (> 1000 kN );
- Chiusura idromeccanica

La forza di chiusura  $F$  può essere sintetizzata dalla seguente equazione

$$F = P \times A$$

**Equazione 1**

Ove  $P$  è la pressione esercitata e  $A$  è l'area soggetta al carico applicato.

### 2.5.4. Sistema di estrazione

Il sistema di estrazione è il mezzo mediante il quale il pezzo viene estratto dallo stampo. Può essere idraulico o meccanico; oggi la maggior parte delle macchine usa il primo che consiste in un pistone idraulico montato sul piano mobile. Al termine del ciclo un interruttore dà il consenso al movimento ed il pistone aziona gli estrattori montati sullo stampo.

## **2.6. Parametri che influenzano il processo**

### ***2.6.1. Temperatura***

La temperatura del materiale fuso varia tra 150 e 300°C, a seconda della materia prima utilizzata. E' molto importante considerare eventuali variazioni di questa temperatura perché con essa variano le caratteristiche termodinamiche (viscosità, calore specifico, ecc.) della resina stessa.

La temperatura di parete dello stampo è di grande importanza per la qualità del pezzo, deve essere il più possibile costante per evitare dei raffreddamenti differenziati che indurrebbero delle tensioni nelle varie zone del manufatto. La temperatura dello stampo normalmente si aggira tra 40 e 120°C, ma può essere di 10°C negli stampi condizionati per esigenze particolari.

### ***2.6.2. Velocità di iniezione***

La velocità di iniezione dipende dal tempo di iniezione voluto, dalla sezione dei canali di iniezione e dagli spessori; si esprime come percentuale della massima velocità di rotazione della vite.

La velocità di rotazione della vite deve essere regolata in funzione del tipo di polimero, per evitare possibili degradazioni per surriscaldamento da attrito.

La velocità di iniezione, che coincide con la portata di iniezione, è quella del movimento assiale della vite, che determina la velocità di avanzamento del flusso. Essa determina il tempo durante il quale il materiale resta fuso a contatto con la superficie fredda dello stampo, con conseguente riduzione della temperatura e relativo aumento della viscosità.

Per contro, la velocità stessa è causa di apporto di calore all'interno della massa per effetto dell'attrito causato dallo scorrimento delle molecole. E' necessario quindi programmare la velocità di iniezione in modo da ottenere un flusso bilanciato termicamente, mantenendo cioè costante la temperatura del polimero lungo tutto il percorso di riempimento della cavità.

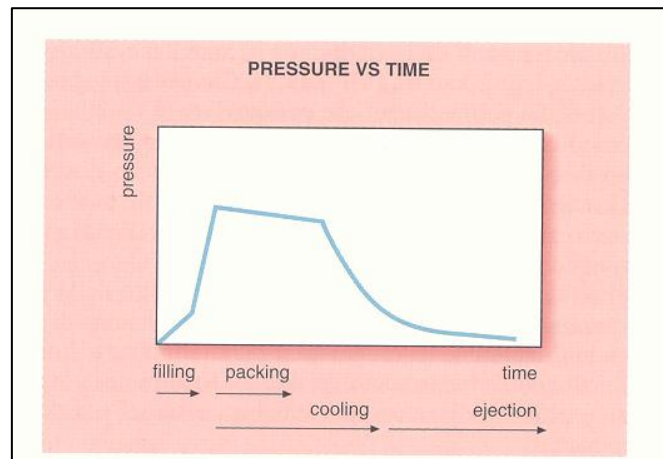
### ***2.6.3. Tempo di iniezione***

Il tempo di iniezione dipende dalla velocità della vite ed influenza tutto il processo, andando ad incidere sulle pressioni, sul fronte di avanzamento del materiale e sulle distorsioni del pezzo.

### ***2.6.4. Pressione***

Il controllo delle pressioni, il momento di commutazione tra la fase di riempimento e quella di mantenimento così come il perdurare di quest'ultima nel tempo assumono un'importanza

fondamentale sulla qualità del pezzo. La figura illustra l'evoluzione "idealizzata" della pressione nello stampo nelle fasi di un ciclo di stampaggio. Durante la fase di iniezione la pressione continua ad aumentare sino a raggiungere un massimo che rimane costante per tutto il tempo di mantenimento in pressione.



**Figura 13** : Andamento della postpressione nel tempo

Per uno stampaggio ideale si suppone che, durante la fase di mantenimento, la pressione locale si riduce con molta gradualità sino al termine della suddetta fase, ossia fino all'avvenuta solidificazione dell'iniezione. La diminuzione della pressione dipende dall'aumento di viscosità dovuto al raffreddamento ed è relativamente bassa, poiché si continua ad applicare pressione e introdurre materiale. La diminuzione con pendenza molto più elevata nella fase successiva è dovuta al raffreddamento senza alcun rincalzo di materiale (contrazione non compensata). E' importante ricordare che la pressione deve essere azzerata prima dell'estrazione, altrimenti può capitare che il manufatto aderisca alle superfici della cavità dello stampo.

In generale è comunque importante soddisfare alcune necessità qualitative del manufatto che richiedono:

- di avere una fase di riempimento sufficientemente rapida, per ottenere la migliore uniformità di temperatura in tutti i punti del manufatto;
- di utilizzare il numero minimo di iniezioni, per ridurre i problemi relativi alle linee di giunzione dei flussi;
- di non superare con le pressioni in gioco i valori corrispondenti alla capacità della pressa.

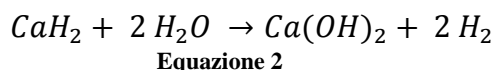
## 2.7. Misurazione del tenore di umidità

### Aquatrac

Il contenuto di acqua nei materiali polimerici ad alte prestazioni ha notevole influenza sulla loro processabilità e sulla qualità del prodotto finito. Per riuscire a valutarne il tenore si è utilizzato il dispositivo Aquatrac di Brabender Messtechnik, ovvero un misuratore di umidità da utilizzare su prodotti solidi granulari, creato per le esigenze dell'industria di processo delle plastiche, che può analizzare quantitativi di umidità inferiori allo 0,0005%.

Il principio su cui si basa l'analisi è assolutamente chimico, e non richiede calibrazioni a seconda del materiale da analizzare.

L'acqua e l'idruro di calcio reagiscono producendo idrogeno, come di seguito indicato:



Questa reazione ha luogo in un recipiente contenente sali ed operativamente si procede facendo il vuoto nella camera di reazione e riscaldando il porta campione. Il reagente viene posizionato in un contenitore che ha per base una maglia metallica e viene posto sopra il porta-campione.

L'acqua che evapora dal materiale reagisce con l'idruro di calcio e genera idrogeno gassoso; la pressione del gas generato è proporzionale al contenuto di acqua nel campione e viene monitorata attraverso un trasduttore piezoelettrico.

Altre sostanze volatili presenti nel campione oltre all'acqua non interagiscono con i reagenti, ma condensano non influenzando quindi la misura, inoltre la presenza di ossigeno non influenza la prova.

Il volume di misura è pari a quello del porta campione, che comprende sia il campione che il reagente. Per coprire più range di analisi possibili, ci sono in dotazione tre porta campioni di acciaio Inox denominati A, B e C, con valori di volume diversi.

Per quanto concerne il peso del campione, non è necessario immettere l'esatto quantitativo prescritto in letteratura, perché è prevista una regolazione manuale del peso da tastiera.

Il campione viene riposto nell'apposito porta-campione, viene creato il vuoto e questa procedura necessita di circa 20 secondi. La pressione che si ottiene viene registrata ed è di 5mbar. Il porta-campione viene quindi riscaldato alla temperatura selezionata (da 80°C a 190°C).

Il segnale elettrico che si ottiene, tenendo in considerazione il peso esatto del campione e la temperatura di analisi, viene tradotto in contenuto di acqua percentuale o ppm.

Differenti range di analisi vengono ottenuti attraverso differenti quantitativi in peso di campione. Al fine di immettere sempre lo stesso volume di gas nella cella, il quantitativo di campione da immettere in macchina dipende dalla densità della sostanza da analizzare (peso specifico del materiale compatto), quindi per tale ragione vengono utilizzati i tre diversi porta-campione.



**Figura 14 :** *Aquatrac BrabenderMesstechnik*

## Capitolo 3

### Caratterizzazione meccanica e dinamico-meccanica

#### 3.1. Prova a trazione

Durante la loro vita in esercizio, tutti i materiali sono soggetti all'azione di forze e carichi; al fine di valutarne le proprietà meccaniche sono state sviluppate in laboratorio varie prove con lo scopo di riprodurre il più fedelmente possibile le condizioni di esercizio. Il comportamento meccanico di una struttura può essere accertato attraverso una prova sforzo-deformazione, nel caso in cui il carico sia statico o vari lentamente nel tempo e sia applicato uniformemente sulla sezione o sulla superficie dell'elemento studiato. Una di queste prove è la cosiddetta *prova a trazione*.

Ogni volta che una forza è applicata ad un solido, questo si deforma in risposta alla sollecitazione. Nel caso di piccole deformazioni, se dopo aver tolto la 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. Perciò è possibile paragonare provini di diverse forme: dividendo la forza applicata  $F$  per l'area della sezione trasversale  $A$  si ottiene lo sforzo  $\sigma$  e dividendo la variazione di lunghezza  $\Delta L$  per la lunghezza iniziale  $L_0$  si ottiene la deformazione  $\varepsilon$  [1]. La relazione fra sforzo e deformazione permette il calcolo del modulo elastico  $E$ :

$$\frac{F}{A} = \sigma = E\varepsilon$$

Equazione 3

Il modulo elastico rappresenta quindi la pendenza della curva sforzo-deformazione cioè 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 a 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  $\sigma$ - $\varepsilon$  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 ho la rottura del pezzo.

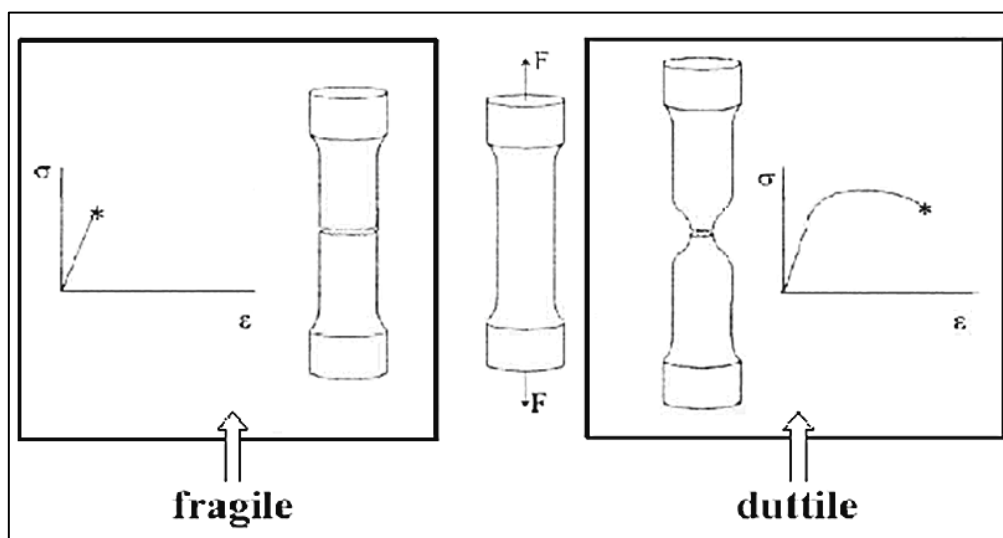


Figura 15 : Comportamento fragile e duttile di un materiale

Una spiegazione del comportamento elasto-plastico si può dare analizzando la struttura e l'organizzazione delle macromolecole del polimero. In campo elastico la deformazione avviene per un movimento recuperabile delle catene, che è rappresentato dal disaggrovigliamento delle molecole nella zona amorfa. Dopo aver 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 ultima fase si passa gradualmente dalla rottura dei legami secondari e dal disaggrovigliamento delle macromolecole alla vera e propria rottura della catena principale.



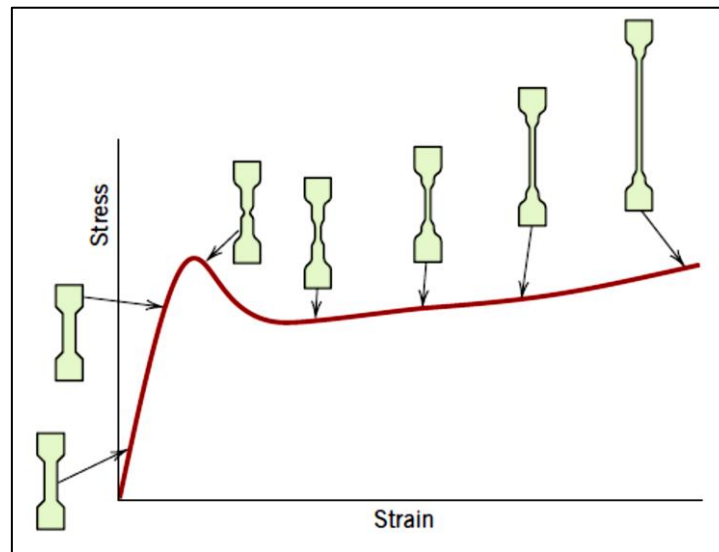


Figura 16: Tipica curva sforzo-deformazione di un polimero

### 3.1.1. Il dinamometro

Per verificare le proprietà meccaniche dei polimeri in esame sono stati effettuati dei test meccanici che prevedevano l'utilizzo di un dinamometro Galdabini SUN 2500 con cella di carico 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;
- Carico a snervamento;
- Carico a rottura.

I provini per l'esecuzione del test a trazione sono a forma di osso di cane tipo 1A: essi presentano i parametri geometrici e dimensionali previsti dalla normativa UNI EN ISO 527 [2].



**Figura 17** : Dinamometro GaldabiniSun 2500

**Tabella 1** : Caratteristiche geometriche osso di cane per prova a trazione

<b>Caratteristica geometrica</b>	<b>Dimensioni (mm)</b>
Lunghezza totale	150
Lunghezza della parte utile	60
Raggio	60
Larghezza dell'estremità	120
Larghezza della parte utile	10
Spessore	4

I campioni 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.



**Figura 18** : Estensimetri dinamometro GalbiadiniSun 2500

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 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  $\sigma_{prec}$  soddisfi la relazione

$$\sigma_{prec} \leq 5 \cdot 10^{-4} E_t$$

**Equazione 4**

$E_t$  rappresenta il modulo teorico del materiale in esame.

Il provino viene sollecitato fino al raggiungimento di valori di deformazione del 3% 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 0,25% come previsto dalla norma.

Nella prova a rottura il test è stato condotto alla velocità di 50 mm/min con una sollecitazione iniziale di 0,50MPa.

### 3.2. Prova ad impatto IZOD

Al fine di determinare l'influenza dell'invecchiamento sulle proprietà meccaniche ed in particolare, sulla resistenza all'impatto, sono state eseguite delle prove di resilienza Izod. Il test consiste nella misura dell'energia necessaria alla rottura di un provino opportunamente intagliato oppure del campione tale quale: il provino viene impattato da un pendolo che viene lasciato oscillare da un'altezza conosciuta. L'energia potenziale iniziale del pendolo è nota e dopo l'impatto lo strumento restituisce direttamente, da un encoder digitale, il valore dell'energia assorbita J, a cui va sottratto un valore costante dovuto all'energia persa per attrito.

Nei dispositivi più recenti è possibile inserire manualmente le dimensioni dei campioni ed ottenere conseguentemente anche la resistenza ad impatto, espressa in  $\frac{KJ}{m^2}$ .

Per le prove di nostro interesse è stato utilizzato un pendolo per prove ad impatto CEAST 9010 della INSTRON, questo dispositivo è in grado di valutare la resistenza dei materiali termoplastici per fragilità in condizioni d'impatto standard secondo le norme Charpy, Izod e Dynstat, con energie dai 0,5 ai 5,5 J [3].



**Figura 19 : IZOD Ceast 9010 INSTRON**

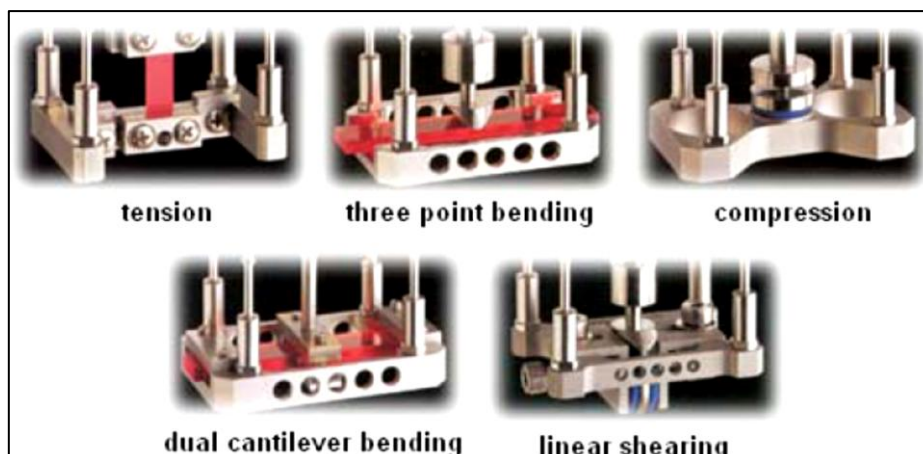
### 3.3. Analisi dinamico-meccanica (DMA)

La DMA, basata sulla misura della frequenza di risonanza e sullo smorzamento meccanico di un materiale sottoposto a flessioni periodiche di ampiezza selezionata, è particolarmente utile per caratterizzare il modulo di rigidità dei materiali e per rivelare transizioni associate ai movimenti delle catene dei polimeri. Il campione è deformato mediante l'applicazione di una sollecitazione fornita da un motore mentre l'allungamento risultante è misurato da un trasduttore di posizione.



**Figura 20** : DMA Q800 TA Instruments

Uno strumento di analisi DMA può deformare un provino in molti differenti modi mediante dispositivi intercambiabili. Il supporto per flessione è usato per campioni solidi di bassa e moderata rigidità, il sostegno per compressione e taglio può essere usato per materiali teneri e persino per liquidi ad alta viscosità, quello per tensione è particolarmente utile per fibre, films ed elastomeri. I tempi di gel e reticolazione dei liquidi possono essere calcolati imbevendo una treccia di fibra di vetro montata su di un sistema di sostegni per flessione mentre coloranti e vernici possono essere studiati supportati da una sottile lamina metallica.



**Figura 21** : Geometrie delle clamp disponibili per DMA a seconda della tipologia di campione analizzato

### 3.3.1. Il modello viscoelastico

La teoria della viscoelasticità è di facile comprensione se si fa riferimento a due modelli ideali: il solido elastico e il liquido viscoso [4].

Un solido elastico ha una forma ben definita e l'applicazione di forze esterne lo porta ad una nuova forma di equilibrio. Il solido immagazzina tutta l'energia ottenuta dal lavoro compiuto dalle forze esterne e tale energia, disponibile alla rimozione della forza applicata, permette al solido di ritornare esattamente alla forma originaria. Un solido ideale soggetto ad uno sforzo si deforma elasticamente: l'energia spesa nella deformazione si conserva sotto forma di energia potenziale elastica ed è restituita quando viene rimosso lo sforzo applicato.

Al contrario, i fluidi ideali subiscono deformazioni totalmente irreversibili: in altre parole, tutta l'energia spesa per imporre la deformazione è dissipata sotto forma di calore e non può essere restituita annullando la deformazione stessa (comportamento puramente viscoso).

La legge di Hooke e la legge di Newton descrivono rispettivamente il comportamento dei corpi elastici e dei fluidi viscosi, definendo le relazioni sforzo-deformazione per i due casi.

$$\sigma = E\varepsilon$$

**Equazione 5:** Legge di Hooke

$$\sigma = E\varepsilon\tau = \gamma\mu$$

**Equazione 6:** Legge di Newton

$\sigma$  = carico applicato

$E$  = modulo di Young

$\varepsilon$  = deformazione

$\tau$  = tensione tangenziale

$\gamma$  = gradiente di velocità

$\mu$  = viscosità

I principali metodi per la caratterizzazione del comportamento viscoelastico sono tre : *creep*, *stress relaxation* e *dynamic mechanical analysis*. Tutti i modelli sono correlati fra loro e difatti vi sono svariati modelli matematici in grado di ricavare valori di creep e stress relaxation a partire dai dati ottenuti da un analisi DMA [5] . Per il nostro caso di studio si approfondiranno i fenomeni di creep.

### 3.3.2. Creep

Le prove di creep sono condotte applicando una sollecitazione costante al campione e misurando l'andamento temporale della deformazione; tolto il carico si può valutare il creep recovery, cioè il ritorno della deformazione nel tempo. In figura è riportato il confronto della risposta a creep di un solido elastico e di un generico materiale viscoelastico lineare all'applicazione di un carico. Nel solido elastico la deformazione segue l'andamento del programma di carico, in proporzionalità esatta all'entità del carico applicato. Gli stessi carichi sono applicati ad un materiale viscoelastico lineare; in tal caso la deformazione totale è la somma di tre contributi:  $\varepsilon_1$  ed  $\varepsilon_2$  sono rispettivamente la deformazione elastica istantanea e quella ritardata, mentre  $\varepsilon_3$  è una deformazione residua non recuperabile, dovuta allo scorrimento viscoso.

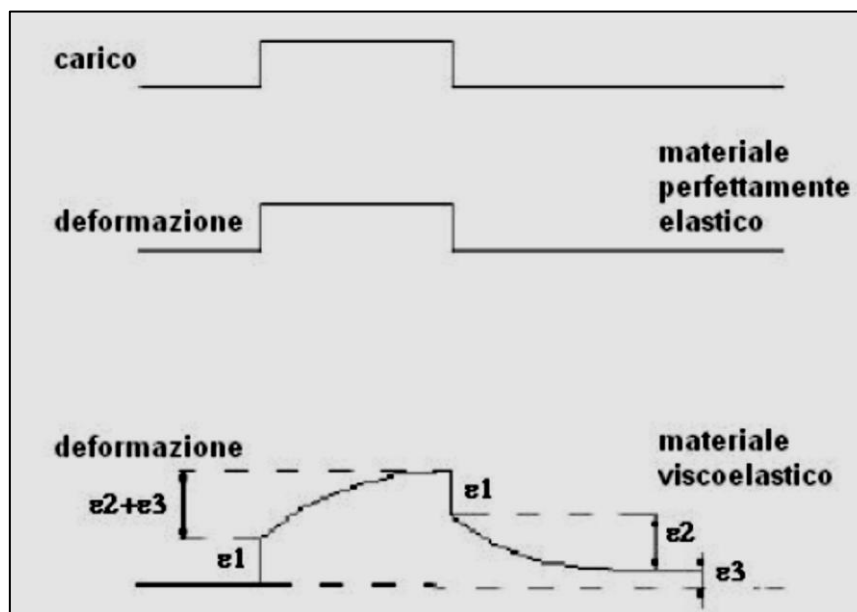


Figura 22 : Andamento della deformazione e del carico nel tempo

Si definisce in tal modo una grandezza  $J(t)$ , detta cedevolezza o creep compliance, funzione del tempo e somma di più contributi:

$$\frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} = J_U + J_R + J_3$$

Equazione 7

La deformazione nel tempo è descritta dalla seguente formula

$$\varepsilon(t) = J_{(t)}\sigma_0$$

Equazione 8

Nei polimeri reticolati, se il carico è applicato per un tempo sufficientemente lungo, la deformazione raggiunge un valore limite costante nel tempo caratterizzato da  $J_e$  (equilibrium compliance),

$$\varepsilon(t^*) = J_{(t^*)}\sigma_0 = J_e\sigma_0$$

Equazione 9

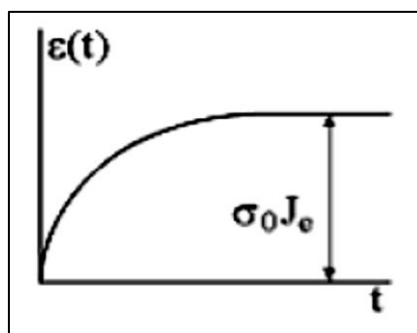


Figura 23 : Andamento della deformazione nel tempo

in questo caso non si presenta il termine  $J_3$ , vale a dire che la deformazione è completamente recuperata.

La deformazione residua è quantificabile come

$$\varepsilon_r(t) = \sigma_0 J_e - \sigma_0 J_{(t-t^*)}$$

Equazione 10

risulta chiaro che il recupero della deformazione avviene con lo stesso andamento con il quale la deformazione si era manifestata e di conseguenza, una volta tolto il carico, il recupero completo avviene dopo un tempo pari a  $t^*$ .



Questo è ben visibile dal seguente sviluppo

$$\varepsilon_r(t^*) = \sigma_0 J_e - \sigma_0 J_{(2t^*-t^*)} = \sigma_0 J_e - \sigma_0 J_{(t^*)} = \sigma_0 J_e - \sigma_0 J_e = 0$$

**Equazione 11**

Se il carico viene tolto a tempi inferiori a  $t^*$  l'andamento del recupero è diverso da quello della curva che descrive il comportamento della deformazione che si manifesta inizialmente alla comparsa del carico.

$$\varepsilon_r(t) = \sigma_0 J_{(t_1)} - \sigma_0 J_{(t-t_1)}$$

**Equazione 12**

I termini  $J_U$  e  $J_R$  rappresentano rispettivamente il termine unrelaxed, cioè la risposta immediata elastica, ed il termine relaxed, il cui valore dipende dal tempo. La funzione  $J(t)$  ha un andamento a sigmoide e vale  $J_U$  all'origine dei tempi e tende a  $J_R$  asintoticamente.

Altri materiali, quali i polimeri non reticolati, sotto carico costante, raggiungono una condizione di flusso stazionario dove la velocità di deformazione è costante e definita da un unico parametro, la viscosità newtoniana  $\mu$ . In questo caso non si presenta il valore limite  $J_e$  ma si parla di steady-state compliance  $J_e^0$ , ottenibile sottraendo il contributo viscoso al tempo  $t^*$ .

$$J_e^0 = J_e - \frac{t^*}{\mu}$$

**Equazione 13**

Infatti in questo caso la deformazione è data dalla somma di un contributo elastico e di uno viscoso.

Al tempo in cui cessa il caricamento del materiale si ha

$$\varepsilon(t^*) = \sigma_0 J_e^0 + \sigma_0 \left( \frac{t^*}{\mu} \right)$$

**Equazione 14**

Una volta che lo sforzo non agisce più sul materiale viene recuperata solo la deformazione elastica che risulta:

$$\varepsilon_r(t) = \sigma_0 J_e^0 + \frac{\sigma_0 t^*}{\mu} - \sigma_0 J_{(t-t^*)}$$

**Equazione 15**

Dopo un tempo sufficientemente lungo resta solo la deformazione viscosa  $\varepsilon_{r,viscosa}$

$$\varepsilon_{r,viscosa} \equiv \varepsilon_3 = \sigma_0 \left( \frac{t^*}{\mu} \right)$$

Equazione 16

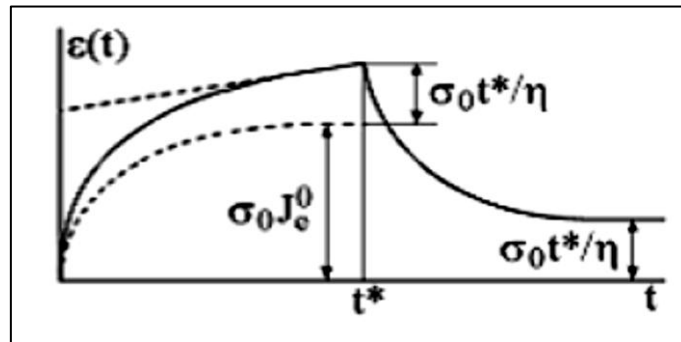


Figura 24 : Andamento del fenomeno di Creep nel tempo

La presenza di un equilibrium compliance permette di definire un materiale come un solido viscoelastico, mentre nel secondo caso la presenza di scorrimento viscoso indica che abbiamo a che fare con liquidi viscoelastici.

### 3.3.3. Time-Temperature Superposition

Le proprietà lineari viscoelastiche dei polimeri sono dipendenti sia dal tempo che dalla temperatura. Perciò quando cerchiamo di descrivere il comportamento di un materiale in un lungo periodo di tempo o se vogliamo applicare valori d'analisi fuori dai limiti di misurabilità della strumentazione si può utilizzare una relazione empirica che correla tempo e temperatura. Tale relazione è nota come principio di sovrapposizione tempo-temperatura (*time-temperature superposition*) o TTS.

Difatti è stato dimostrato che i dati viscoelastici ottenuti in analisi ad una certa temperatura possono essere sovrapposti con quelli ricavati a differenti temperature semplicemente traslando le curve nel tempo. Tali valori possono essere collezionati svolgendo prove in condizioni isoterme (creep o stress relaxation) oppure esperimenti con frequenze multiple. La multiplazione è il meccanismo per cui più canali trasmissivi in ingresso condividono la stessa capacità trasmissiva disponibile in uscita, combinando flussi di dati digitali (detti segnali tributari) in un unico segnale (detto multiplato) trasmesso in uscita sullo stesso collegamento fisico.

Dopo aver selezionato una curva di riferimento ed aver traslato gli altri dati in funzione del tempo o della frequenza è possibile generare una *master curve* (curva maestra), che copre un range temporale spesso non accessibile dall'analisi.

La traslazione necessaria per la formazione della curva maestra può essere quantificata dal parametro  $a_t$  noto come *temperature shift factor* (una funzione della temperatura).

$$a_t = \frac{t_T}{t_{TR}}$$

**Equazione 17**

Ove  $t_T$  è il tempo richiesto per raggiungere un dato valore di modulo di stress relaxation o creep compliance alla temperatura  $T$  e  $t_{TR}$  è il tempo richiesto per avere lo stesso valore di modulo o compliance alla temperatura di riferimento  $T_R$ .

Il problema principale di questa formula è che permette di traslare le curve solo per le temperature alle quali sono stati ricavati i dati. Con l'intento di superare questo limite e poter generare delle master curve a differenti valori di temperatura sono state sviluppate diverse funzioni in grado di fittare i fattori di shift ottenuti appropriatamente.

La funzione più comune utilizzata per questo scopo è l'equazione di Williams-Landel-Ferry (WLF)

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}$$

Equazione 18

Nella Equazione 18  $T_0$  è la temperatura di riferimento,  $C_1$  e  $C_2$  sono costanti,  $T$  è la temperatura misurata e  $a_T$  è il fattore di shift. Per molti polimeri amorfi si è riscontrato che  $C_1 = 17.4$  e  $C_2 = 51.6$  quando  $T_0$  uguaglia la  $T_g$  (temperatura di transizione vetrosa).

La WLF è tipicamente usata per descrivere il comportamento di polimeri nella regione di transizione vetrosa, difatti si assume che la frazione di volume libero, al di sopra della  $T_g$ , aumenti linearmente con la temperatura. Il modello inoltre considera che al crescere del volume libero del materiale corrisponda un celere calo della viscosità.

Un ulteriore modello comunemente utilizzato è la relazione di Arrhenius

$$\log a_T = \frac{E}{R(T - T_0)}$$

Equazione 19

In questa equazione (Equazione 19)  $E$  è l'energia di attivazione associata alle transizioni di rilassamento,  $R$  è la costante dei gas ( $R = 8.315 \text{ J/mole } ^\circ\text{C}$ ),  $T$  è la temperatura registrata,  $T_0$  è la temperatura di riferimento e  $a_T$  è il fattore di traslazione. In genere Arrhenius è tipicamente usato per descrivere i fenomeni viscoelastici associati a transizioni di rilassamento o transizione vetrosa per i polimeri semicristallini, ma può essere utilizzata anche quando  $T > T_g + 100$  o  $T < T_g$  [4] [6] [7] [8].

## Capitolo 4

### Modello costitutivo viscoelastico

#### 4.1. Introduzione

Il comportamento meccanico fondamentale di un materiale viscoelastico è riassunto da Fung nei seguenti termini: *“Quando un corpo è istantaneamente deformato e quindi lo stato deformativo è mantenuto costante, allora si osserva che lo stato tensionale va riducendo la propria intensità nel tempo: tale fenomeno è denominato “stress relaxation”. Se il corpo è istantaneamente sottoposto ad uno stato tensionale che viene poi mantenuto costante, allora si osserva che lo stato deformativo evolve nel tempo incrementando la propria entità: tale fenomeno è denominato “creep”. Se il corpo è sottoposto all’azione di una storia di carico ciclica, allora si osserva che nella fase di intensificazione del carico la relazione sforzo – deformazione assume andamento diverso rispetto alla fase di attenuazione: tale fenomeno è denominato “isteresi””* [9].

Da un punto di vista microstrutturale, il comportamento viscoelastico può essere pensato come una conseguenza del fatto che i processi di adattamento del materiale alla sollecitazione applicata sono caratterizzati da una velocità finita, richiedendo, di conseguenza, un tempo finito per completarsi.

Da un punto di vista matematico, un punto materiale viscoelastico può essere identificato così come un punto materiale dotato di memoria, ovvero un punto materiale il cui stato termomeccanico attuale è determinato dalla storia passata e presente del processo termocinetico.

Un tale comportamento può essere formalizzato esprimendo le relazioni costitutive per mezzo di funzionali estesi sull’intera storia del processo termocinetico (integrali di convoluzione). Si può altrimenti procedere mantenendo il formalismo del punto materiale termoelastico ed aggiungendo semplicemente una dipendenza per la funzione densità di energia libera di Helmholtz nei confronti di un opportuno set di parametri interni.

Tali parametri interni descrivono lo stato microstrutturale del punto materiale e subiscono una evoluzione nel tempo in relazione al processo termocinetico.

Restringendo l'analisi al campo della meccanica pura, la relazione costitutiva ridotta per la funzione densità di energia libera di Helmholtz assume la forma:

$$\begin{aligned}\tilde{\psi} &= \tilde{\psi}(\mathbf{C}, \mathbf{q}_i; \mathbf{X}) \\ i &\in \{1, 2, \dots, n\}\end{aligned}$$

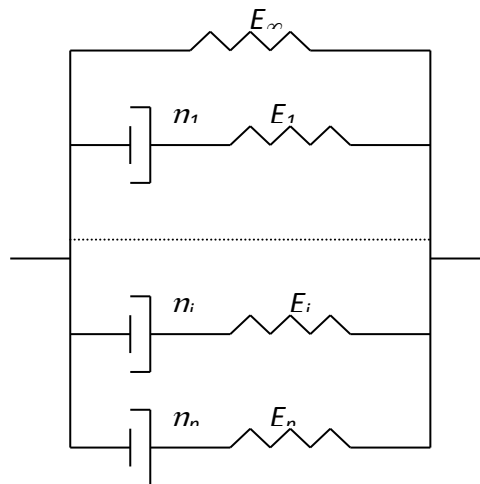
**Equazione 20**

dove i termini  $\mathbf{q}_i$  costituiscono i parametri interni.

Da un punto di vista fisico, i processi di adattamento microstrutturale alla sollecitazione applicata possono essere interpretati così come processi viscosi, a ciascuno dei quali è associato un parametro interno  $\mathbf{q}_i$ , indicativo della tensione rilassata in corrispondenza del processo stesso.

## 4.2. Modello microstrutturale a n-rami viscosi

Facendo riferimento al modello riportato in Figura 25 (modello di Zener), a ciascun processo viscoso è associato un sistema molla – pistone (elemento di Maxwell), caratterizzato per mezzo di una rigidezza  $E_i$  ed una viscosità  $\eta_i$ :



**Figura 25:** Modello viscoelastico a n-rami viscosi

Si definisce rigidezza istantanea la rigidezza che il sistema dimostra subitaneamente nei confronti di una sollecitazione oppure di una variazione della sollecitazione applicata:

$$E_0 = E_\infty + \sum_{i=1}^n E_i$$

**Equazione 21**

La rigidità istantanea è responsabile della risposta elastica istantanea del sistema; indicato allora con  $\varepsilon(t)$  lo stato deformativo attuale, a questo corrisponde una tensione elastica istantanea fornita dalla seguente:

$$\sigma_0(t) = E_0 \varepsilon(t)$$

**Equazione 22**

Si definisce invece rigidità di equilibrio  $E_\infty$  la rigidità che il sistema dimostra una volta che sono state raggiunte condizioni di equilibrio, ovvero una volta che i processi viscosi (scorrimenti nei pistoni) sono terminati. La risposta di equilibrio, in termini di tensione, è allora:

$$\sigma_\infty = E_\infty \varepsilon$$

**Equazione 23**

Si è soliti rapportare le rigidità associate ai vari processi viscosi e la rigidità di equilibrio alla rigidità istantanea, introducendo dei termini di rigidità relativa:

$$\gamma_i = \frac{E_i}{E_0}$$

**Equazione 24**

$$\gamma_\infty = \frac{E_\infty}{E_0}$$

**Equazione 25**

Ovviamente le rigidità relative devono soddisfare alla seguente:

$$\gamma_\infty + \sum_{i=1}^n \gamma_i = 1$$

**Equazione 26**

La rapidità secondo cui i processi viscosi si esauriscono è espressa per mezzo di parametri detti tempi di rilassamento:

$$\tau_i = \frac{\eta_i}{E_i}$$

**Equazione 27**

A ciascun processo viscoso (modello di Maxwell) è associato un parametro interno  $q_i$ , che, come già detto, esprime la tensione rilassata in corrispondenza del processo viscoso stesso e dipende dalla storia del processo deformativo. Indicata allora con  $\sigma_0(t)$  la risposta elastica istantanea del sistema, la tensione effettiva è fornita dalla seguente:

$$\sigma(t) = \sigma_0 - \sum_{i=1}^n q_i(t)$$

**Equazione 28**

Si tratta quindi di definire una legge in grado di descrivere l'evoluzione dei parametri interni; per fare questo è sufficiente imporre una condizione di equilibrio per il singolo elemento di Maxwell (molla e pistone, essendo disposti in serie, sopportano necessariamente la stessa tensione) [10] [11].

Nell'ambito di una teoria lineare, indicato con  $\alpha_i(t)$  lo scorrimento al pistone  $i$  – esimo, si ha:

$$\eta_i \frac{\partial \alpha_i}{\partial t} = E_i (\varepsilon - \alpha_i)$$

**Equazione 29**

Considerando la definizione di tempo di rilassamento, l'equazione può essere riscritta nella seguente forma:

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial t} + \frac{1}{\tau_i} \alpha_i = \frac{1}{\tau_i} \varepsilon$$

**Equazione 30**

La precedente fornisce una legge di evoluzione per lo scorrimento.

La tensione rilassata  $q_i$  può essere definita in termini dello scorrimento al pistone  $i$  – esimo:



$$q_i(t) = E_i \alpha_i(t)$$

**Equazione 31**

Sostituendo nella legge di evoluzione per lo scorrimento e moltiplicando per la rigidità istantanea, si perviene ad una legge di evoluzione per il parametro interno  $q_i$ :

$$\dot{q}_i + \frac{1}{\tau_i} q_i = \frac{\gamma_i}{\tau_i} \sigma_0$$

**Equazione 32**

Nota tale legge e considerato che, per il seguente lavoro, i dati sperimentali raccolti derivano da test di creep ed il modello di riferimento prevede l'utilizzo di un unico ramo viscoso si può asserire che  $\sigma$  sarà costante e dunque:

$$\sigma_0 = \sigma + q$$

**Equazione 33**

Sostituendo in Equazione 32 e valutando  $q(t=0) = 0$  si ricava:

$$q(t) = \frac{\gamma}{\gamma^\infty} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\gamma^\infty}{\tau} t\right) \right] \sigma$$

**Equazione 34**

Noto che:

$$\sigma = \sigma_0 - q(\varepsilon, t) = \text{cost}$$

**Equazione 35**

$$\sigma_0 = E\varepsilon(t)$$

**Equazione 36**

È possibile eseguire una sostituzione nell'Equazione 34, da cui si ottiene:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E^\infty} \left[ 1 - \gamma \exp\left(-\frac{\gamma^\infty}{\tau} t\right) \right]$$

**Equazione 37**

Considerando che il modulo di creep è definito come  $E^c(t) = \sigma/\varepsilon(t)$  è possibile riformulare l'Equazione 37 ed ottenere :

$$E^c(t) = \frac{E^\infty}{1 - \gamma \exp(-\frac{\gamma^\infty}{\tau} t)}$$

**Equazione 38**

Svolgendo ulteriori rielaborazioni si è linearizzata la funzione :

$$\gamma^\infty t = \tau \left[ -\ln\left(\frac{E^c(t) - E^\infty}{\gamma E^c(t)}\right) \right]$$

**Equazione 39**

Da cui è possibile estrapolare il tempo di rilassamento  $\tau$ .

## Capitolo 5

### L' invecchiamento UV

#### 5.1. Introduzione

Ogni anno i consumatori spendono centinaia di migliaia di euro per cercare dei prodotti sempre più resistenti alla degradazione causata dall'ambiente esterno e dunque gruppi di ricerca si sono attivati per riuscire a predire il comportamento dei materiali sottoposti ad invecchiamento naturale. Con il termine invecchiamento s'intende la risposta avversa che un materiale o un prodotto subisce a causa dell'ambiente, determinandone la degradazione e molto spesso anche una prematura rottura. Per riuscire a valutare efficacemente il comportamento dei materiali sottoposti ad invecchiamento sono comunemente usate tre tecniche di test: *Natural Weathering*, *Accelerated Natural Weathering* e *Artificial Weathering* [12] [13]. Poiché l'esposizione naturale ad agenti atmosferici, comporta un processo molto lungo, industrialmente ci si orienta verso tecniche di invecchiamento artificiali.

#### 5.2. Natural weathering

Il naturalweathering, prevede una degradazione del polimero esposto ad agenti atmosferici naturali. I campioni vengono posizionati su scaffalature, nell'emisfero settentrionale questi scaffali hanno un angolo fisso di 5-26-45 gradi in direzione sud, viceversa se situati nell'emisfero australe. Questi angoli assicurano l'esposizione a pieno spettro della *radiazione solare* (Tabella 2) dai raggi infrarossi a quelli ultravioletti. I siti tipicamente utilizzati per questo tipo di test sono di solito in aree tropicali oppure località caratterizzate da particolari condizioni climatiche. Per spingere la degradazione è infatti necessaria un'elevata intensità di raggi UV (Figura 26), un alto tasso di umidità e contestualmente un'alta temperatura. La Florida (Tabella 4), ad esempio, è attualmente lo standard mondiale in quanto possiede tutte e tre le caratteristiche. Per ottenere dei risultati significativi sono comunque necessari parecchi anni di esposizione nonostante le condizioni estremamente gravose.

Tabella 2: Radiazione solare

Nome	Lunghezza d'onda	% Radiazione solare
Ultravioletto (UV)	100-400 nm	6.8
Visibile (VIS)	400-800 nm	55.4
Infrarosso (IR)	800-2450 nm	37.8

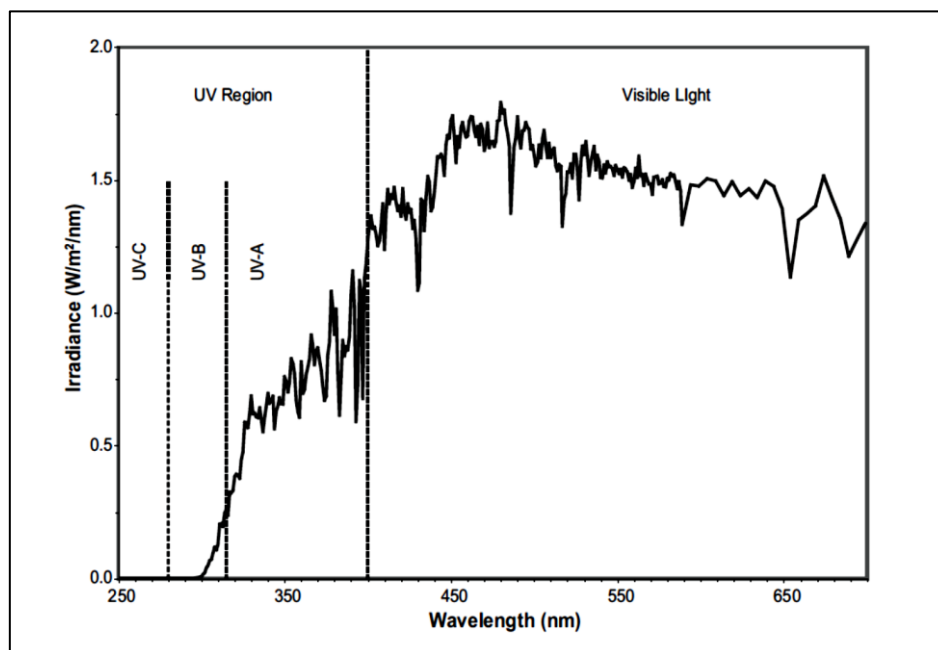


Figura 26 : Spettro luce solare

Tabella 3 : Classi di UV [12]

Tipologia di ultravioletto	Lunghezza d'onda
UV-A	315-400 nm
UV-B	280-315 nm
UV-C	< 280 nm

**Tabella 4:** *Dati climatici Florida del Sud [12]*

<b>Dati climatici Florida del Sud</b>	
Latitudine	25°52' N
Longitudine	80°27' W
Altitudine	3 m s.l.m.
Temperatura media min/max invernale	13 °C / 26 °C
Temperatura media min/max estiva	23 °C / 34 °C
Umidità annuale relativa media	78 %
Precipitazioni piovose annuali	1685 mm
Esposizione annuale alla rad. Solare – Totale	6500 MJ/m <sup>2</sup>
Esposizione annuale alla rad. Solare – UV	280 MJ/m <sup>2</sup>
Distanza dall' oceano	27 Km

### **5.3. Accelerated natural weathering**

Metodo per accelerare il processo di invecchiamento, pur con condizioni atmosferiche naturali. Sostanzialmente questo test prevede l'utilizzo di specchi per amplificare le radiazioni UV a disposizione. Una serie di specchi collegati ad un sensore di luminosità hanno la possibilità di muoversi a seconda della quantità di luce e indirizzano tutta la radiazione solare ad un concentratore Fresnel che a sua volta la indirizza ai campioni in oggetto. I parametri d'analisi sono controllati, secondo normativa, a seconda della tipologia di materiale da invecchiare. Con la più recente tecnologia per prove di esposizione ultra accelerate è possibile simulare 63 anni di esposizione alle radiazioni UV in un solo anno.

#### **5.4. Artificial weathering**

Alternativamente l'invecchiamento può essere notevolmente accelerato attraverso l'uso di camere appositamente progettate per simulare l'effetto di agenti atmosferici, ma nonostante questi dispositivi non sempre è possibile avere una correlazione diretta con il naturalweathering a causa delle molteplici variabili in gioco. La maggior parte dei dispositivi commercializzati utilizzano lampade a scarica di gas o ad arco elettrico (carbonio) per simulare/accelerare l'effetto della luce solare. Vengono utilizzate lampade fluorescenti, dove vengono convertiti i raggi UV (vicino ultravioletto) in luce visibile con vernici fluorescenti, a base xenon o mercurio, e lampade a ioduri metallici o di carbonio che tuttavia devono essere utilizzate effettuando una schermatura delle lunghezze d'onda più corte, di solito con l'aggiunta di un filtro in borosilicato.

Inoltre si possono utilizzare delle cabine di corrosione per simulare determinate condizioni ambientali sfruttando svariati agenti chimici come  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{CO}_2$ .

#### **5.5. Esposizione UV (Q-UV)**

Il Q-UV tester è un dispositivo che ha la funzione di riprodurre gli effetti dannosi dell'emissione solare con il fine di predire la durata relativa dei materiali esposti ad ambienti esterni. I portacampioni sono posti nella camera Q-UV, dove ambienti di pioggia e rugiada sono simulati a spruzzo in pressione o con sistemi di condensazione, mentre gli effetti dannosi dei raggi solari sono simulati da lampade UV fluorescenti. La temperatura di esposizione è autoregolata e possono anche essere simulate condizioni climatiche cicliche, in tal caso si parlerà di ciclo diurno/notturno. In generale l'invecchiamento accelerato deve rispettare alcune norme di riferimento, quali ASTM G151 - ASTM G154 – ISO 4892 - ISO 4893-3 e molte altre, ma si possono creare metodi “ad-hoc” variando la radiazione e i cicli di esposizione agli UV e condensa, nonché le rispettive temperature.

Per lo svolgimento della tesi si è utilizzato un Q-UV tester di Q-LAB Corporation.



**Figura 27 :** *Q-UV tester*

Per questa tipologia di test sono comunemente utilizzate le lampade a fluorescenza [14], che si suddividono in UVA e UVB. La prima lampada usata agli inizi degli anni 70' fu la FS-40 (UVB), che trovò ampio uso in campo automotive, nello specifico per i rivestimenti; ma la lunghezza d'onda della lampada al di sotto del cut-off del sole poteva causare risultati anomali. Nel 1984 furono introdotte le lampade UVB-313 che sono essenzialmente un'evoluzione delle FS-40, difatti presentano un segnale di output più stabile e intenso. L'ultima tipologia di lampada comunemente utilizzata è la UVA-340 (una variante è la UVA-351), questa lampada permette un'ottima correlazione tra l'invecchiamento accelerato in laboratorio e l'invecchiamento naturale. Tale aspetto è giustificato dall'ottima simulazione dello spettro solare tra i 295 nm e i 370 nm.

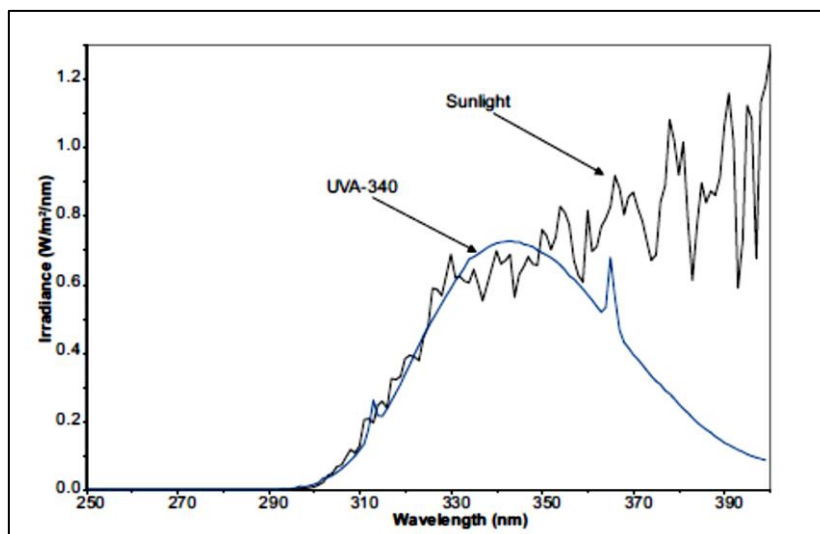


Figura 28: Confronto fra una lampada UVA-340 e luce solare

Come accennato, la radiazione UVB, avendo una lunghezza d'onda più corta, presenta più alta energia e dunque, nonostante una drastica accelerazione dell'invecchiamento, i raggi emessi risultano essere più dannosi non solo perché aumentano la cinetica delle reazioni chimiche, ma anche perché possono avviare reazioni chimiche che non sarebbero normalmente possibili in condizioni naturali. Per questo motivo i test utilizzando solo lampade UVB hanno dimostrato di avere scarsa correlazione rispetto ai test atmosferici naturali dei campioni.

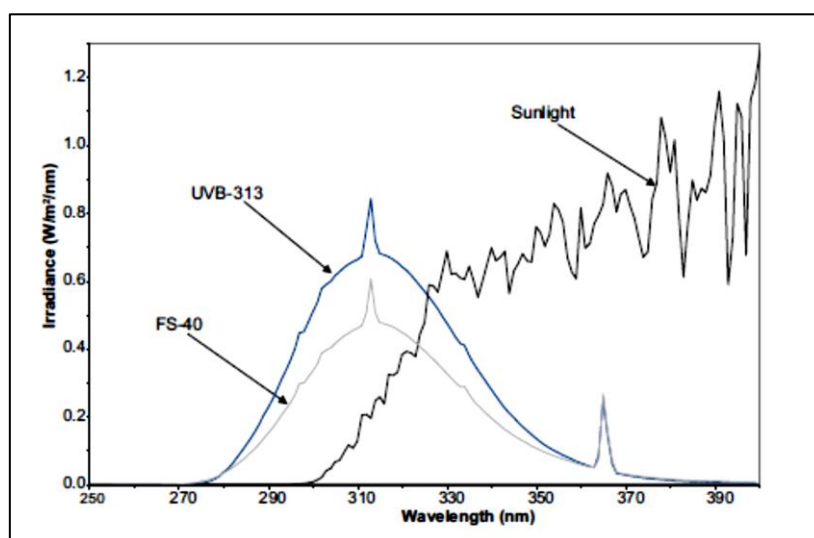


Figura 29: Confronto fra lampada UVB-313, FS-40 e luce solare



## 5.6. Correlazione tra natural weathering e artificial weathering

Senza dubbio, cercare una correlazione valida tra invecchiamento accelerato ed invecchiamento artificiale è una delle maggiori problematiche che si possono riscontrare nel weathering. Per la nostra analisi ci siamo avvalsi di un modello fornito da Atlas Material Testing Technologies (Atlas-mts), ovvero uno dei più importanti fornitori globali di prodotti per i test di durabilità sui materiali e referenti per quanto concerne lo studio dei fenomeni di weathering, che permette una rapida correlazione tra radiazione ultravioletta e irraggiamento alla lunghezza d'onda desiderata [15].

Il ragionamento di fondo ritiene che l'energia emessa ad una specifica lunghezza d'onda, compresa in un dato intervallo, si possa assumere pari ad un valore percentuale dell'energia dell'intervallo stesso.

Quindi, volendo irraggiare i campioni in esame alla lunghezza d'onda di 340 nm possiamo semplicisticamente assumere che l'energia emessa è circa pari al 1% della radiazione valutata tra 295-385 nm.

$$\frac{W}{m^2} \times tempo (s) = \frac{J}{m^2}$$

Equazione 40

$$\frac{KJ}{m^2} = \frac{W}{m^2} \times 3.6 \times ore (h)$$

Equazione 41

$$10 \frac{KJ}{m^2} a 340 nm \approx 1 \frac{MJ}{m^2} a 295 - 385 nm$$

Equazione 42

Volendo garantire la veridicità nei valori impostati sono state valutate le medie annuali di irraggiamento UV (295-385 nm) in un periodo storico di 10 anni (2001-2010) registrate in Florida [16].

Tabella 5: Radiazione solare annuale media in Florida dal 2001 al 2011

ANNO	Radiazione solare totale (MJ/m2)			Radiazione ultravioletta solare (MJ/m2)		
	5°	26°	45°	5°	26°	45°
2001	6143.4	6335.6	6022.7	287.73	288.40	248.88
2002	6157.0	6617.1	6038.8	286.66	279.53	235.71
2003	6084.1	6362.3	5989.4	274.16	275.77	248.28
2004	6491.1	6768.9	6128.9	334.46	333.94	296.51
2005	6603.2	6700.6	6232.4	299.41	307.53	299.51
2006	6201.4	6643.4	6199.8	299.32	286.02	277.35
2007	6370.7	6705.9	6345.3	326.32	323.77	305.78
2008	6235.7	6436.0	6259.0	314.24	306.21	297.83
2009	6408.4	6630.0	6446.4	335.72	356.43	311.93
2010	6197.6	6485.1	6181.9	343.51	352.79	323.89
2011	6372.4	6680.1	6568.1	318.58	319.47	288.07
<b>MEDIA</b>	<b>6296.8</b>	<b>6578.6</b>	<b>6219.3</b>	<b>310.9</b>	<b>311.8</b>	<b>284.9</b>

Per scelta di studio si è considerata la radiazione ultravioletta incidente con un angolo di 5°, quindi si è assunto che la media annuale di radiazione UV assorbita in Florida è pari ad un valore approssimabile a  $311 \frac{MJ}{m^2}$ .

Noto il modello si è deciso di simulare 2 anni di invecchiamento in 2000 ore di test.

$$\frac{W}{m^2} = 3110 \frac{kJ}{m^2} \div (3,6 \times 2000 \text{ h}) = 0,86 \frac{W}{m^2}$$

Equazione 43

Dunque si ricava un valore di irraggiamento medio pari a  $0,86 \frac{W}{m^2}$  che risulta superiore all'irraggiamento tipicamente utilizzato in prove di weathering, ovvero  $0,60 \frac{W}{m^2}$ .

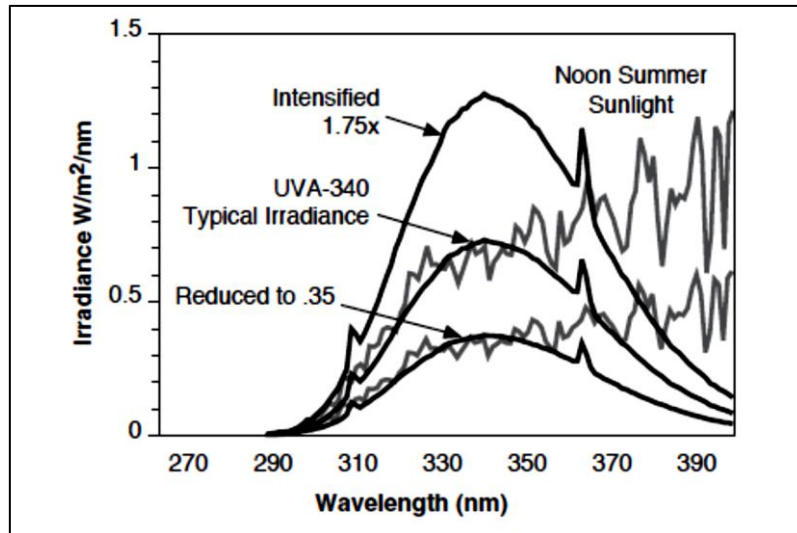


Figura 30: UVA-340 a diverse intensità

Ovviamente i valori impostati sono solo indicativi e non rappresentano quelli reali per svariate ragioni quali :

- La variabilità dell'irraggiamento sostenuto dal Q-UV causato dai filtri utilizzati e dall'invecchiamento delle lampade UV (il problema è superabile ricalibrando il dispositivo)
- L'influenza della latitudine, longitudine e atmosfera
- La variabilità giornaliera, stagionale e nel lungo periodo dello spettro di emissione
- La totale assenza del ciclo di condensazione

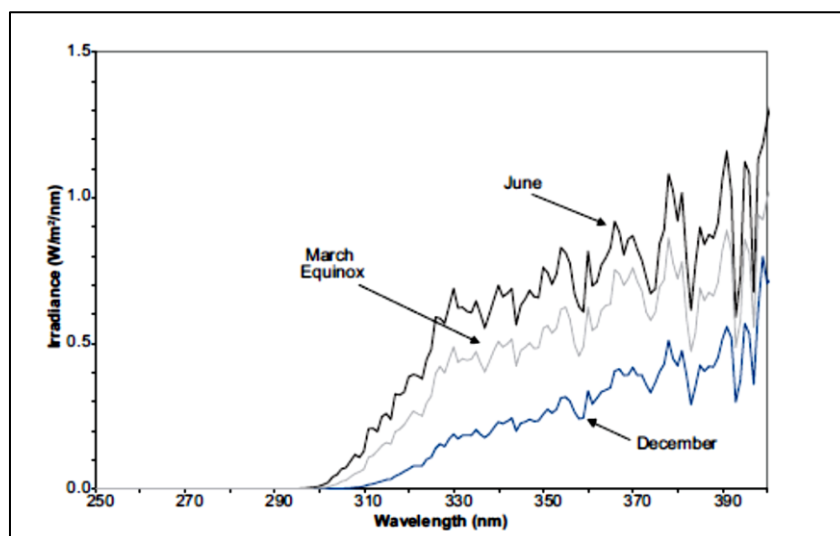


Figura 31: Variabilità stagionale della radiazione UV

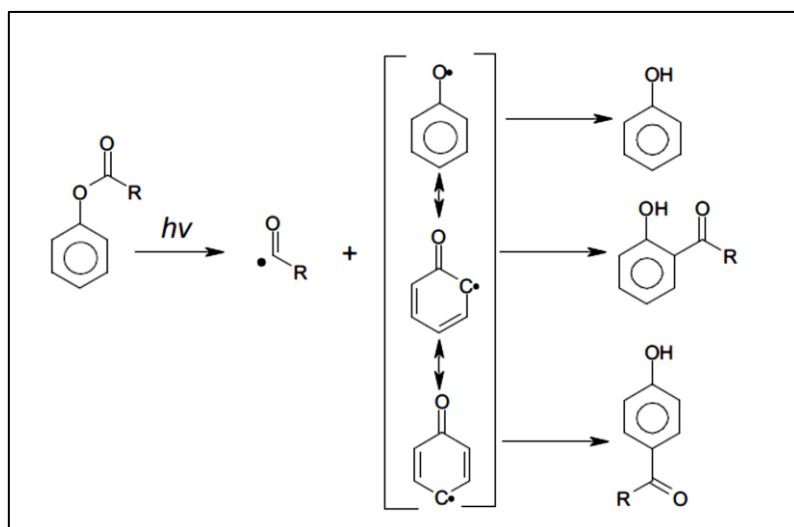
Questi aspetti comportano una variabilità del valore ottenuto superiore al 10%.

## 5.7. Degradazione UV del policarbonato

La chimica che governa la degradazione UV del policarbonato è stata attribuita a due meccanismi diversi: il riarrangiamento di tipo “foto-Fries”, dal nome del chimico tedesco Karl Theophil Fries, e la foto-ossidazione (ossidazione degli anelli e della catena laterale).

### 5.7.1. Riarrangiamento Foto-Fries

Le materie plastiche ingegneristiche caratterizzate da gruppi fenil-esteri, come il policarbonato, sono interessate dal fenomeno di riarrangiamento foto-Fries. Quando un estere fenilico è sottoposto a radiazione UV con lunghezza d’onda inferiore ai 300 nm si verifica il riarrangiamento foto-Fries, che può essere caratterizzato da tre diverse fasi: formazione di due radicali liberi, ricombinazione ed estrazione dell’idrogeno.



**Figura 32:** Reazione foto-Fries di un estere fenilico

Il fenossico radicale è inizialmente in equilibrio con due radicali di cicloesadienone, ma si può verificare che il fenossico radicale interagisca con le molecole adiacenti per estrazione di un atomo di idrogeno per formare il fenolo.

E' inoltre possibile che il fenossico radicale si trasformi in un radicale di cicloesadienone per successivamente formare un alchilfenolo per ricombinazione con un radicale alchilico ed astrazione di un idrogeno.

Dunque si può affermare che il riarrangiamento foto-Fries può essere un processo sia radicalico che concertato [17].

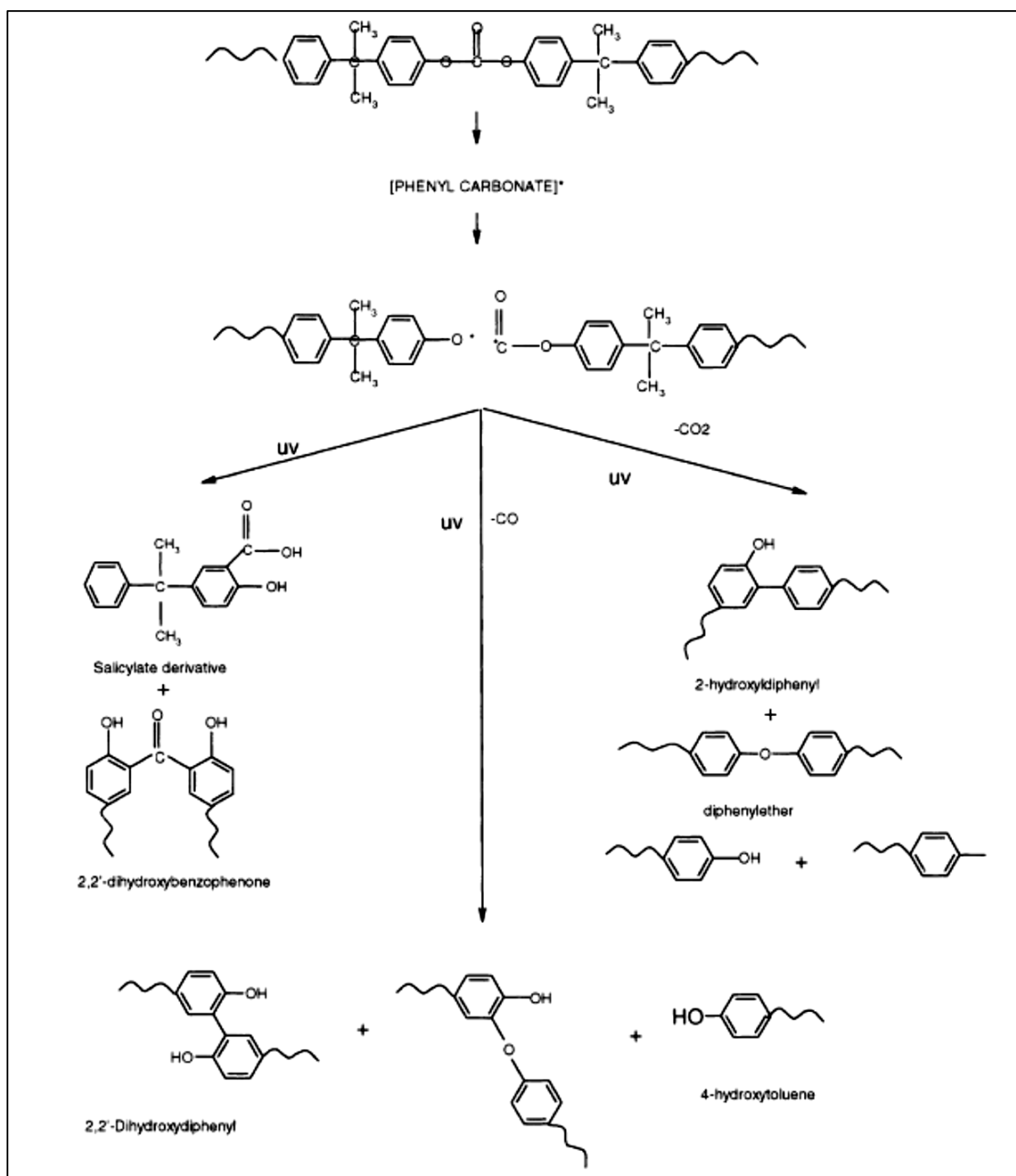


Figura 33: Riarrangiamento foto-Fries del policarbonato

Il policarbonato, nello specifico, presenta inizialmente la scissione del legame carbonato con la successiva formazione di due radicali primari liberi.

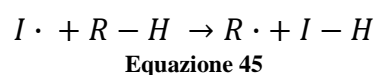
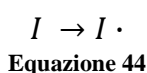
Il riarrangiamento di Fries e successivi fenomeni di crosslinking danno origine alla formazione di salicilati di fenile, 2-idrossibenzofenoni ed altri elementi, quali 2-idrossibifenili e idrossi-2-fenili.

Ulteriori riarrangiamenti generano alcune sostanze chiave per l'ingiallimento del policarbonato come orto-2-idrossibenzofenoni e difenilchetoni [18] [19] [20] [21].

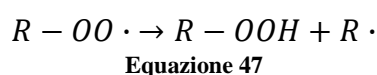
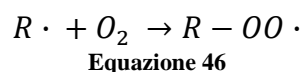
### 5.7.2. Foto-ossidazione

Quando i polimeri sono esposti a radiazione ultravioletta si verificano fenomeni di foto-ossidazione, i quali possono essere suddivisi in quattro fasi distinte.

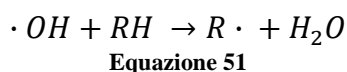
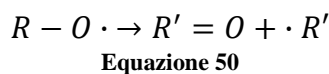
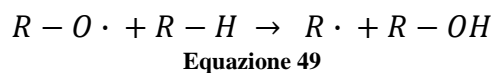
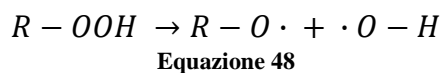
- *Iniziazione*: formazione di radicali liberi, ove  $R\cdot$  è un radicale polimerico indotto dall'estrazione di un idrogeno per iniziazione altri radicali liberi  $I\cdot$  ;

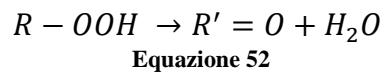


- *Propagazione*: reazione del radicale polimerico libero con l'ossigeno;

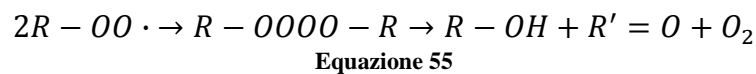
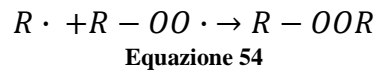
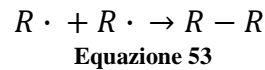


- *Reticolazioni e reazioni secondarie*: riarrangiamenti e scissioni di catena;





- *Terminazione*: reazione fra tre differenti radicali e possibile crosslinking;



Quest'ultima reazione (Equazione 55) può verificarsi se almeno uno dei radicali liberi coinvolti nella reazione è primario o secondario [17].

Per il policarbonato si ritiene che il meccanismo di foto-ossidazione proceda secondo tre strade: ossidazione della catena laterale, ossidazione ed apertura all'anello.

L'ossidazione della catena laterale è il meccanismo più studiato e conosciuto ed ha origine dalla formazione di radicali liberi a seguito dell'estrazione di idrogeno dai gruppi metilici del policarbonato.

In presenza di ossigeno si hanno fenomeni di foto-ossidazione dei gruppi metilici laterali con formazione di intermedi di idroperossidi; tale reazione può continuare propagandosi (foto-ossidazione autocatalitica) oppure terminare generando alcoli terziari e chetoni.

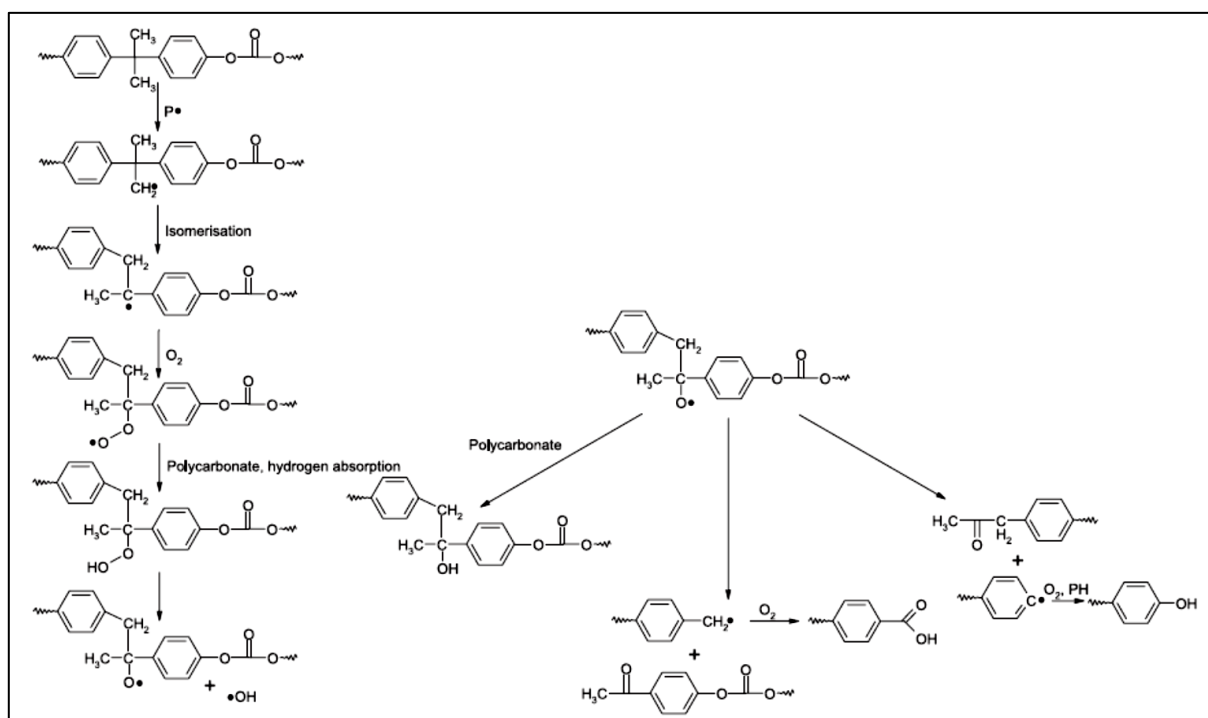


Figura 34: Foto-ossidazione del policarbonato

Nonostante sia alquanto evidente che i fenomeni di foto-ossidazione siano predominanti nei confronti del riarrangiamento foto-Fries, è altrettanto vero che in condizioni di irraggiamento naturale entrambi hanno luogo e sono fra loro complementari. Difatti si ritiene che i radicali liberi, funzionali per l'iniziazione della foto-ossidazione, siano originati da meccanismi di foto-Fries [18] [19] [20] [21].



## 5.8. Degradazione UV del polimetilmetacrilato

Quando i poliacrilati sono sottoposti a radiazione UV si verificano fenomeni di crosslinking e scissione della catena, ma per il PMMA il processo fotodegradativo è diverso.

La fotolisi del PMMA è il risultato della scissione casuale della catena principale del polimero per azione radicalica.

Le principali reazioni che si verificano simultaneamente sono:

- Scissione omolitica dei legami C-C principali;

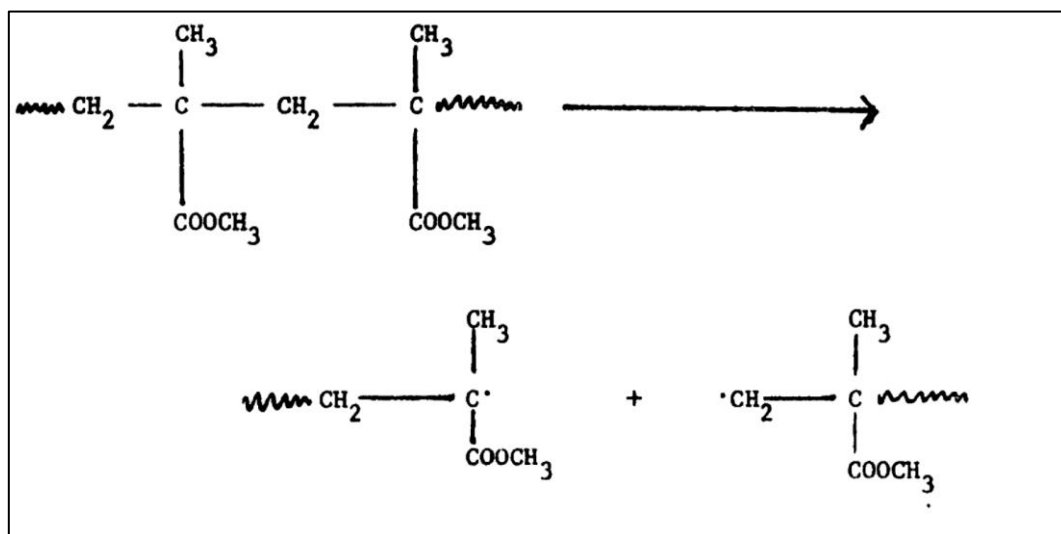


Figura 35: Scissione omolitica dei legami C-C del PMMA

- Fotolisi dei gruppi esteri laterali;

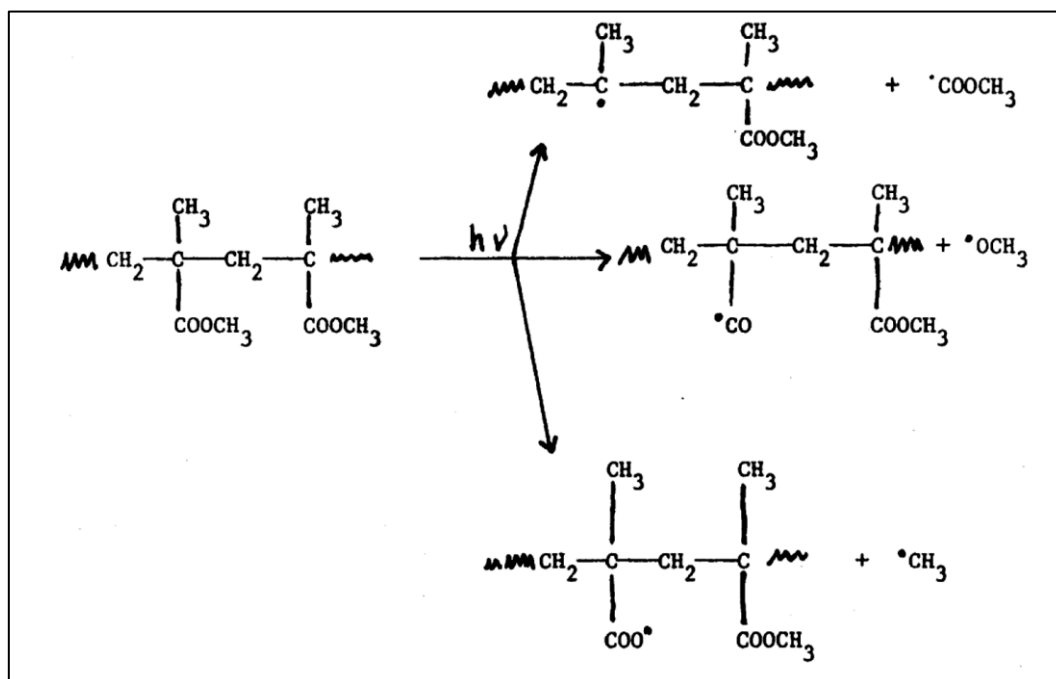


Figura 36: Fotolisi dei gruppi esteri laterali del PMMA

- Fotodissociazione dei gruppi metilici laterali;

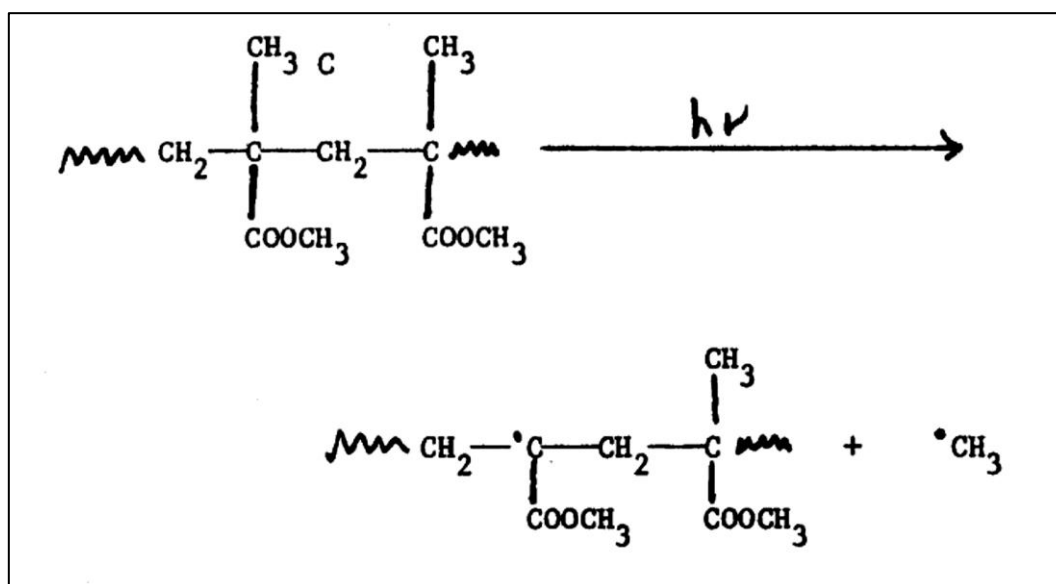


Figura 37: Fotodissociazione dei gruppi metilici laterali del PMMA

Tali reazioni comportano la progressiva degradazione del PMMA con la conseguente formazione di doppi legami carbonio-carbonio e la generazione di molecole insature, costituite da gruppi vinilici, a configurazione vinilene e vinilidene [22].

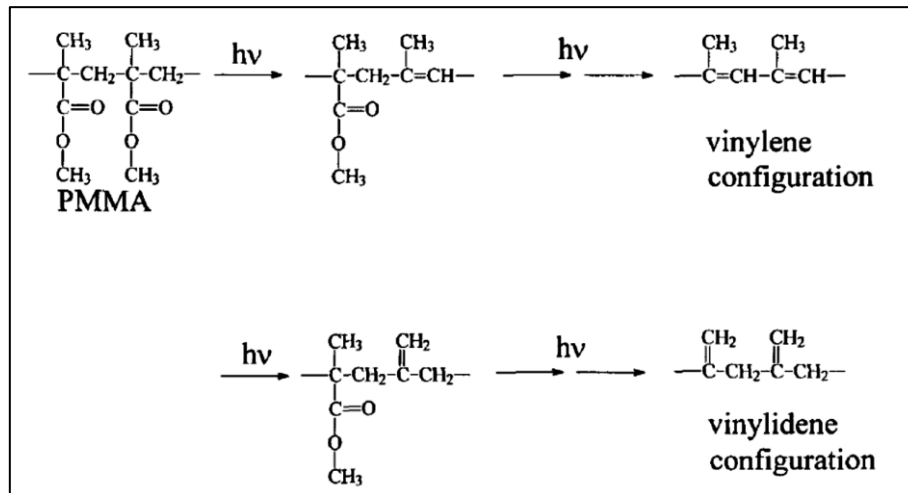


Figura 38: Possibili strutture chimiche del PMMA fotodegradato

A seguito della degradazione UV del polimetilmetacrilato è stata riscontrata la formazione di monomeri di metil metacrilato compatibili con processi di unzipping, rilascio dei monomeri intrappolati a seguito del processo di polimerizzazione e degradazione termica [23] [24] [25]

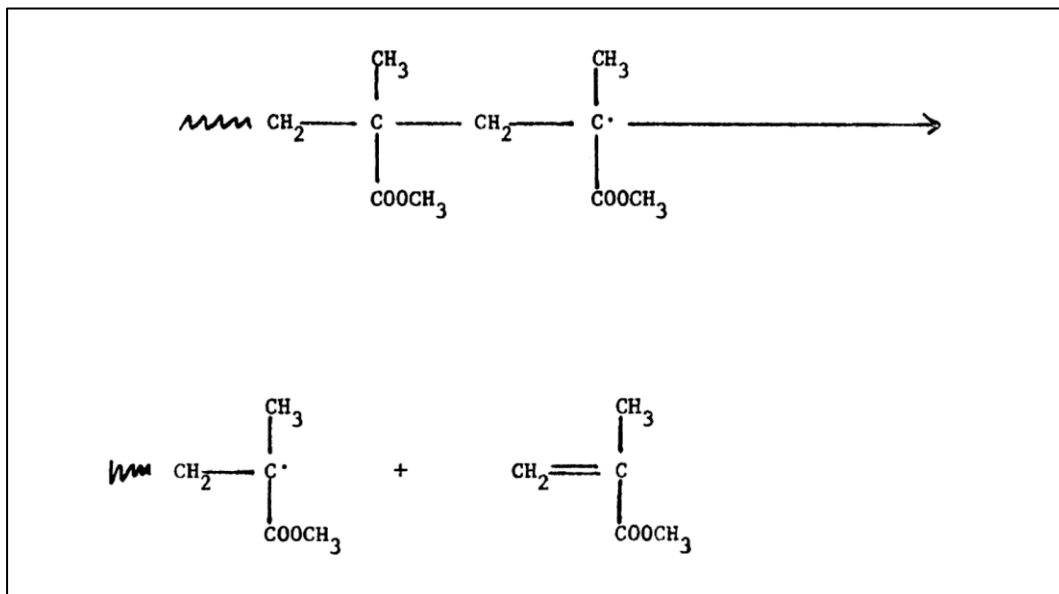


Figura 39: Processo di unzipping del PMMA



*Parte Sperimentale*



## Capitolo 6

### Lo stampaggio ad iniezione

#### 6.1.Pressa ad iniezione NEGRI BOSSI V55-200

Per lo svolgimento del seguente lavoro sono state stampate più serie di campioni utilizzando la pressa ad iniezione Negri Bossi V55-200 avente le seguenti specifiche:

**Tabella 6** : *Caratteristiche tecniche Negri Bossi V55-200*

Classificazione	Euromap	<b>550H-200</b>		
Diametro vite	mm	28	32	35
Rapporto L/D	N°	20	20	18,5
Volume iniezione calcolato	cm <sup>3</sup>	92	120	143
Capacità di iniezione PS	g	84	109	130
Portata di iniezione	cm <sup>3</sup> /s	66	87	104
Pressione max sul materiale	bar	2100	1700	1400
Coppia sulla vite	Nm	450		
Giri vite	min <sup>-1</sup>	320		
Capacità di plastificazione	g/s	10	15	20
Zone di riscaldamento	N°	3		
Potenza riscaldamento	kW	4,5	6	6
Forza appoggio ugello	kN	18	23	23
Forza di chiusura	kN	550		
Forza di ritenuta	kN	620		
Corsa di apertura a max stampo	mm	255		
Spessore stampo min/max	mm	120 - 350		
Dimensione piani HxV	mm	455 x 430		
Distanza fra le colonne HxV	mm	315 x 280		
Forza estrattore oleodinamico	kN	35		
Corsa estrattore oleodinamico	mm	75		
Cicli a vuoto al minuto	N°	60		
Potenza motore pompe	kW	11		
Potenza max installata	kW	16	18	18
Peso pressa	kg	2000		
Ingombro : lungh./largh./alt.	mm	3720 x 1180 x 1800		



**Figura 40 :** *Pressa ad iniezione Negri Bossi*

## 6.2. Principali parametri di stampaggio dei polimeri processati

E' importante sottolineare che, prima dello stampaggio, i granuli dei vari polimeri sono stati essiccati utilizzando un deumidificatore ad aria compressa della Plastics Systems modello DAC6, al fine di garantire una migliore processabilità del polimero stesso.



**Figura 41 :** *Deumidificatore Plastic Systems DAC 6*

Il processo di deumidificazione è il risultato combinato dell'espansione alla pressione atmosferica dell'aria compressa e del trattamento della stessa mediante setacci molecolari per raggiungere valori di DewPoint da  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , che sono sufficienti per il processo di essiccazione.



Successivamente ci si è avvalsi di un dispositivo Aquatrac della BrabenderMesstechnik per controllare il tasso di umidità effettivamente presente nel granulato trattato.

Dopo aver svolto questi test preliminari si è proceduto allo stampaggio di PMMA, PC, PC-ABS e PA-GF utilizzando la pressa Negri Bossi V55-200. Nelle seguenti tabelle sono indicati i principali parametri di stampaggio utilizzati per ciascun polimero.

### 6.2.1. Plexiglas<sup>®</sup> 8N (PMMA)

Il polimetilmetacrilato utilizzato ha nome commerciale Plexiglas<sup>®</sup> 8N ed è prodotto da Evonik Industries [26].

In Tabella 7 sono visibili i principali parametri di stampaggio.

**Tabella 7:** Parametri di stampaggio PMMA

Parametro	Valore
Tempo di iniezione [s]	1.1
Temperatura ugello [°C]	260
Temperature cilindro [°C]	
Sezione 3	255
Sezione 2	250
Sezione 1	240
Temp. dello stampo [°C]	75
<i>Postpressione</i>	
t [s]	5
P [bar]	50
Tempo di raffreddamento [s]	7

### 6.2.2. Makrolon<sup>®</sup> 2407 (PC)

In Tabella 8 sono visibili i principali parametri di stampaggio del policarbonato impiegato, il quale appartiene alla famiglia Makrolon<sup>®</sup> di Bayer MaterialScience ed è classificato come Makrolon<sup>®</sup> 2407 [27].

**Tabella 8:** Parametri di stampaggio PC

Parametro	Valore
Tempo di iniezione [s]	1.1
Temperatura ugello [°C]	280
Temperature cilindro [°C]	
Sezione 3	275
Sezione 2	270
Sezione 1	270
Temp. dello stampo [°C]	80
<i>Postpressione</i>	
t [s]	5
P [bar]	50
Tempo di raffreddamento [s]	2

### 6.2.3. Bayblend T65 AT (PC-ABS)

Il blend PC-ABS studiato appartiene alla famiglia di polimeri Bayblend<sup>®</sup> di Bayer MaterialScience ed ha denominazione Bayblend<sup>®</sup> T65 AT [27].

I parametri di stampaggio sono riportati in Tabella 9.

**Tabella 9:** Parametri di stampaggio PC-ABS

Parametro	Valore
Tempo di iniezione [s]	1.1
Temperatura ugello [°C]	280
Temperature cilindro [°C]	
Sezione 3	260
Sezione 2	250
Sezione 1	250
Temp. dello stampo [°C]	85
<i>Postpressione</i>	
t [s]	5
P [bar]	50
Tempo di raffreddamento [s]	25

#### 6.2.4. LATAMID 66 H2 G/25 – V0HF1 (PA-GF)

La poliammide caricata fibra vetro utilizzata per lo stampaggio, i cui parametri sono visibili in Tabella 10, è prodotto dal gruppo LATI<sup>®</sup> Industria Termoplastici S.p.A. ed è denominato LATAMID 66 H2 G/25 – V0HF1 [28].

**Tabella 10:** Parametri di stampaggio PA-GF

Parametro	Valore
Tempo di iniezione [s]	1.1
Temperatura ugello [°C]	280
Temperature cilindro [°C]	
Sezione 3	270
Sezione 2	270
Sezione 1	270
Temp. dello stampo [°C]	80
<i>Postpressione</i>	
t [s]	5
P [bar]	70
Tempo di raffreddamento [s]	10

Per ogni stampata sono stati ottenuti i provini funzionali allo svolgimento delle analisi meccaniche e dinamico-meccaniche per il seguente lavoro di tesi:

- Campioni a forma di osso di cane tipologia 1A (ISO 527)
- Campioni a forma di osso di cane tipologia 1BA (ISO 527)
- Barrette per test IZOD (ISO 180)

Successivamente, i campioni sono stati condizionati per 24 ore alla temperatura controllata di 40 °C per garantire un miglior rilassamento delle tensioni indotte durante lo stampaggio ad iniezione.



## Capitolo 7

### Analisi meccaniche e dinamico-meccaniche dei polimeri non sottoposti ad invecchiamento

#### 7.1. Introduzione

In questo capitolo verranno presentati i risultati delle analisi meccaniche e dinamico-meccaniche effettuate su policarbonato, polimetilmetacrilato, poliammide caricata fibra vetro ed il blend PC-ABS non soggetti ad irraggiamento ultravioletto.

Le prove dedicate al PC ed al PMMA sono funzionali ad identificare i valori di partenza per la caratterizzazione che avrà luogo dopo l'invecchiamento.

I valori delle sollecitazioni massime ricavate dalla prova meccanica a trazione sono state utilizzate per lo svolgimento delle analisi dinamico-meccaniche. Tutte le prove sono state svolte a sette giorni di distanza dallo stampaggio dei campioni.

#### 7.2. Prove a trazione

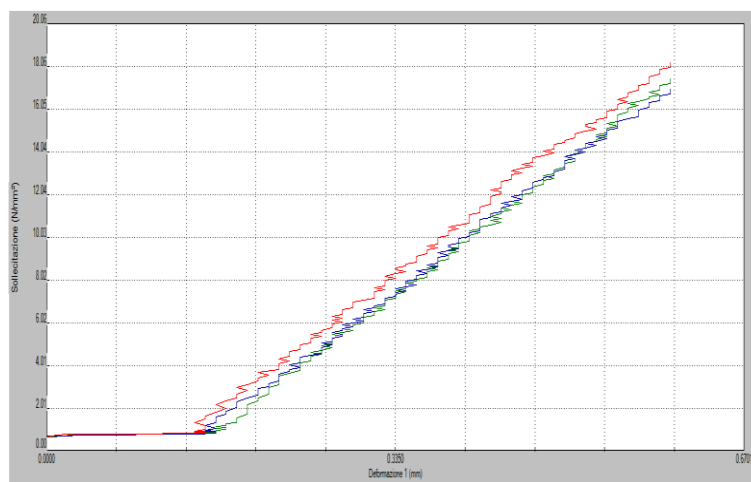
Per la seguente prova sono stati utilizzati dei campioni a forma di osso di cane tipologia 1A, secondo norma ISO 527, che sono stati condizionati per 24 ore in ambiente controllato a  $21 \pm 3$  °C e  $50 \pm 5$  % di umidità relativa.

Le prove, come già citato nel capitolo 3, sono state condotte utilizzando il dinamometro Sun 2500 Galdabini con cella di carico da 25 kN alla velocità di 1 mm/min per il calcolo del modulo elastico e 50 mm/min per il carico a rottura.

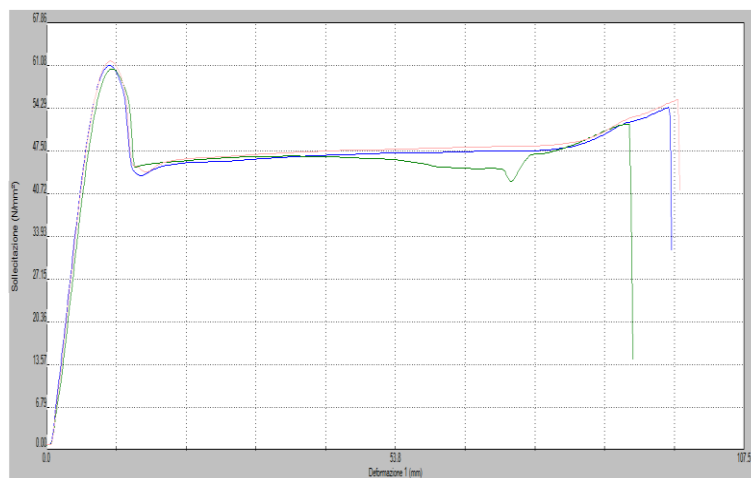
### 7.2.1.PC

Per il polycarbonato è stato valutato il carico di snervamento al posto del carico a rottura, in quanto non vi è alcun interesse a livello industriale e commerciale che i prodotti realizzati subiscano una deformazione plastica permanente e si è, soprattutto, interessati a valutare il massimo carico applicabile, che in questo caso specifico corrisponde al carico di snervamento.

Dai grafici ivi esposti è possibile cogliere il valore del carico di snervamento e l'andamento del modulo elastico (Figura 42 e Figura 43).



**Figura 42:** Andamento del modulo elastico del PC non invecchiato



**Figura 43:** Andamento della sollecitazione in funzione della deformazione del PC non invecchiato

**Tabella 11:** Valore medio del modulo elastico e della sollecitazione massima del PC non invecchiato

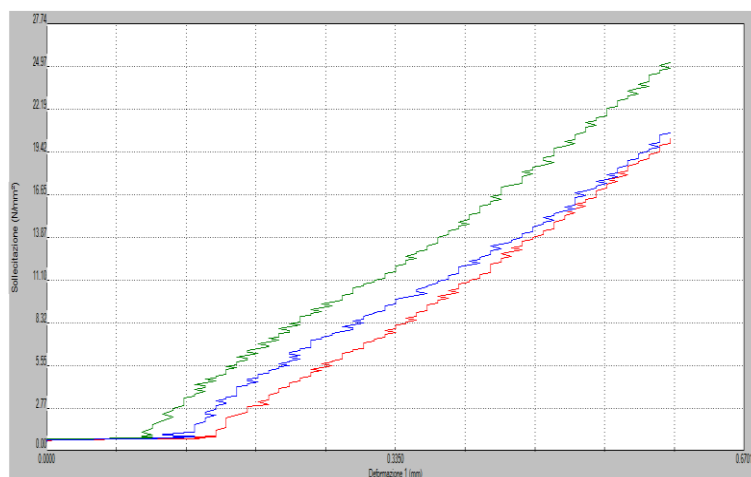
<b>PC</b>	<b>E</b>	<b>Carico</b>
	(MPa)	(MPa)
<u>MEDIA</u>	1898.15	61.43
<u>DEV. STAND.</u>	60.31	0.24
<u>MASSIMO</u>	1966.12	61.69
<u>MINIMO</u>	1808.28	61.16

Nel dettaglio si è assunto, come riferimento, un carico di snervamento medio pari a 62 MPa ed un valore medio del modulo elastico di 1898.15 MPa.

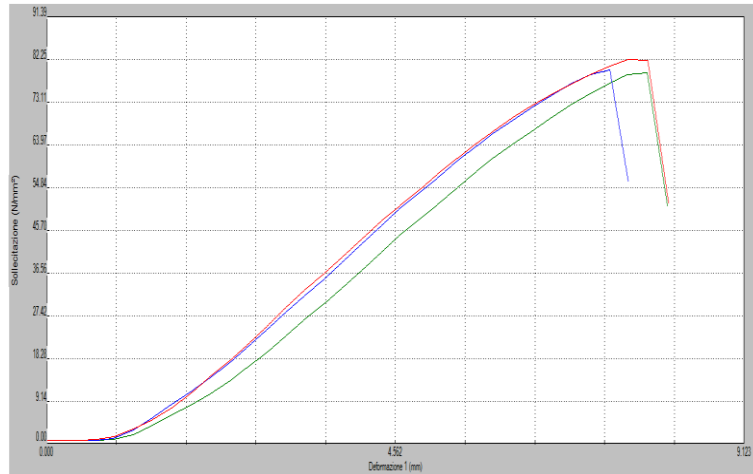
Il campione sottoposto a trazione presenta un allungamento medio del 90%.

### 7.2.2. PMMA

Il carico massimo del polimetilmetacrilato corrisponde al carico di rottura in quanto il polimero presenta frattura fragile. Data la fragilità del polimero si è deciso di svolgere un numero di prove superiore per ottenere dei valori medi più significativi.



**Figura 44:** Andamento del modulo elastico del PMMA non invecchiato



**Figura 45:** Andamento della sollecitazione in funzione della deformazione del PMMA non invecchiato

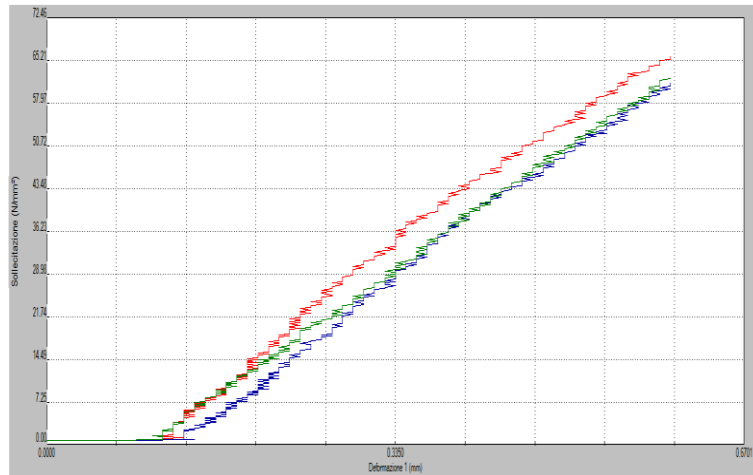
**Tabella 12:** Valore medio del modulo elastico e della sollecitazione massima del PMMA non invecchiato

<b>PMMA</b>	<b>E</b>	<b>Carico</b>
	(MPa)	(MPa)
<u>MEDIA</u>	2427.93	79.87
<u>DEV. STAND.</u>	86.14	5.68
<u>MASSIMO</u>	2591.24	85.69
<u>MINIMO</u>	2331.61	69.41

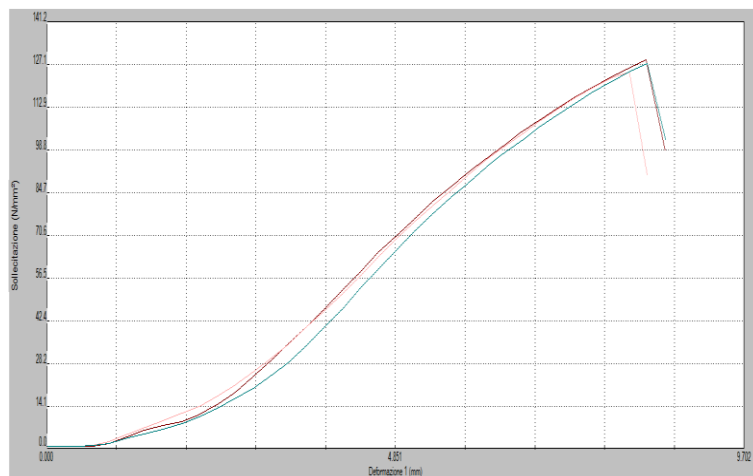
Dalla Tabella 12 si evince che il modulo elastico medio presenta un valore di 2427.93 MPa, mentre presenta un carico a rottura di 80 MPa.



### 7.2.3. PA-GF



**Figura 46:** Andamento del modulo elastico della PA-GF non invecchiato



**Figura 47:** Andamento della sollecitazione in funzione della deformazione della PA-GF non invecchiato

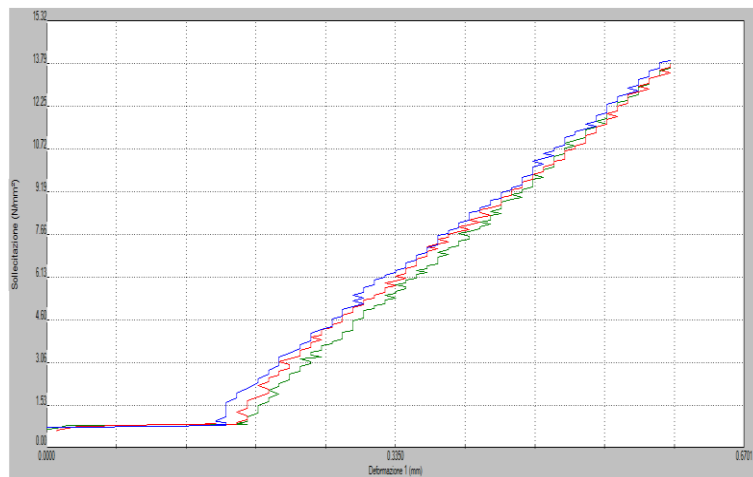
**Tabella 13:** Valore medio del modulo elastico e della sollecitazione massima della PA-GF non invecchiata

PA-GF	E (MPa)	Carico (MPa)
<u>MEDIA</u>	7318.89	120.96
<u>DEV. STAND.</u>	937.16	10.74
<u>MASSIMO</u>	8352.53	128.35
<u>MINIMO</u>	6232.82	102.16

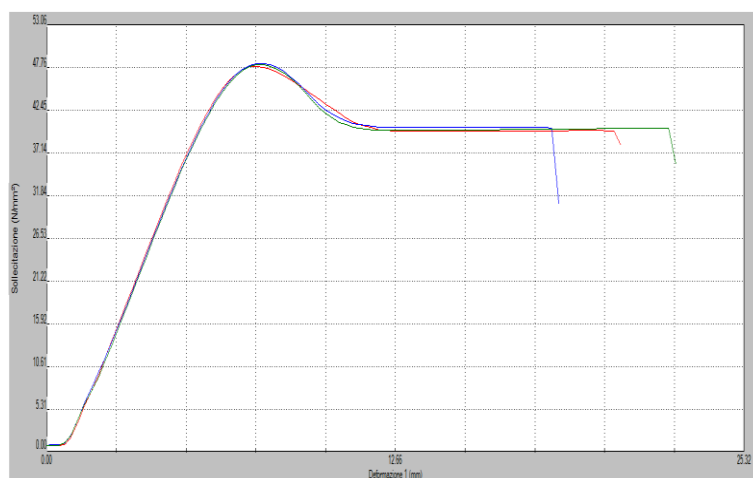
Dalla Tabella 13 e dai grafici (Figura 46 e Figura 47) si denota che la poliammide caricata fibra vetro presenta un carico a rottura medio approssimabile per difetto a 120 MPa ed un modulo elastico medio pari a 7318.89 MPa.

#### 7.2.4. PC-ABS

Come per il policarbonato anche per il blend PC-ABS è stato valutato il carico di snervamento, difatti non vi è interesse a valutare il comportamento del polimero dopo che si è raggiunto lo stadio di deformazione plastica permanente.



**Figura 48:** Andamento del carico di snervamento del blend PC-ABS non invecchiato



**Figura 49:** Andamento della sollecitazione in funzione della deformazione del blend PC-ABS non invecchiato

**Tabella 14:** *Valore medio del modulo elastico e della sollecitazione massima del PC-ABS non invecchiato*

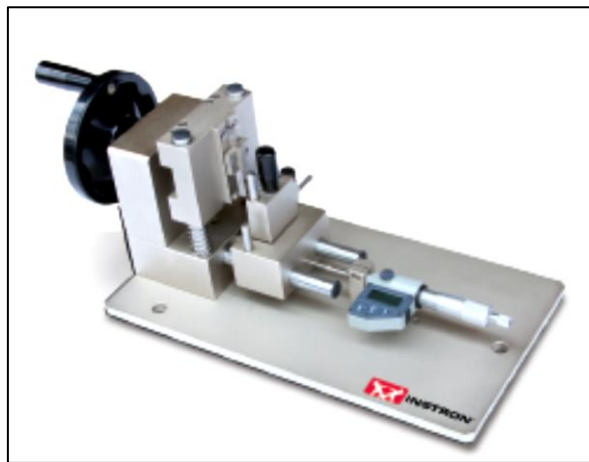
<b>PC-ABS</b>	<b>E</b>	<b>Carico</b>
	(MPa)	(MPa)
<u>MEDIA</u>	1751.55	48.07
<u>DEV. STAND.</u>	52.72	0.17
<u>MASSIMO</u>	1783.77	48.24
<u>MINIMO</u>	1656.03	47.84

Il modulo elastico medio ottenuto dalle prove meccaniche è pari a 1751.55 MPa, mentre il carico di snervamento medio si attesta intorno ai 48 MPa. L'allungamento medio a rottura è stimabile intorno al 25% della lunghezza iniziale.

### 7.3. Prove di impatto IZOD

Per la prova ad impatto è stato utilizzato un pendolo CEAST 9010 della INSTRON ed i campioni, aventi dimensioni 80x9.8x4.05 mm, sono stati condizionati in ambiente controllato a  $21 \pm 3$  °C e  $50 \pm 5$  % di umidità relativa.

Inoltre, ai campioni di policarbonato, è stata intagliata una tacca di tipo A utilizzando una intagliatrice INSTRON Ceast manuale, modello 6897.000, la quale è sviluppata per generare un taglio lineare con coltello [29] [30].



**Figura 50:** Intagliatrice INSTRON

La prova è stata condotta utilizzando, come metodo d'analisi, il test IZOD secondo normativa ISO 180. Per ciascun polimero sono stati impattati 10 campioni.

### 7.3.1.PC

Per la seguente prova il polycarbonato è stato sottoposto all'urto di un pendolo avente energia potenziale pari a 1 J. Il test è stato svolto secondo normativa ISO 180/A.

**Tabella 15:** *Energia assorbita e resistenza ad impatto del PC non invecchiato*

PC	E assorbita (J)	Resistenza impatto (KJ/m2)
1	0.238	7.438
2	0.250	7.813
3	0.230	7.188
4	0.257	8.031
5	0.275	8.594
6	0.268	8.375
7	0.268	8.375
8	0.295	9.219
9	0.317	9.906
10	0.283	8.844
<b>MINIMO</b>	<b>0.230</b>	<b>7.188</b>
<b>MASSIMO</b>	<b>0.317</b>	<b>9.906</b>
<b>MEDIA</b>	<b>0.268</b>	<b>8.378</b>
<b>DEV. ST.</b>	<b>0.026</b>	<b>0.820</b>

Dai dati ottenuti si ricava un valore medio di energia assorbita pari a 0.268 J ed una resistenza media ad impatto pari a  $8.378 \frac{kJ}{m^2}$ .

### 7.3.2. PMMA

La prova ad impatto per il PMMA è stata svolta in assenza di intaglio secondo normativa ISO 180/U. La mazza utilizzata presentava un'energia potenziale di 2 J.

**Tabella 16:** *Energia assorbita e resistenza ad impatto del PMMA non invecchiato*

PMMA	E assorbita (J)	Resistenza impatto (KJ/m <sup>2</sup> )
1	0.523	13.177
2	0.544	13.706
3	0.544	13.706
4	0.564	14.210
5	0.571	14.386
6	0.570	14.386
7	0.564	14.210
8	0.571	14.386
9	0.556	14.009
10	0.548	13.807
<b>MINIMO</b>	<b>0.523</b>	<b>13.177</b>
<b>MASSIMO</b>	<b>0.571</b>	<b>14.386</b>
<b>MEDIA</b>	<b>0.556</b>	<b>13.998</b>
<b>DEV.ST.</b>	<b>0.016</b>	<b>0.398</b>

Dalla Tabella 16 si ricava che l'energia media assorbita è 0.556 J, mentre la resistenza media ad impatto è pari a  $13.998 \frac{kJ}{m^2}$ .

### 7.3.3. PA-GF

Per la poliammide caricata fibra vetro la prova è stata svolta secondo la norma ISO 180/A. L'urto è stato prodotto da un pendolo avente energia potenziale pari a 2 J.

**Tabella 17:** *Energia assorbita e resistenza ad impatto della PA-GF non invecchiata*

PA-GF	E assorbita (J)	Resistenza Impatto (KJ/m <sup>2</sup> )
1	0.271	8.469
2	0.278	8.688
3	0.269	8.406
4	0.292	9.125
5	0.277	8.656
6	0.265	8.281
7	0.286	8.938
8	0.275	8.594
9	0.247	7.719
10	0.253	7.906
<b>MINIMO</b>	<b>0.247</b>	<b>7.719</b>
<b>MASSIMO</b>	<b>0.292</b>	<b>9.125</b>
<b>MEDIA</b>	<b>0.271</b>	<b>8.478</b>
<b>DEV. ST.</b>	<b>0.014</b>	<b>0.430</b>

Dalla Tabella 17 si riscontra un energia media assorbita pari a 0.271 J ed una resistenza media ad impatto pari a  $8.478 \frac{kJ}{m^2}$ .

### 7.3.4. PC-ABS

La prova è stata condotta secondo normativa ISO 180/A ed i campioni sono stati sottoposti all'urto di una mazza con energia potenziale di 5,5 J.

**Tabella 18:** *Energia assorbita e resistenza ad impatto del blend PC-ABS non invecchiato*

PC-ABS	E assorbita (J)	Resistenza impatto (KJ/m <sup>2</sup> )
1	1.191	37.219
2	1.198	37.438
3	1.191	37.219
4	1.162	36.313
5	1.149	35.906
6	1.112	34.750
7	1.193	37.281
8	1.112	34.750
9	1.149	35.906
10	1.120	35.000
<b>MINIMO</b>	<b>1.112</b>	<b>34.750</b>
<b>MASSIMO</b>	<b>1.198</b>	<b>37.438</b>
<b>MEDIA</b>	<b>1.158</b>	<b>36.178</b>
<b>DEV. ST.</b>	<b>0.035</b>	<b>1.085</b>

Dalla Tabella 18 si ricava un energia media assorbita pari a 1.158 J ed una resistenza media ad impatto di  $36.178 \frac{kJ}{m^2}$



## 7.4. Analisi dinamico-meccanica (DMA)

### 7.4.1. Procedura DMA

Le seguenti analisi sono state svolte utilizzando un apparecchio DMA della T.A. Instruments modello Q800, con metodologia d'analisi 'Creep-TTS', single cantilever. Il sistema di raffreddamento è costituito da GCA-Tank per immissione di azoto liquido.

Le prove sono state svolte a diversi carichi applicati, riconducibili al 5,15,30,50 % del carico massimo riscontrato durante lo svolgimento delle prove meccaniche a trazione.

Il test non prevede alcun tempo di recupero della deformazione a seguito dell'applicazione istantanea del carico prefissato.

Il ciclo d'analisi impostato è schematizzabile nei seguenti punti

- Equilibrio termico a 20 °C
- Isotherma per 5 min
- Applicazione istantanea e mantenimento del carico per 30 min
- Incremento di temperatura di 20 °C
- Raggiungimento della temperatura limite

Per la seguente prova è stato necessario dimensionare, proporzionatamente al carico massimo applicabile dallo strumento, i campioni per il test di creep in quanto il carico massimo sostenuto è inversamente proporzionale alla larghezza ed allo spessore dei campioni stessi (Equazione 56).

$$\sigma = \frac{3 * Fmax * L}{w * t^2}$$

Equazione 56

Fmax = forza massima applicabile dalla DMA (costante);

L = lunghezza del campione (costante);

w = larghezza del campione;

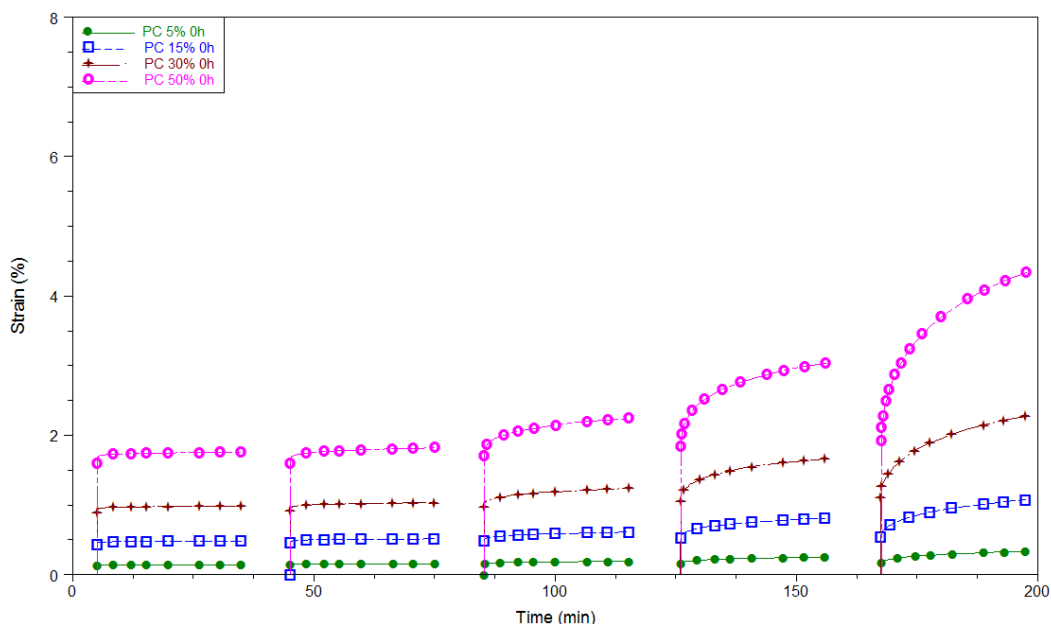
t = spessore del campione.

### 7.4.2.PC

Per il policarbonato è stato considerato come carico di riferimento il valore di 62MPa e l'analisi è stata svolta sino alla temperatura di 100 °C.

I carichi specifici utilizzati per la seguente prova sono:

- 5% = 3 MPa;
- 15% = 9.3 MPa;
- 30% = 18.6 MPa;
- 50% = 31 MPa.



**Figura 51:** Andamento delle curve di creep del PC al 5% (3 MPa), 15% (9.3 MPa), 30% (18.6 MPa) e 50% (31 MPa) del carico massimo

Dalla Figura 51 si può notare come il policarbonato presenti deformazioni pressoché costanti nel tempo e all'aumentare della temperatura per carichi applicati pari al 5 e 15%. A partire da 80°C tutti i campioni presentano un incremento della deformazione percentuale, che risulta decisamente più marcata nei campioni caricati al 30% e 50% del carico applicato.

A 100°C risulta ancora più evidente l'effetto della temperatura sulla deformazione. Questi dati risultano confutati in letteratura dal lavoro di Abu-Abdeen (2012) [31].

In Tabella 19 sono visibili le deformazioni massime riscontrate alle varie temperature.

**Tabella 19:** Deformazioni massime percentuali del PC a 20, 40, 60, 80 e 100 °C per i diversi carichi applicati

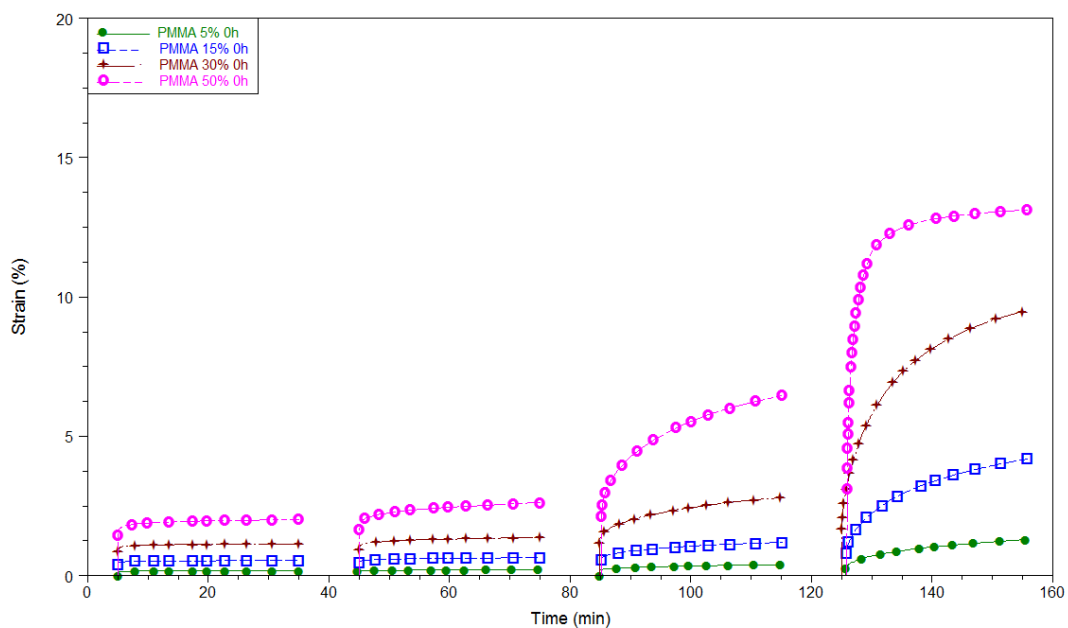
Carico [%]	Deformazione [%]				
	20 °C	40°C	60°C	80°C	100°C
5%	0.1434	0.1583	0.1912	0.2537	0.3319
15%	0.4825	0.5143	0.6114	0.8117	1.0721
30%	0.9845	1.0330	1.2429	1.6661	2.2732
50%	1.7591	1.8227	2.2239	3.0377	4.3391

### 7.4.3. PMMA

Per il PMMA si è considerato come carico di riferimento il valore di 80 MPa e si è deciso di svolgere l'analisi sino ad 80 °C.

Ivi sono riportati i carichi specifici:

- 5% = 4 MPa;
- 15% = 12 MPa;
- 30% = 24 MPa;
- 50% = 40 MPa.



**Figura 52:** Andamento delle curve di creep del PMMA al 5% (4 MPa), 15% (12 MPa), 30% (24 MPa) e 50% (40 MPa) del carico massimo

Dal grafico (Figura 52) si evince che il polimetilmetacrilato è particolarmente instabile a temperature superiori ai 60°C e l'effetto risulta amplificato al crescere del carico applicato. E', difatti, evidente che i campioni sollecitati oltre il 30% del carico di rottura presentano elevati valori di deformazione percentuale, inoltre a 80 °C l'azione della temperatura risulta determinante nella crescita del grado di deformazione. Si può dunque assumere che il polimero a basse temperature recupera totalmente la deformazione indotta dal carico applicato mentre ad alte temperature occorrono fenomeni di deformazione plastica.

Queste considerazioni trovano conferma nel lavoro di Martinez-Vega *et al.* (2002) ove si è dimostrato che campioni di PMMA sottoposti a cicli di creep a basse temperature presentano una deformazione anelastica completamente recuperabile, mentre ad alte temperature, a causa dell'elevata mobilità molecolare, si ha deformazione plastica [32].

In Tabella 20 sono presenti i valori delle deformazioni percentuali alle varie temperature per i diversi carichi.

**Tabella 20:** Deformazioni massime percentuali del PMMA a 20, 40, 60 e 80 °C per i diversi carichi applicati

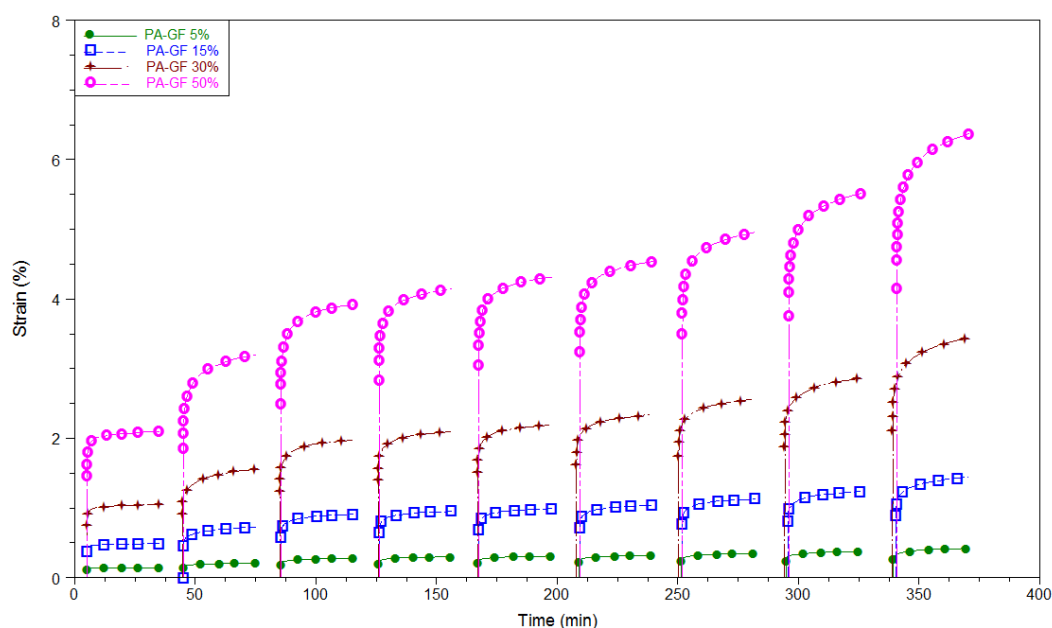
Carico [%]	Deformazione [%]			
	20 °C	40°C	60°C	80°C
5%	0.1740	0.2137	0.3964	1.2863
15%	0.5455	0.6491	1.1889	4.1927
30%	1.1427	1.3754	2.7934	9.4658
50%	2.0190	2.6179	6.4631	13.1284

#### 7.4.4. PA-GF

Per la poliammide caricata con fibra vetro è stato considerato come carico di riferimento il valore di 120 MPa e si è deciso di svolgere l'analisi sino ad 180 °C.

Di seguito sono riportati i carichi specifici utilizzati per le prove di creep-TTS:

- 5% = 6 MPa;
- 15% = 18 MPa;
- 30% = 36 MPa;
- 50% = 60 MPa.



**Figura 53:** Andamento delle curve di creep del PA-GF al 5% (6 MPa), 15% (18 MPa), 30% (36 MPa) e 50% (60 MPa) del carico massimo

Dalle curve in Figura 53 si nota la spiccata stabilità termica e resistenza a deformazione del polimero nonostante le alte temperature in gioco e gli elevati carichi applicati. A 40°C si riscontra un aumento della deformazione della PA-GF che, all'aumentare della temperatura, risulta alquanto costante sino a 160°C. Vi è un leggero incremento del grado di deformazione oltre i 120 °C per i campioni caricati al 30 e 50% del carico di rottura.

In Tabella 21 sono visibili le deformazioni percentuali massime rilevate durante le prove dinamico-meccaniche.

**Tabella 21:** Deformazioni massime percentuali del PA-GF a 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 °C per i diversi carichi applicati

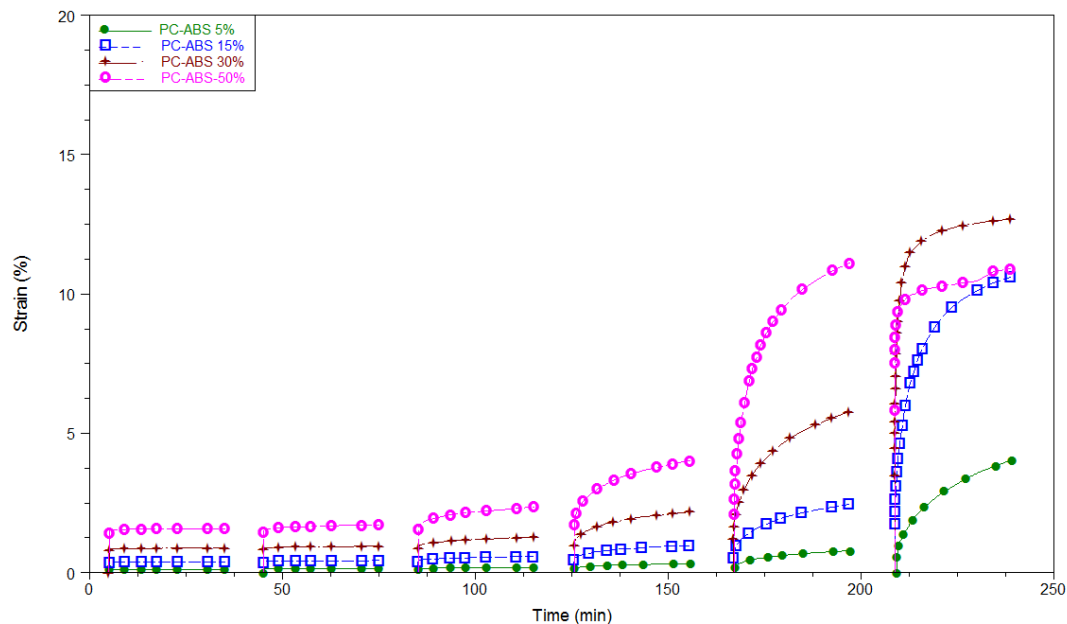
Carico [%]	Deformazione [%]								
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C	120 °C	140 °C	160 °C	180 °C
5%	0.1363	0.1911	0.2431	0.2604	0.2711	0.2827	0.3071	0.3307	0.3766
15%	0.4735	0.6963	0.8639	0.9195	0.9597	1.0055	1.0924	1.1987	1.4007
30%	1.0523	1.5582	1.9646	2.0975	2.1949	2.3330	2.5534	2.8569	3.4253
50%	2.1001	3.1980	3.9188	4.1394	4.3093	4.5337	4.9544	5.5137	6.3697

### 7.4.5. PC-ABS

Il blend polimerico PC-ABS è stato analizzato prendendo come riferimento il valor medio del carico di snervamento, ovvero 48 MPa.

I carichi utilizzati nelle vari prove sono rispettivamente:

- 5% = 2.4 MPa;
- 15% = 7.2 MPa;
- 30% = 14.4 MPa;
- 50% = 24 MPa.



**Figura 54:** Andamento delle curve di creep del PC-ABS al 5% (2.4 MPa), 15% (7.2 MPa), 30% (14.4 MPa) e 50% (24 MPa) del carico massimo

In Figura 54 è possibile osservare che fino a 60°C la deformazione percentuale risulta essere pressoché costante nel tempo per tutti i campioni studiati, mentre oltre 80°C si riscontra un rapido aumento della deformazione, soprattutto per quanto concerne il campione caricato al 50% (24 MPa) del carico massimo.

A 100 °C tutti i campioni risultano essere particolarmente instabili, difatti si ha un drastico aumento delle defomazioni al crescere del carico applicato.

A 120 °C la deformazione percentuale risulta essere ulteriormente accentuata e si può cogliere una marcata deformazione plastica del campione con un carico applicato pari a 24 MPa (50%) che ne ha compromesso significativamente la misurazione.

Di seguito sono riportati in Tabella 22 i valori delle deformazioni massime riscontrate durante lo svolgimento della prova alle diverse temperature d'analisi.

**Tabella 22:** Deformazioni massime percentuali del PC-ABS a 20, 40, 60, 80, 100 e 120 °C per i diversi carichi applicati

Carico [%]	Deformazione [%]					
	20 °C	40°C	60°C	80°C	100°C	120°C
5%	0.1287	0.1457	0.1939	0.3201	0.7818	4.0442
15%	0.3922	0.4358	0.5787	0.9774	2.4570	10.6148
30%	0.8830	0.9504	1.2766	2.1792	5.7642	12.6875
50%	1.5880	1.7120	2.3481	4.0096	11.1008	10.8984





## Capitolo 8

### L' invecchiamento UV

#### 8.1. Parametri di invecchiamento

L'invecchiamento dei campioni di polimetilmetacrilato e policarbonato in esame è stato effettuato con un apparecchio d'invecchiamento accelerato QUV della Q-LAB instruments.

Il dispositivo utilizzato presentava le seguenti caratteristiche: lampade a fluorescenza UV-A (340 nm), irraggiamento medio pari a  $0,86 \frac{W}{m^2}$  e un ciclo di esposizione UV completamente diurno (privo cioè di fase di condensa).

L'analisi è stata condotta suddividendo le 2000 ore di invecchiamento in diverse fasi temporali:

- 100 ore
- 250 ore
- 500 ore
- 750 ore
- 1000 ore
- 1500 ore
- 2000 ore

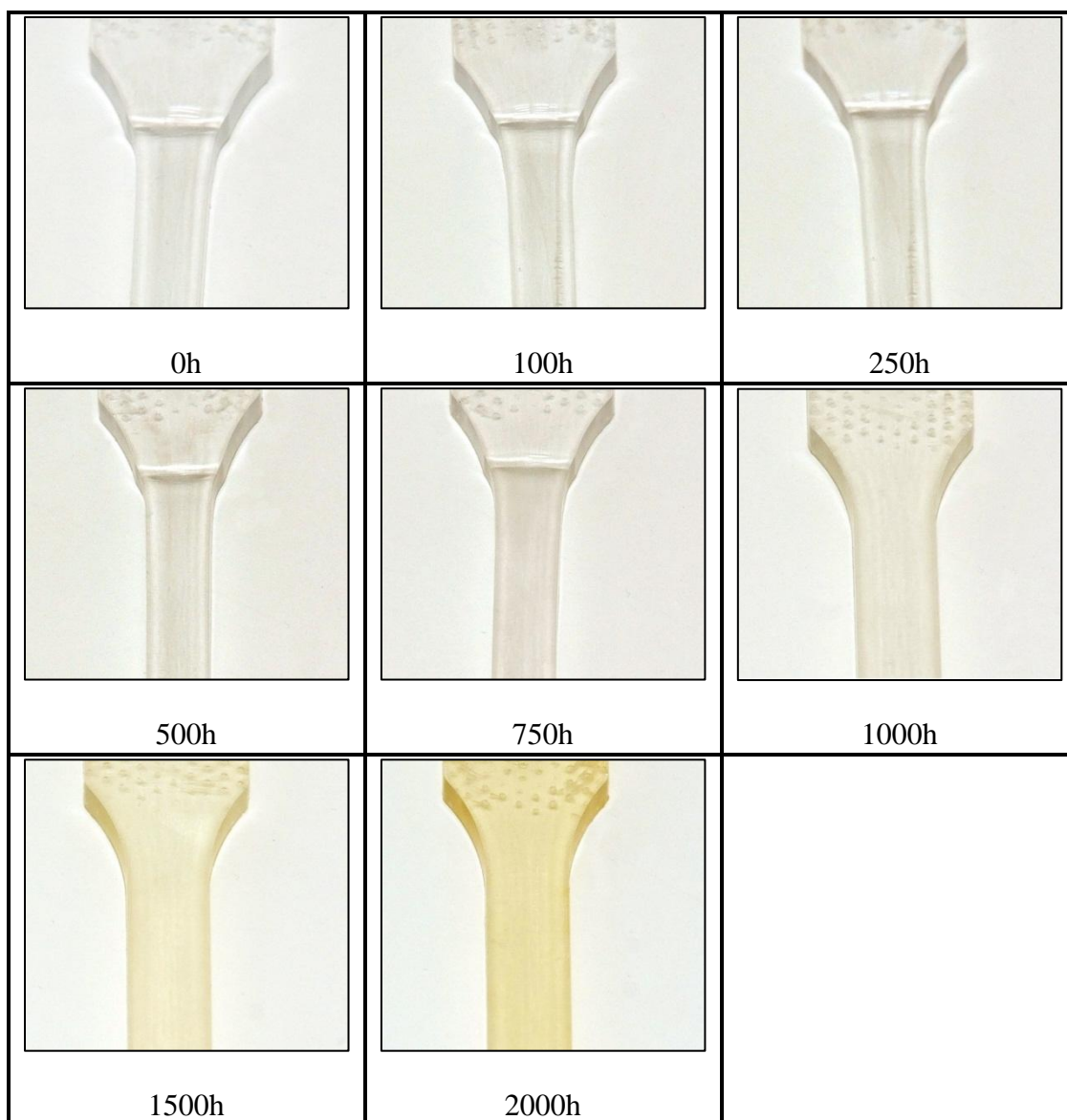
In questo modo è stato possibile prelevare ad ogni step tre campioni a forma di osso di cane tipologia 1A, sei campioni a forma di osso di cane tipologia 1BA e sette provini stampati secondo normativa ISO 180 da utilizzare per la caratterizzazione meccanica e dinamico-meccanica dei polimeri sottoposti ad invecchiamento UV.

E' importante sottolineare che ogni 400 ore si è provveduto alla calibrazione delle lampade UV utilizzate durante il test, il quale è stato condotto in ambiente controllato a  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  e umidità del  $30 \pm 5\%$ .

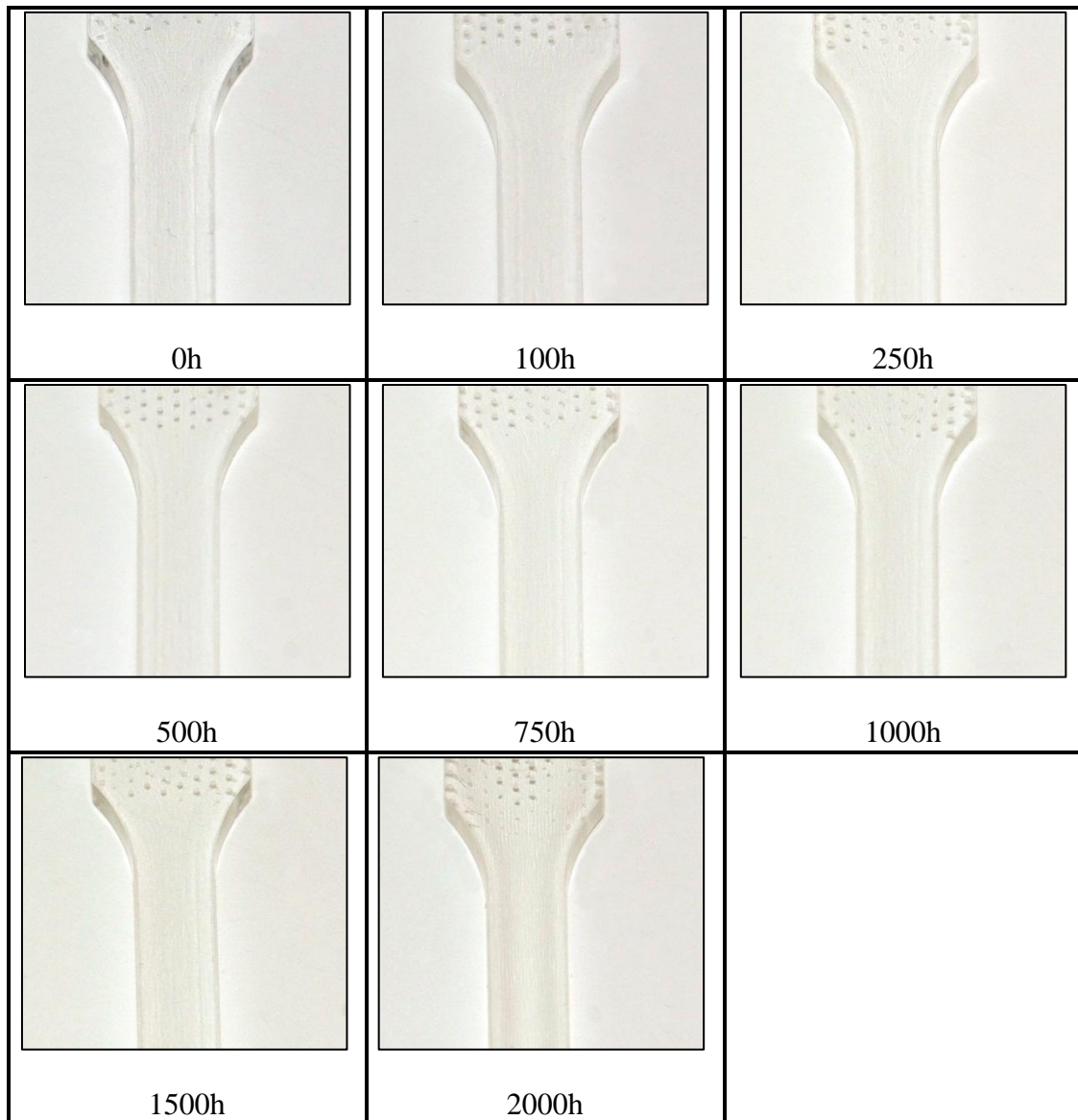
A regime il QUV tester si è stabilizzato ad una temperatura di  $41 \pm 2^\circ\text{C}$ , la quale è dovuta al riscaldamento generato dalle lampade a fluorescenza.

## 8.2. Analisi ottica

Ad ogni step, dopo aver prelevato i campioni dal dispositivo Q-UV, si è valutato qualitativamente il grado di ingiallimento del PMMA e del PC.



**Figura 55:** Progressiva campionatura e analisi ottica del PC invecchiato 2000 ore



**Figura 56:** *Progressiva campionatura e analisi ottica del PMMA invecchiato 2000 ore*

A livello prettamente visivo si è riscontrato, all'aumentare delle ore di invecchiamento, un forte ingiallimento del polcarbonato, come auspicabile date le proprietà intrinseche del polimero, mentre il polimetilmetacrilato non ha presentato alcuna evidente forma di ingiallimento [33].



## Capitolo 9

### Analisi meccaniche e dinamico-meccaniche dei polimeri sottoposti ad invecchiamento

#### 9.1. Introduzione

In questo capitolo verranno trattate le proprietà meccaniche e dinamico-meccaniche valutate rispettivamente su policarbonato e polimetilmetacrilato.

L'intento è quello di valutare e definire un trend delle proprietà studiate all'aumentare del periodo di irraggiamento UV. Le proprietà messe in evidenza sono il modulo elastico, la sollecitazione massima applicabile al polimero, l'energia assorbita a seguito di impatto e la resistenza ad impatto.

Le prove sono state condotte utilizzando i campioni appartenenti alla medesima stampata e quindi aventi le stesse condizioni di processo e di rilassamento, geometrie e proprietà di partenza, quest'ultime sono state precedentemente descritte nel capitolo 7.

Le analisi sono state svolte per ciascuna campionatura prelevata dal Q-UV tester secondo gli step temporali prefissati, ovvero 100, 250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ore di invecchiamento UV.

#### 9.2. Prova a trazione

I test meccanici per tutti i materiali invecchiati sono stati effettuati con il dinamometro Sun 2500 di Galdabini S.p.A. con cella di carico da 25 kN.

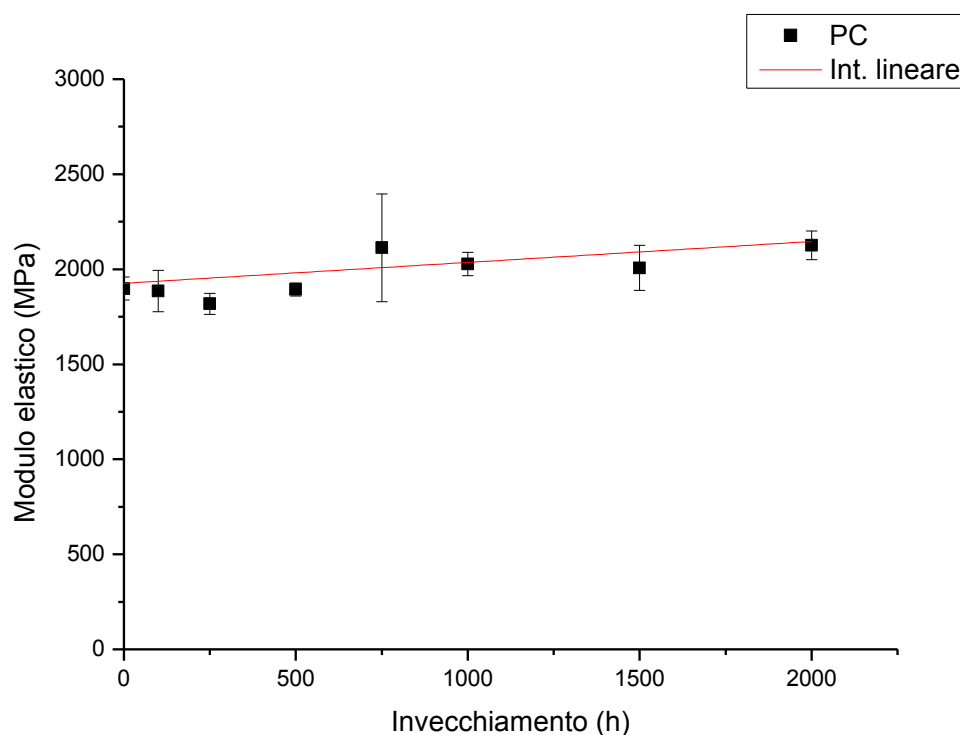
La valutazione dei moduli elastici e delle massime sollecitazioni applicabili è stata svolta secondo normativa ISO 527, nel dettaglio l'analisi del modulo elastico è stata condotta alla velocità di 1 mm/min mentre si è utilizzata una velocità di 50 mm/min per valutare il carico a rottura.

### 9.2.1. PC

Si espongono in Tabella 23 i valori medi dei moduli elastici e delle sollecitazioni massime riscontrati durante le analisi meccaniche del policarbonato.

**Tabella 23:** Valori medi e rispettive deviazioni standard dei moduli elastici e delle sollecitazioni massime applicabili al PC dopo 0, 100, 250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ore di invecchiamento UV

Invecchiamento (h)	Modulo elastico (MPa)	Dev. Stand.	Sollecitazione massima (MPa)	Dev. Stand.
0	1898.146	60.308	61.429	0.243
100	1885.373	109.492	64.047	0.046
250	1817.773	54.654	63.743	0.346
500	1893.263	34.678	64.003	0.061
750	2112.960	283.830	64.513	0.176
1000	2027.430	61.955	64.360	0.131
1500	2006.827	118.208	59.040	9.428
2000	2126.590	75.513	49.322	9.465



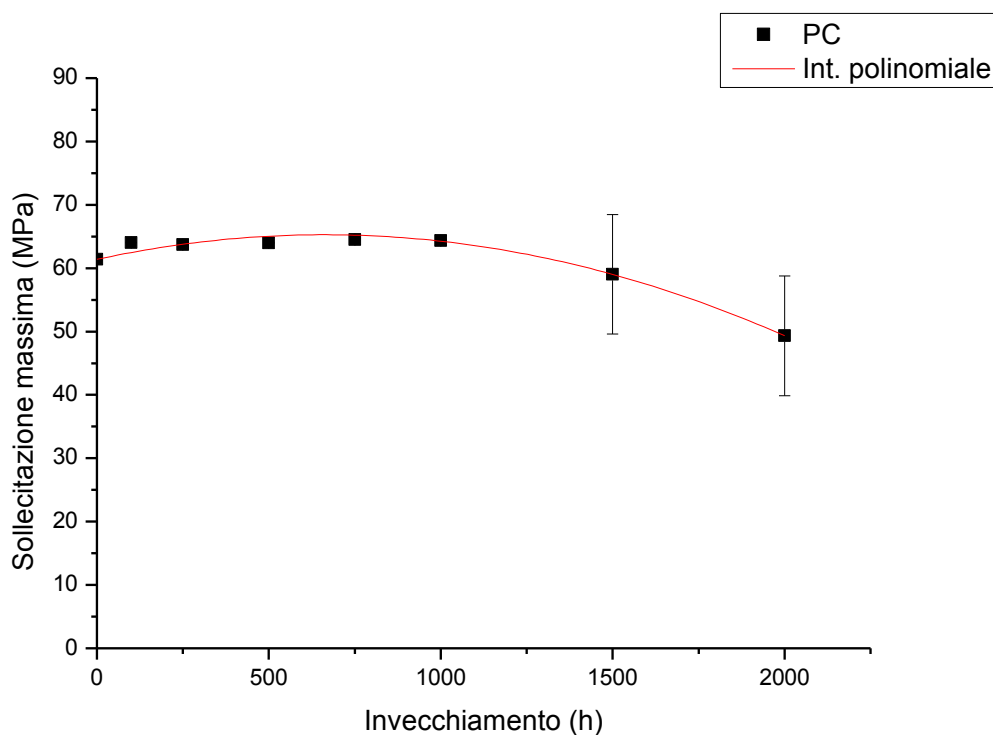
**Figura 57:** Andamento del modulo elastico del PC all'aumentare delle ore di invecchiamento

**Tabella 24:** Parametri del fitting lineare del modulo elastico del PC

Equazione		Y = A + Bx	
		Valore	Dev.Stand.
Modulo Elastico	A	1925.93866	57.60741
	B	0.10994	0.05746

Da quanto visibile in Figura 57 è evidente che il policarbonato presenta un incremento del valore del modulo al crescere delle ore di invecchiamento. La variazione più netta si presenta a 750 ore ove si riscontra un innalzamento di circa 150 MPa e complessivamente è stato valutato un incremento percentuale del modulo elastico del 12%.

Tale trend può essere descritto da una funzione di tipo lineare come definito in Tabella 24.



**Figura 58:** Andamento della sollecitazione massima del PC all'aumentare delle ore di invecchiamento

**Tabella 25:** Parametri del fitting polinomiale della sollecitazione massima del PC

Equazione		$Y = A + Bx + Cx^2$	
		Valore	Dev.Stand.
Sollecitazione massima	A	61.38406	0.33364
	B	0.01178	4.76356E-4
	C	-8.90107E-6	1.76745E-7

In Figura 58 si evince che il carico massimo sostenibile dal policarbonato subisce una drastica riduzione al raggiungimento di circa 1500 ore di irraggiamento UV. Tale riduzione coincide con la modificazione della tipologia di rottura dei campioni sottoposti a trazione, difatti si ha il passaggio da un comportamento duttile ad uno fragile, come dimostrato da Sardinha de Melo *et al.* (2007), irraggiando il policarbonato con raggi gamma, e da Sherman *et al.* (1982), studiando il comportamento a rottura del policarbonato LEXAN<sup>®</sup> dopo essere stato sottoposto ad invecchiamento in un tester allo xeno [34] [35] [36] [37].

Perciò si può assumere che fino a 1500 ore il carico massimo applicabile al campione coincide con il carico di snervamento, mentre per tempi prossimi alle 2000 ore il policarbonato non presenta segni di snervamento ed evidenzia una frattura di tipo fragile. Complessivamente la variazione percentuale riscontrata al termine dell'invecchiamento è prossima al 20%.

In conclusione si può assumere che il carico massimo sostenibile dal policarbonato varia secondo una funzione polinomiale di secondo grado (vedi Tabella 25).

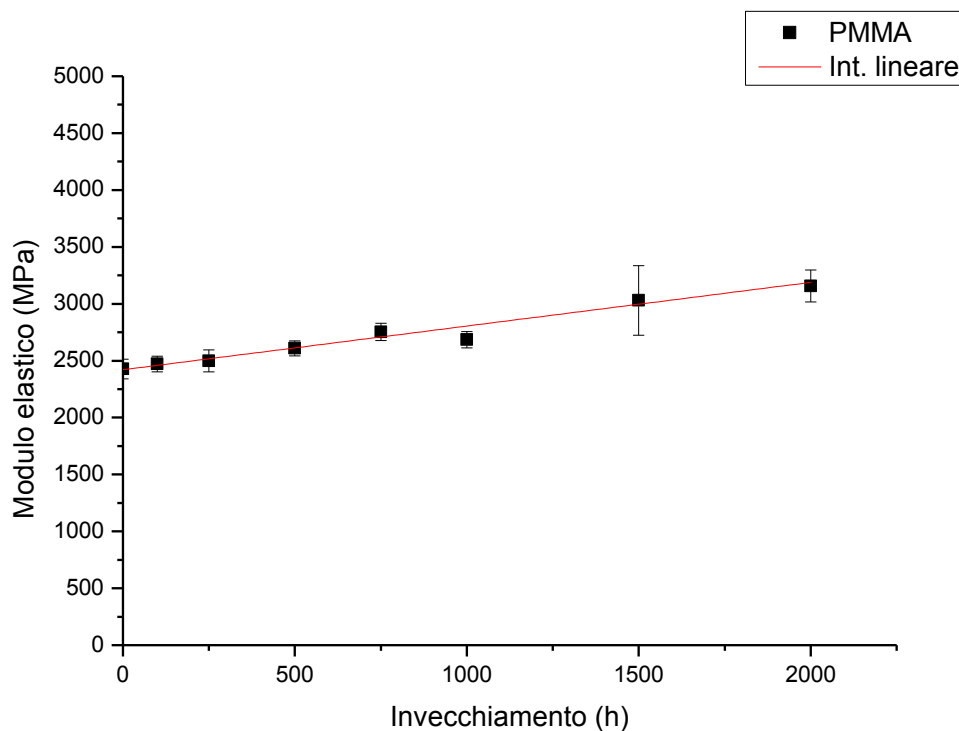


### 9.2.2. PMMA

In Tabella 26 sono riportati i valori dei moduli elastici e del carico a rottura del polimetilmetacrilato in funzione dell'invecchiamento.

**Tabella 26:** Valori medi e rispettive deviazioni standard dei moduli elastici e delle sollecitazioni massime applicabili al PMMA dopo 0, 100, 250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ore di invecchiamento UV

Invecchiamento (h)	Modulo elastico (MPa)	Dev. Stand.	Sollecitazione massima (MPa)	Dev. Stand.
0	2427.930	86.135	79.869	5.680
100	2470.960	69.325	81.297	3.624
250	2499.150	97.138	82.327	1.329
500	2609.400	65.747	77.007	4.196
750	2752.717	76.374	77.163	6.966
1000	2684.957	71.813	70.770	8.604
1500	3029.580	306.870	68.230	2.584
2000	3157.603	141.100	62.558	8.665



**Figura 59:** Andamento del modulo elastico del PMMA all'aumentare delle ore di invecchiamento

Tabella 27: Parametri del fitting lineare del modulo elastico del PMMA

Equazione		Y = A + Bx	
		Valore	Dev.Stand.
Modulo Elastico	A	2421.05966	31.39328
	B	0.38364	0.02544

Dal grafico (Figura 59) si evince un graduale incremento del modulo elastico del polimetilmetacrilato all'aumentare del tempo di irraggiamento e tale crescita risulta essere del 30% dopo 2000 ore di esposizione. La funzione che meglio descrive tale andamento è lineare e può essere individuata dai parametri segnalati in Tabella 27. Tale trend si trova in accordo con i dati rintracciati in letteratura, in particolare *Eve e Mohr* (2010) hanno dimostrato che il PMMA non particolarmente reticolato è soggetto all'incremento del modulo elastico all'aumentare del dosaggio di irraggiamento. Tale fenomeno risulta legato a processi di cross-linking, che terminano al raggiungimento di uno stato di saturazione. Assunzioni simili sono state raggiunte da Yao *et al.* (2007) [38] [39].

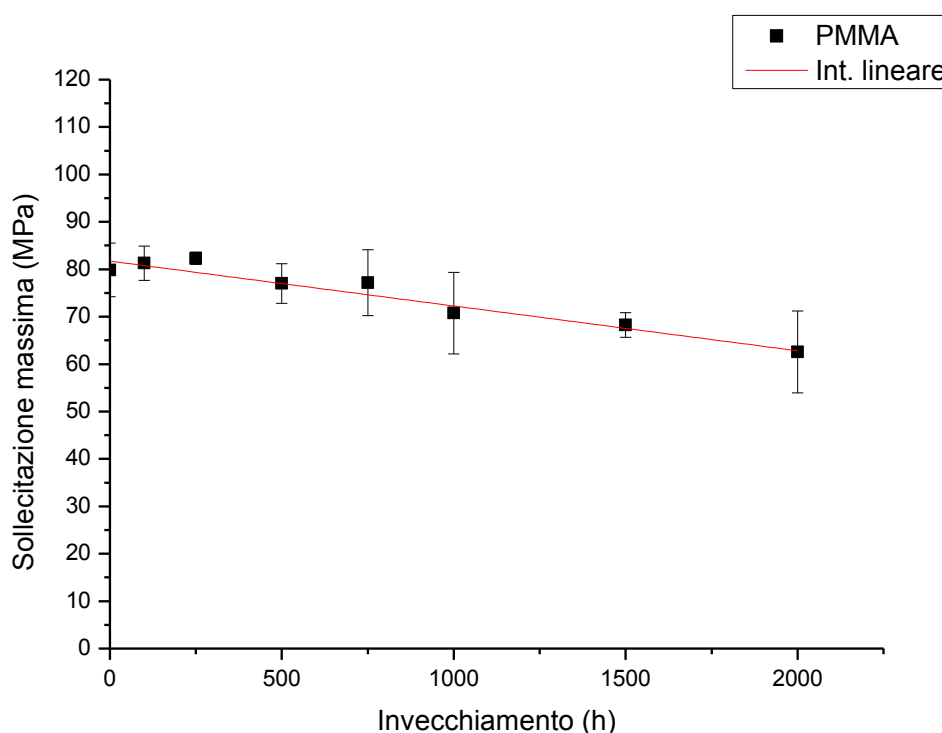


Figura 60: Andamento della sollecitazione massima del PMMA all'aumentare delle ore di inviechiamento

**Tabella 28:** Parametri del fitting lineare della sollecitazione massima del PMMA

Equazione		Y = A + Bx	
		Valore	Dev.Stand.
Sollecitazione massima	A	81.71044	1.03524
	B	-0.00945	9.07775E-4

Dall'andamento dei valori medi si nota un costante decremento del carico a rottura del polimetilmetacrilato, che al termine delle 2000 ore di invecchiamento risulta essere diminuito del 21%, e questo aspetto potrebbe essere giustificato dalla marcata degradazione del polimero per azione dell'irraggiamento. Difatti il PMMA, all'aumentare dell'invecchiamento, diviene sempre meno duttile, deformabile e resistente per effetto della scissione della catena come dimostrato da *Çaykara e Güven (1999)*, *Yao et al. (2007)* e *Eve e Mohr (2010)* [38] [39] [25].

Il trend descritto dai valori ricavati a seguito del test a trazione è lineare e risulta essere descritto dalla funzione i cui parametri sono evidenziati in Tabella 28.

### 9.3. Prove ad impatto IZOD

I test di impatto, per tutti i campioni invecchiati, sono stati svolti utilizzando un pendolo per prove ad impatto CEAST 9010 della INSTRON secondo normativa ISO 180, metodo IZOD.

I campioni analizzati avevano delle dimensioni standardizzate, pari a 80x9.8x4.05 mm, e sono stati precedentemente condizionati in ambiente controllato a  $21 \pm 3$  °C e  $50 \pm 5$  % di umidità relativa.

Durante la prova è stata valutata l'energia assorbita dal polimero durante l'urto e la resistenza ad impatto.

#### 9.3.1. PC

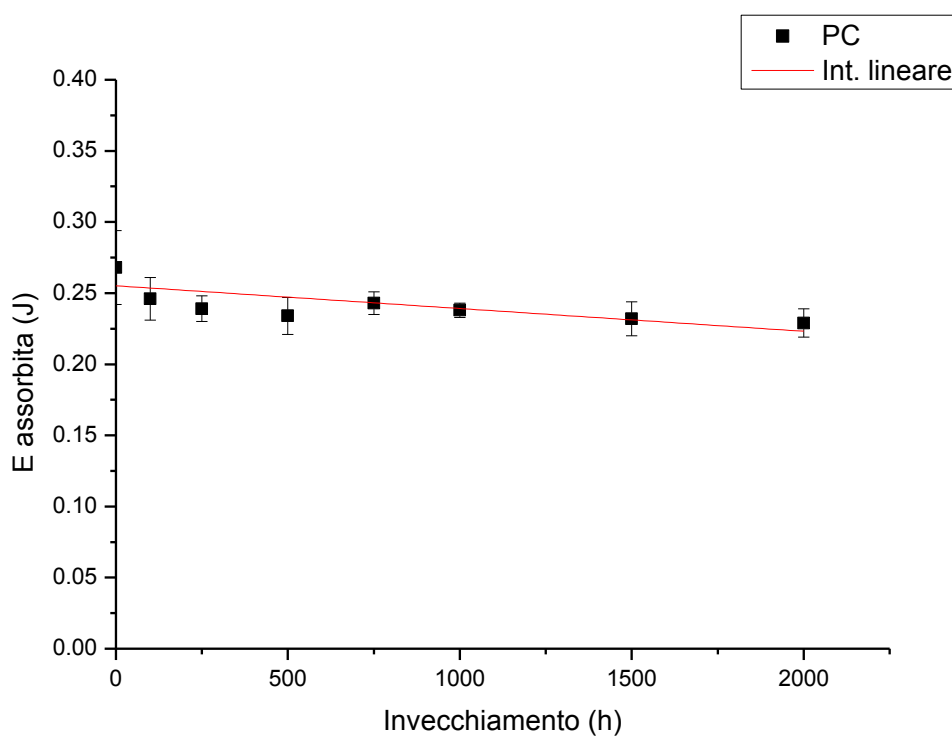
I campioni di policarbonato sono stati intagliati ed impattati secondo normativa ISO 180/A. Per la valutazione della resistenza ad impatto è stata considerata la sezione di ciascun provino, che è risultata pari a 8x4.05 mm.

Le prove ad impatto sono state effettuate con una mazza da 1 J.

Nella Tabella 29 sono visibili i valori registrati per le campionature prese in esame.

**Tabella 29:** Valori medi e rispettive deviazioni standard delle energie assorbite e delle resistenze ad impatto del PC dopo 0, 100, 250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ore di invecchiamento UV

Invecchiamento (h)	Energia assorbita (J)	Dev. Stand.	Resistenza ad impatto ( $\text{kJ/m}^2$ )	Dev. Stand.
0	0.268	0.026	8.378	0.820
100	0.246	0.015	7.589	0.473
250	0.239	0.009	7.372	0.266
500	0.234	0.013	7.238	0.401
750	0.243	0.008	7.509	0.236
1000	0.238	0.005	7.341	0.162
1500	0.232	0.012	7.165	0.357
2000	0.229	0.010	7.078	0.304



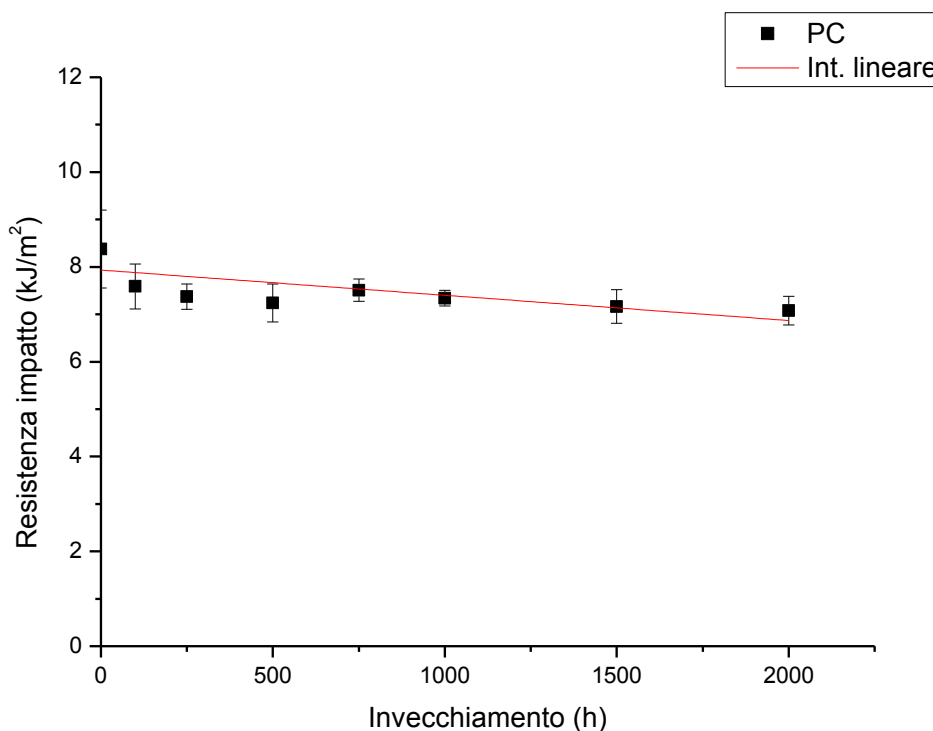
**Figura 61:** Andamento dell'energia assorbita, secondo test IZOD, dal PC all'aumentare dell'invecchiamento

**Tabella 30:** Parametri del fitting lineare dell'energia assorbita dal PC dopo impatto

Equazione		Y = A + Bx	
		Valore	Dev.Stand.
Energia assorbita	A	0.25517	0.00528
	B	-1.59973E-5	5.8232E-6

Dai dati presenti in Figura 61 appare alquanto evidente che il policarbonato presenta un calo dell'energia assorbita all'aumentare dell'invecchiamento. Tale considerazione risulta confermata da quanto analizzato in precedenza valutando il comportamento del modulo elastico e della massima sollecitazione, difatti il passaggio da un comportamento duttile ad uno fragile implica un' importante riduzione della tenacità del materiale .

Complessivamente la riduzione percentuale dell'energia valutata dopo 2000 ore di irraggiamento è del 14% e l'andamento dei valori può essere descritto da una funzione lineare come evidenziato in Tabella 30.



**Figura 62:** Andamento della resistenza ad impatto, secondo test IZOD, del PC all'aumentare dell'invecchiamento

**Tabella 31:** Parametri del fitting lineare della resistenza ad impatto del PC

Equazione		Y = A + Bx	
		Valore	Dev.Stand.
Resistenza ad impatto	A	7.93273	0.18272
	B	-5.31487E-4	2.03431E-4

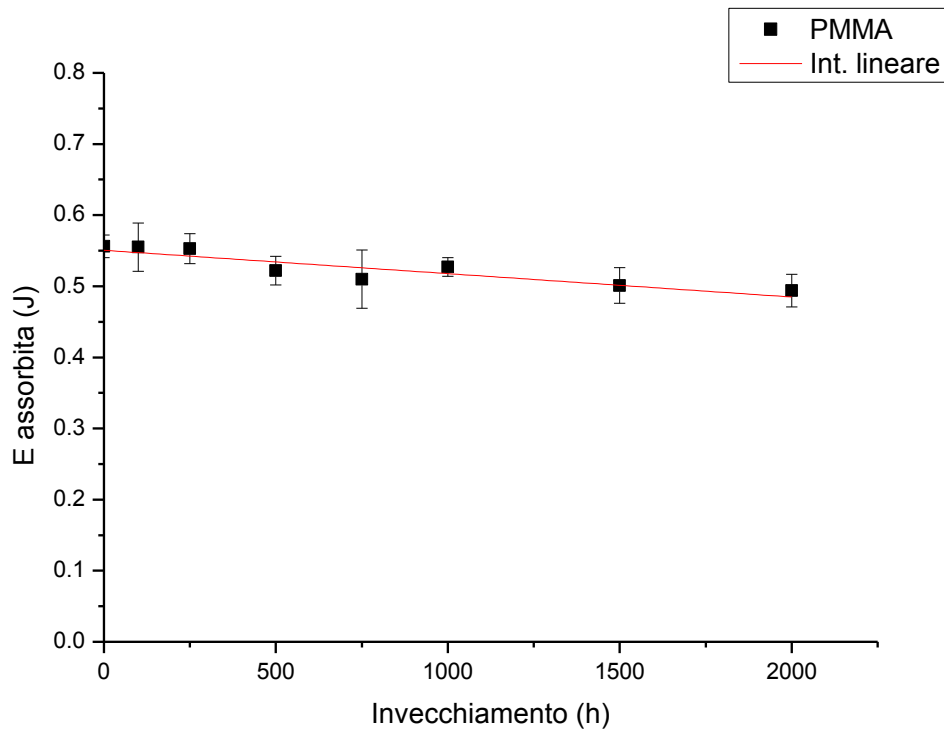
Da quanto evidenziato in Figura 62, e noto che la resistenza ad impatto è direttamente correlata all'energia assorbita durante l'urto, si può asserire che il polycarbonato presenta al crescere dell'invecchiamento una graduale e costante riduzione della proprietà in esame, la quale può essere adeguatamente approssimata da una funzione di primo grado (vedi Tabella 31).

### 9.3.2. PMMA

Le prove ad impatto per i campioni di PMMA sono state svolte secondo normativa ISO 180/U, ovvero in assenza di intaglio. Il test è stato condotto utilizzando per l'urto una mazza da 2 J e la sezione funzionale alla valutazione della resistenza ad impatto è stata valutata pari a 9.8x4.05 mm. In Tabella 32 sono esposti i valori ricavati durante le prove.

**Tabella 32:** Valori medi e rispettive deviazioni standard delle energie assorbite e delle resistenze ad impatto del PMMA dopo 0, 100, 250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ore di invecchiamento UV

Invecchiamento (h)	Energia assorbita (J)	Dev. Stand.	Resistenza ad impatto (kJ/m <sup>2</sup> )	Dev. Stand.
0	0.556	0.016	13.998	0.398
100	0.555	0.034	13.980	0.851
250	0.553	0.021	13.929	0.522
500	0.522	0.020	13.156	0.493
750	0.510	0.041	12.853	1.033
1000	0.527	0.013	13.282	0.328
1500	0.501	0.025	12.952	0.819
2000	0.494	0.023	12.455	0.586



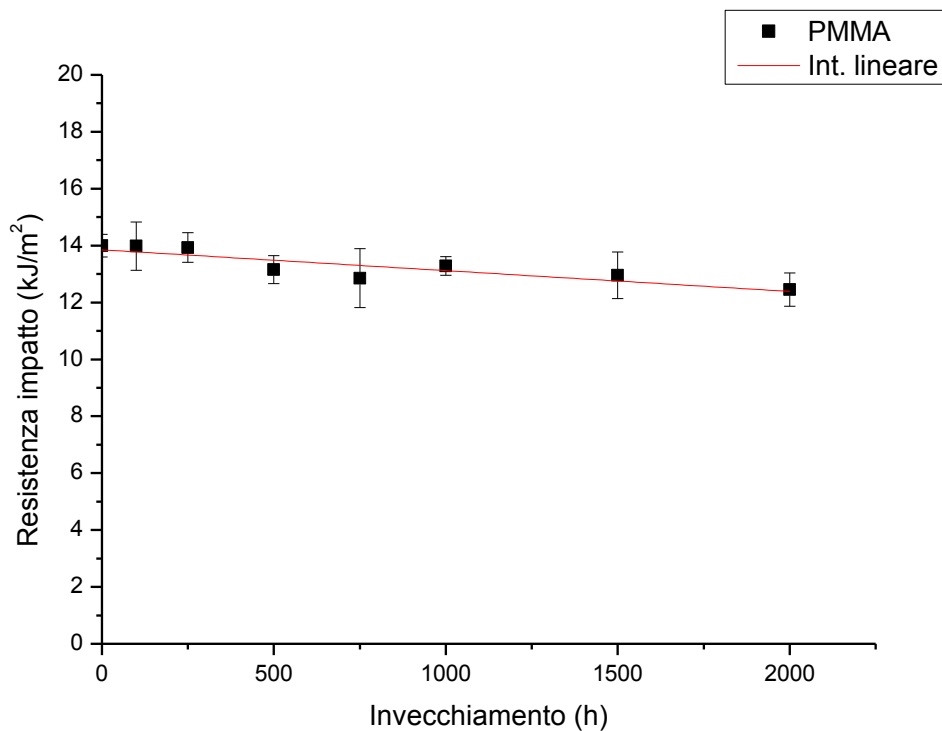
**Figura 63:** Andamento dell'energia assorbita, secondo test IZOD, dal PMMA all'aumentare dell'invecchiamento

**Tabella 33:** Parametri del fitting lineare dell'energia assorbita dal PMMA dopo impatto

Equazione		Y = A + Bx	
		Valore	Dev.Stand.
Energia assorbita	A	0.55056	0.00659
	B	-3.28446E-5	6.62912E-6

Dal trend riscontrato in Figura 63 si evidenzia un graduale calo dell'energia assorbita dal PMMA al crescere del periodo di irraggiamento, secondo una funzione di tipo lineare (vedi Tabella 33). Il calo riscontrato dopo 2000 ore di invecchiamento è del 11%.

Tale comportamento risulta giustificato dall'incremento del modulo elastico e dal calo del carico a rottura, che evidenziano l'infragilimento del campione correlabile alla formazione di legami insaturi carboni-carbonio, come rilevato da Colom *et al.* (2001) [24].



**Figura 64:** Andamento della resistenza ad impatto, secondo test IZOD, del PMMA all'aumentare dell'invecchiamento

**Tabella 34:** Parametri del fitting lineare della resistenza ad impatto del PMMA

Equazione		Y = A + Bx	
		Valore	Dev.Stand.
Resistenza ad impatto	A	13.8496	0.17719
	B	-7.30958E-4	1.73267E-4

Per la resistenza ad impatto l'andamento dei valori calcolati risulta pressoché uguale a quanto riscontrato per l'energia assorbita.



## 9.4. Analisi dinamico-meccanica (DMA)

I test sono stati eseguiti mediante un dispositivo per analisi DMA della T.A. Instruments modello Q800, con metodologia d'analisi 'Creep-TTS', utilizzando una clamp single cantilever, ovvero un dispositivo a flessione costituito da un afferraggio fisso ed uno mobile, e raffreddando ad azoto liquido.

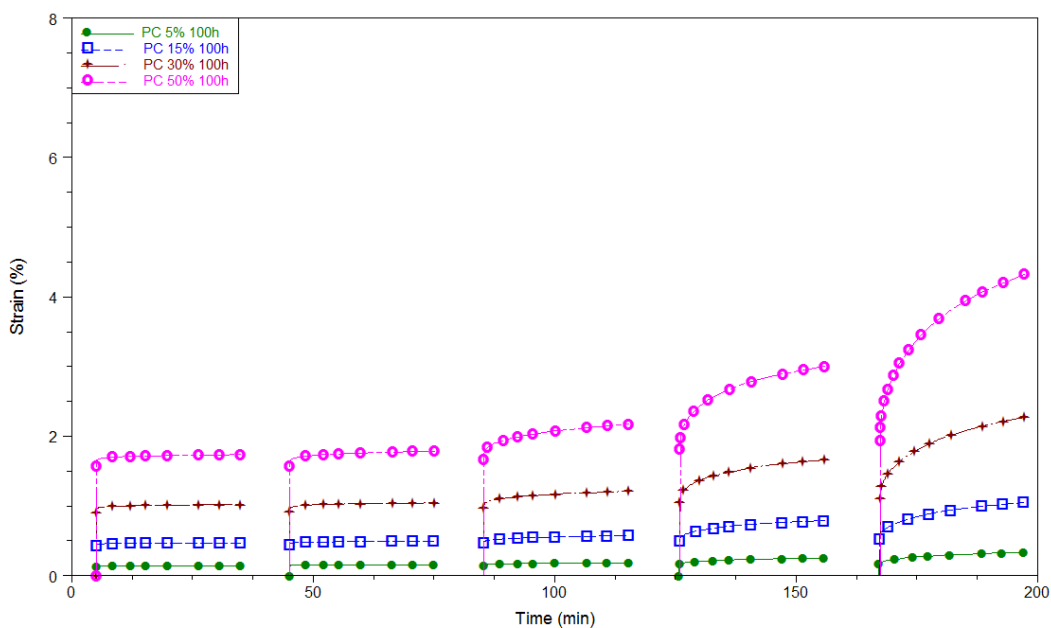
Per garantire la riproducibilità e la confrontabilità delle diverse campionature si è deciso di prendere come riferimento i carichi applicati durante lo studio dei campioni non invecchiati.

Le analisi sono state condotte a 100, 250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ore.

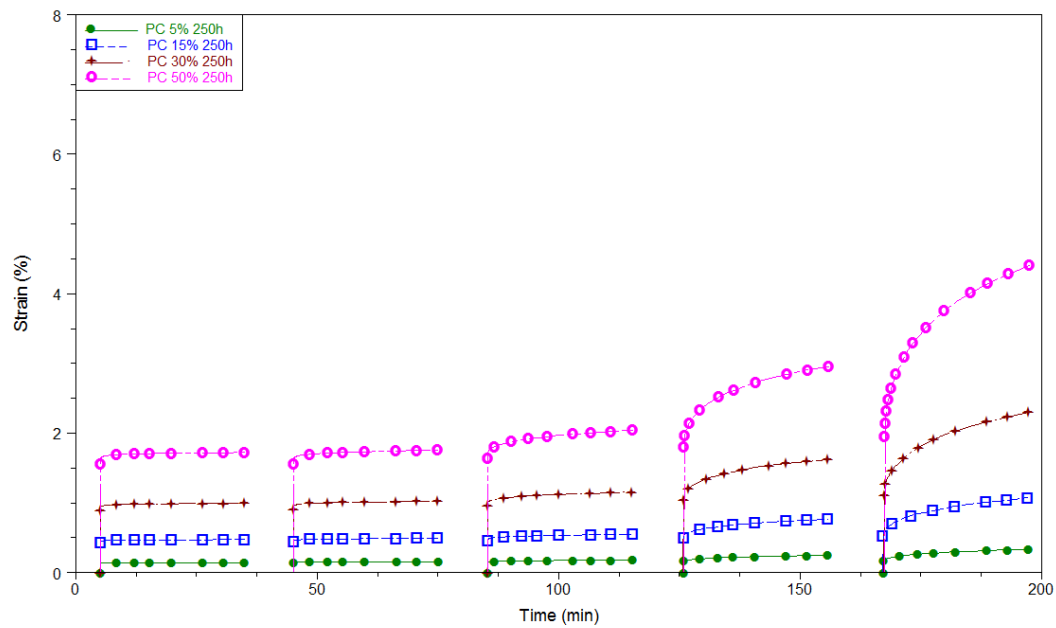
Tutte le prove sono state inizialmente equilibrate alla temperatura di 20°C per poi crescere con step di 20°C sino alla temperatura prefissata.

### 9.4.1. PC

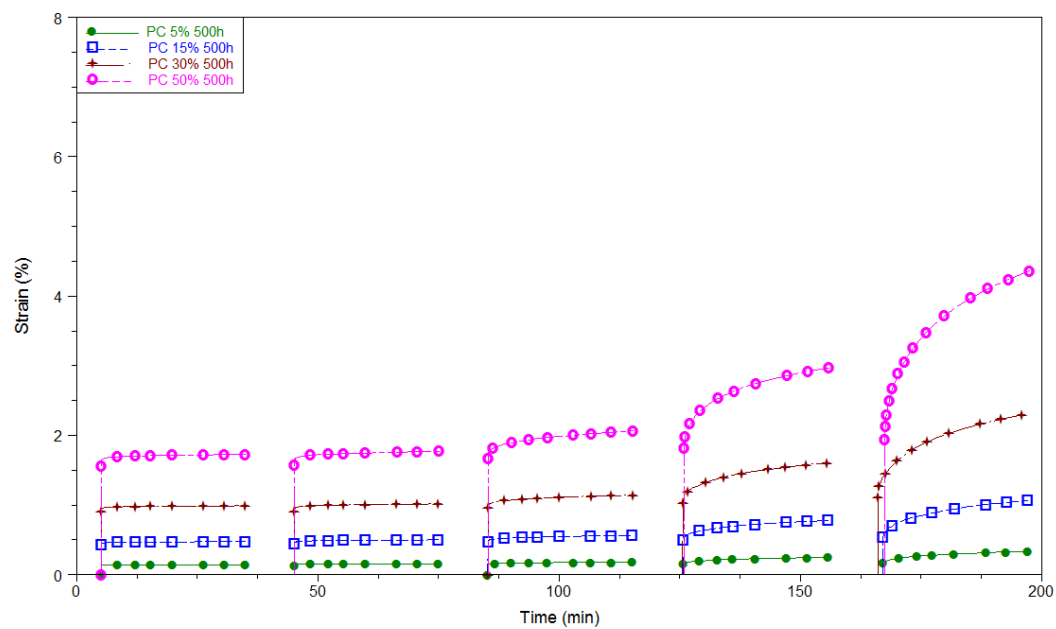
#### 100 ore



**Figura 65:** Andamento delle curve di creep del PC al 5% (3 MPa), 15% (9.3 MPa), 30% (18.6 MPa) e 50% (31 MPa) del carico massimo dopo 100 ore di invecchiamento UV

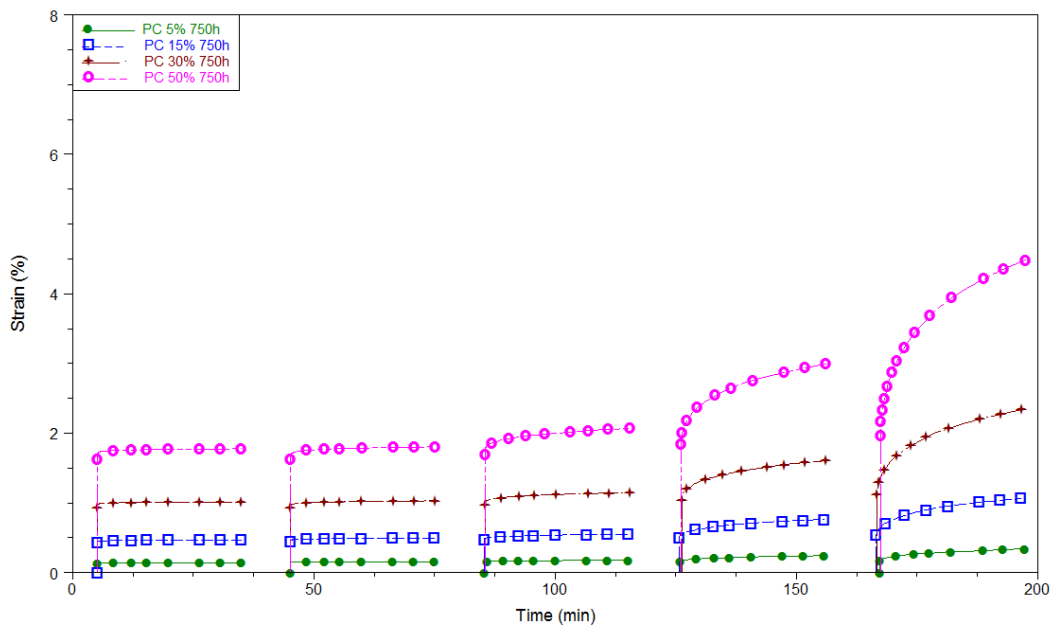
250 ore

**Figura 66:** Andamento delle curve di creep del PC al 5% (3 MPa), 15% (9.3 MPa), 30% (18.6 MPa) e 50% (31 MPa) del carico massimo dopo 250 ore di invecchiamento UV

500 ore

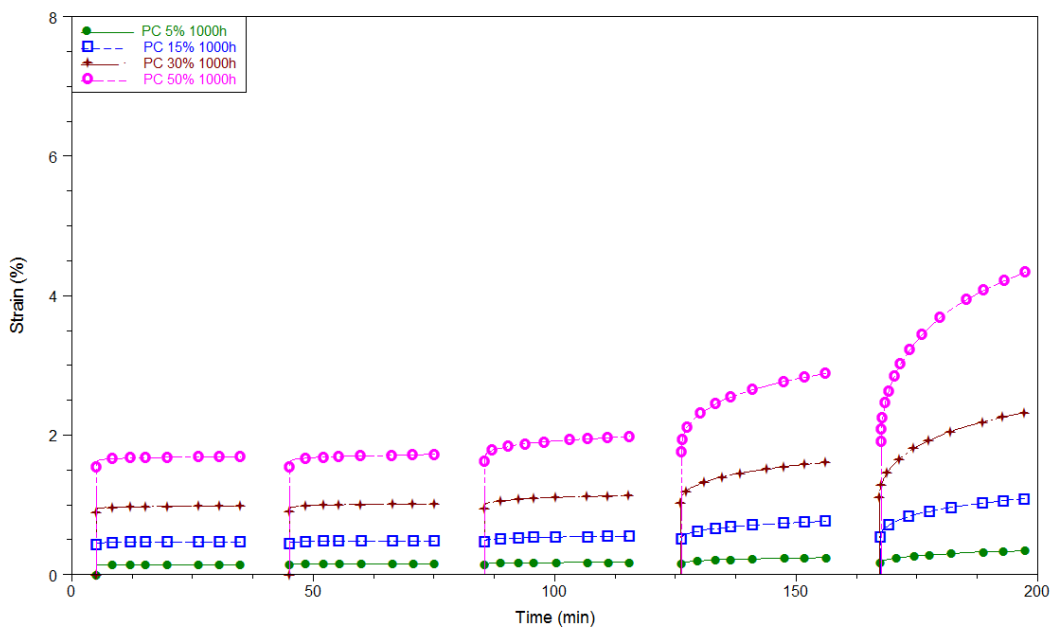
**Figura 67:** Andamento delle curve di creep del PC al 5% (3 MPa), 15% (9.3 MPa), 30% (18.6 MPa) e 50% (31 MPa) del carico massimo dopo 500 ore di invecchiamento UV

750 ore



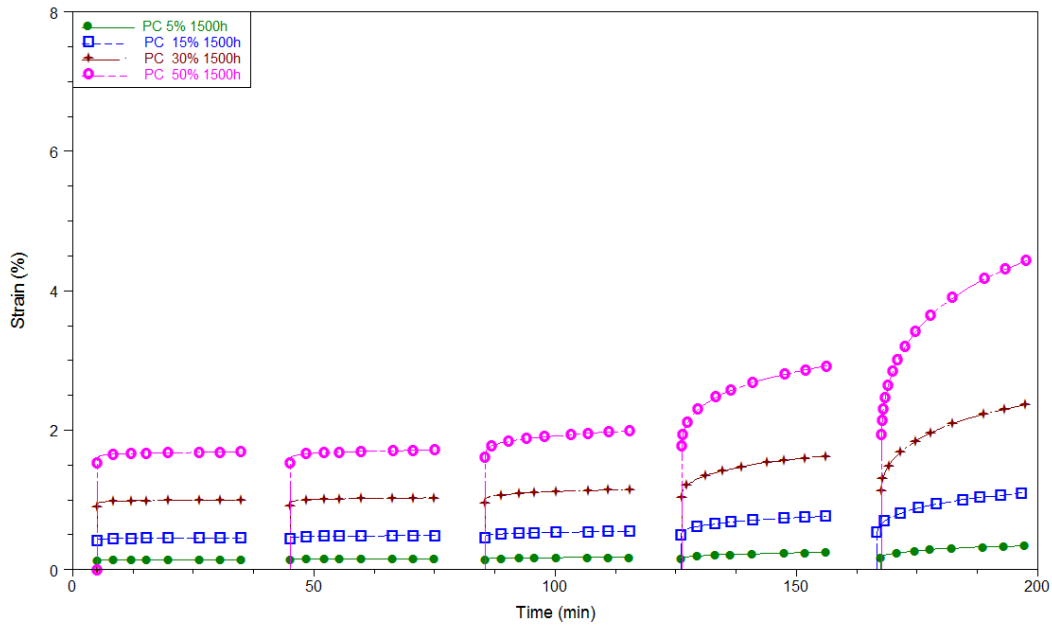
**Figura 68:** Andamento delle curve di creep del PC al 5% (3 MPa), 15% (9.3 MPa), 30% (18.6 MPa) e 50% (31 MPa) del carico massimo dopo 750 ore di invecchiamento UV

1000 ore



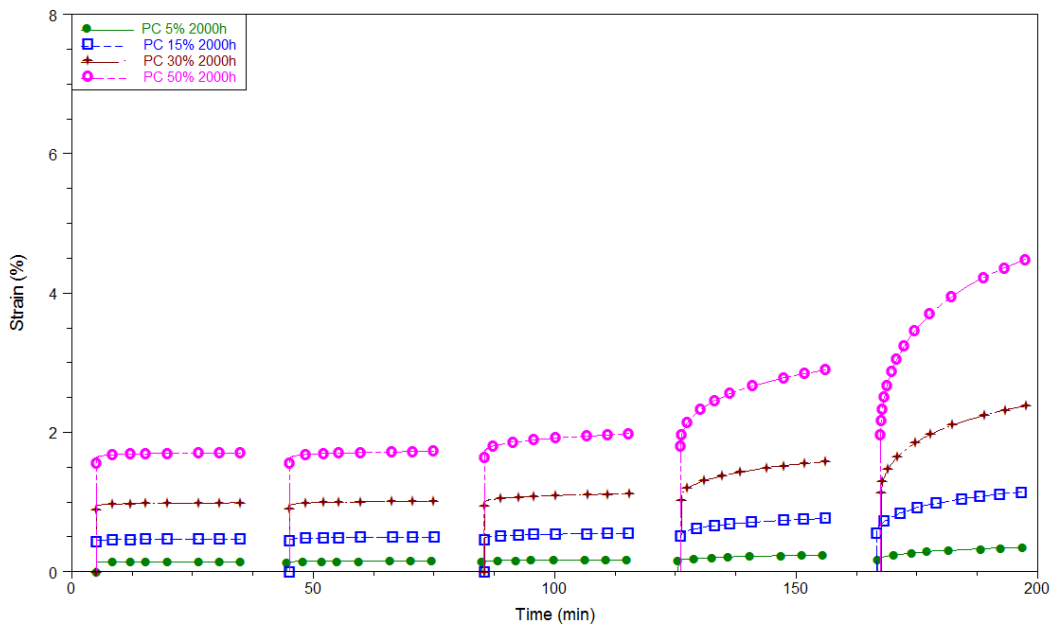
**Figura 69:** Andamento delle curve di creep del PC al 5% (3 MPa), 15% (9.3 MPa), 30% (18.6 MPa) e 50% (31 MPa) del carico massimo dopo 1000 ore di invecchiamento UV

1500 ore



**Figura 70:** Andamento delle curve di creep del PC al 5% (3 MPa), 15% (9.3 MPa), 30% (18.6 MPa) e 50% (31 MPa) del carico massimo dopo 1500 ore di invecchiamento UV

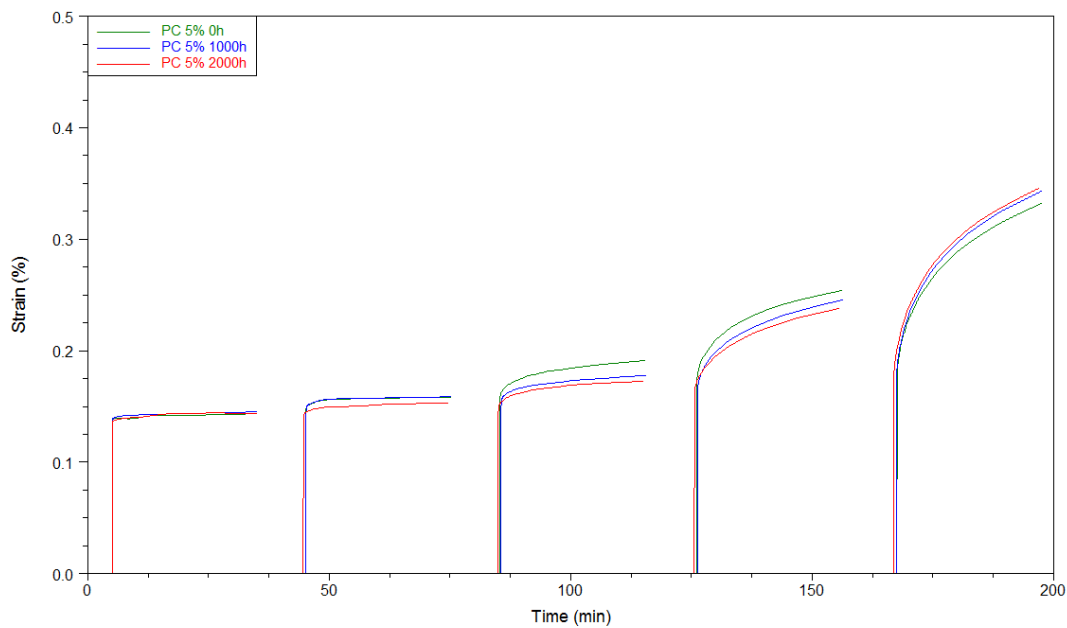
2000 ore



**Figura 71:** Andamento delle curve di creep del PC al 5% (3 MPa), 15% (9.3 MPa), 30% (18.6 MPa) e 50% (31 MPa) del carico massimo dopo 2000 ore di invecchiamento UV

Al fine di garantire una migliore percezione delle variazioni subite dal polycarbonato, durante il processo d'invecchiamento per irraggiamento UV, sono state sovrapposte le curve di creep ottenute a 0, 1000 e 2000 ore in funzione del carico applicato (5%, 15%, 30% e 50%).

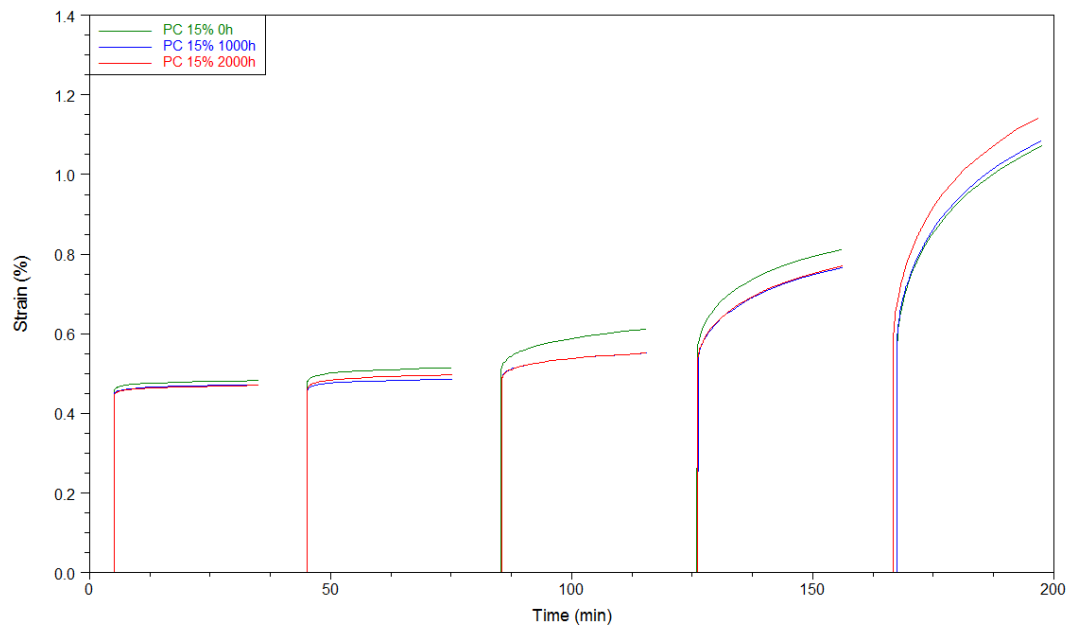
5%



**Figura 72:** Andamento delle curve di creep del PC a 0, 1000 e 2000 ore con un carico applicato pari al 5% (3 MPa)

**Tabella 35:** Deformazioni percentuali del PC, con carico applicato del 5%, a 0, 1000 e 2000 ore di invecchiamento

Invecchiamento [h]	Deformazione [%]				
	20 °C	40°C	60°C	80°C	100°C
0	0.1434	0.1583	0.1912	0.2537	0.3319
1000	0.1452	0.1586	0.1773	0.2456	0.3429
2000	0.1438	0.1532	0.1729	0.2380	0.3457

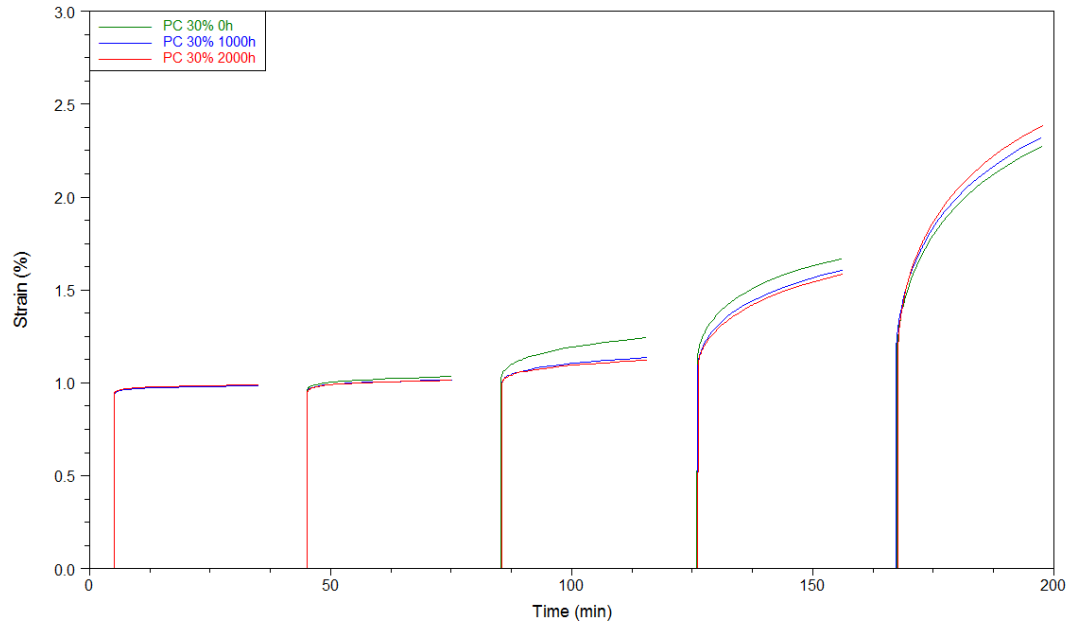
15%

**Figura 73:** Andamento delle curve di creep del PC a 0, 1000 e 2000 ore con un carico applicato pari al 15% (9.3 MPa)

**Tabella 36:** Deformazioni percentuali del PC, con carico applicato del 15%, a 0, 1000 e 2000 ore di invecchiamento

Invecchiamento [h]	Deformazione [%]				
	20 °C	40°C	60°C	80°C	100°C
<b>0</b>	0.4825	0.5143	0.6114	0.8117	1.0721
<b>1000</b>	0.4721	0.4858	0.5513	0.7670	1.0848
<b>2000</b>	0.4706	0.4972	0.5512	0.7706	1.1419

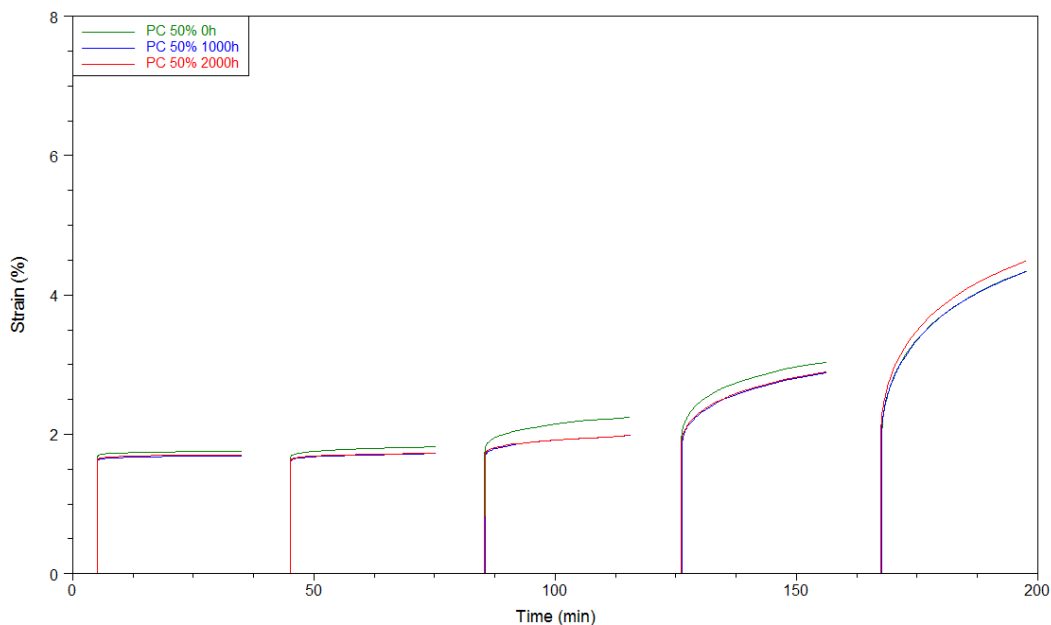
30%



**Figura 74:** Andamento delle curve di creep del PC a 0, 1000 e 2000 ore con un carico applicato pari al 30% (18.6 MPa)

**Tabella 37:** Deformazioni percentuali del PC, con carico applicato del 30%, a 0, 1000 e 2000 ore di invecchiamento

Invecchiamento [h]	Deformazione [%]				
	20 °C	40°C	60°C	80°C	100°C
0	0.9845	1.0330	1.2429	1.6661	2.2732
1000	0.9846	1.0145	1.1358	1.6072	2.3195
2000	0.9898	1.0133	1.1211	1.5842	2.3864

50%

**Figura 75:** Andamento delle curve di creep del PC a 0, 1000 e 2000 ore con un carico applicato pari al 50% (31 MPa)

**Tabella 38:** Deformazioni percentuali del PC, con carico applicato del 50%, a 0, 1000 e 2000 ore di invecchiamento

Invecchiamento [h]	Deformazione [%]				
	20 °C	40°C	60°C	80°C	100°C
<b>0</b>	1.7591	1.8227	2.2482	3.0377	4.3391
<b>1000</b>	1.6932	1.7221	1.9817	2.8816	4.3344
<b>2000</b>	1.7081	1.7299	1.9799	2.8981	4.4810

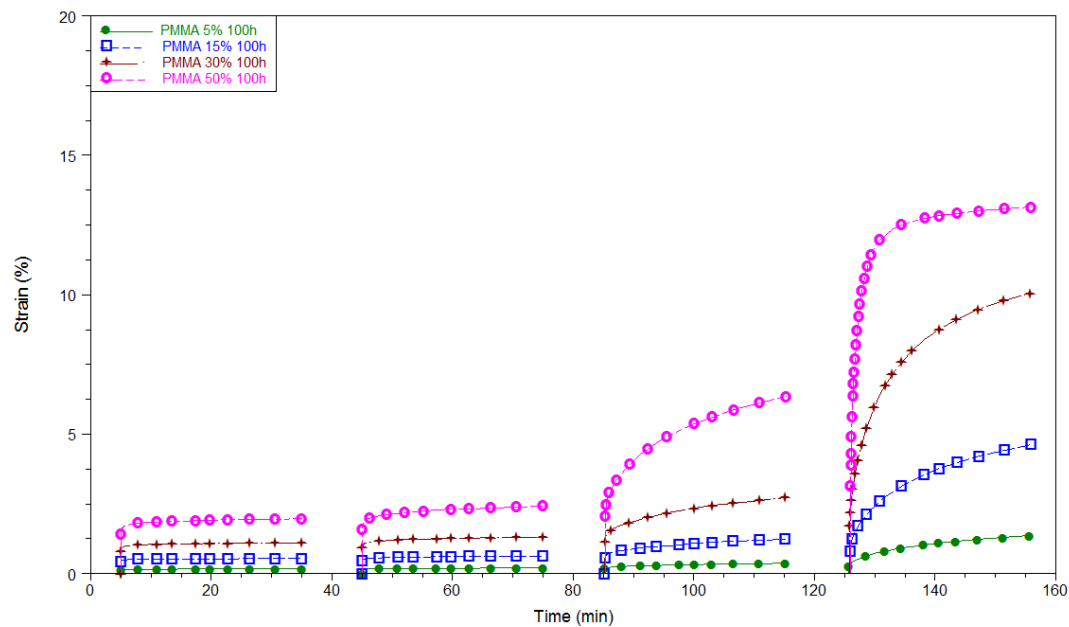
Dai grafici riportati e dalle tabelle presentate si riscontra che il polycarbonato, al crescere del tempo d'invecchiamento, presenta a temperatura ambiente la medesima deformazione percentuale, mentre, aumentando la temperatura, si denota una riduzione della deformazione media stimabile intorno al 5%.



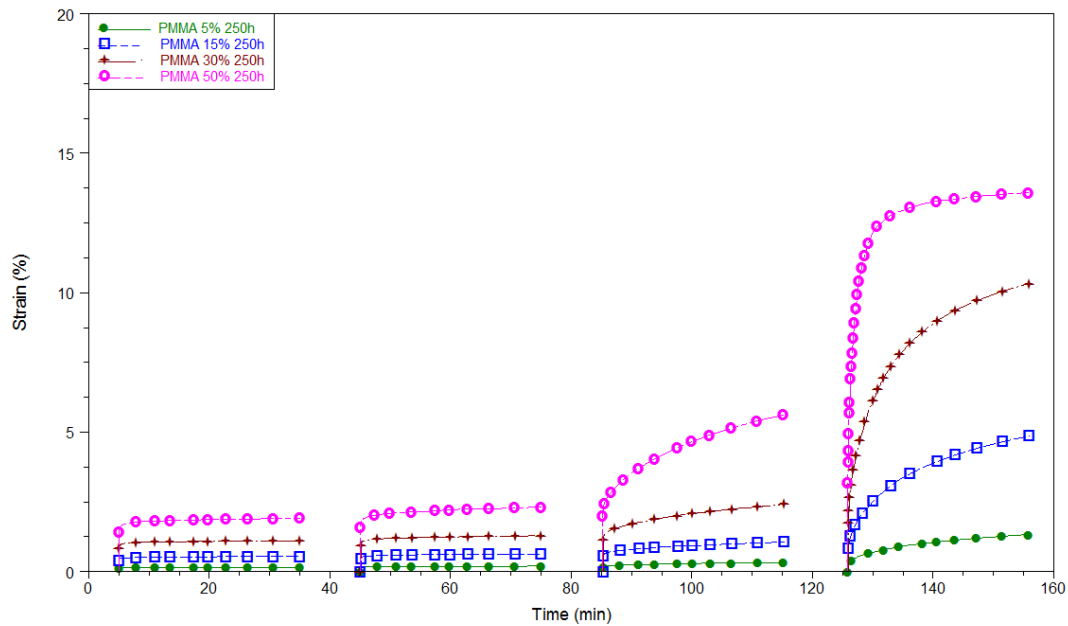
Tale variazione è indicativa poiché giustifica l'irrigidimento del polimero a seguito dell'irraggiamento UV, probabilmente legato a fenomeni di reticolazione indotti dall'interazione dei gruppi carbonato e fenolo, generati a seguito del processo di foto-aging. Secondo quanto affermato da *Webb e Czanderna* (1986) queste interazioni fotofisiche danno origine a un radicale che sarà iniziatore del processo di cross-linking [40]. D'altro canto a 100°C si denota un'inversione nell'andamento delle curve di creep.

### 9.4.2. PMMA

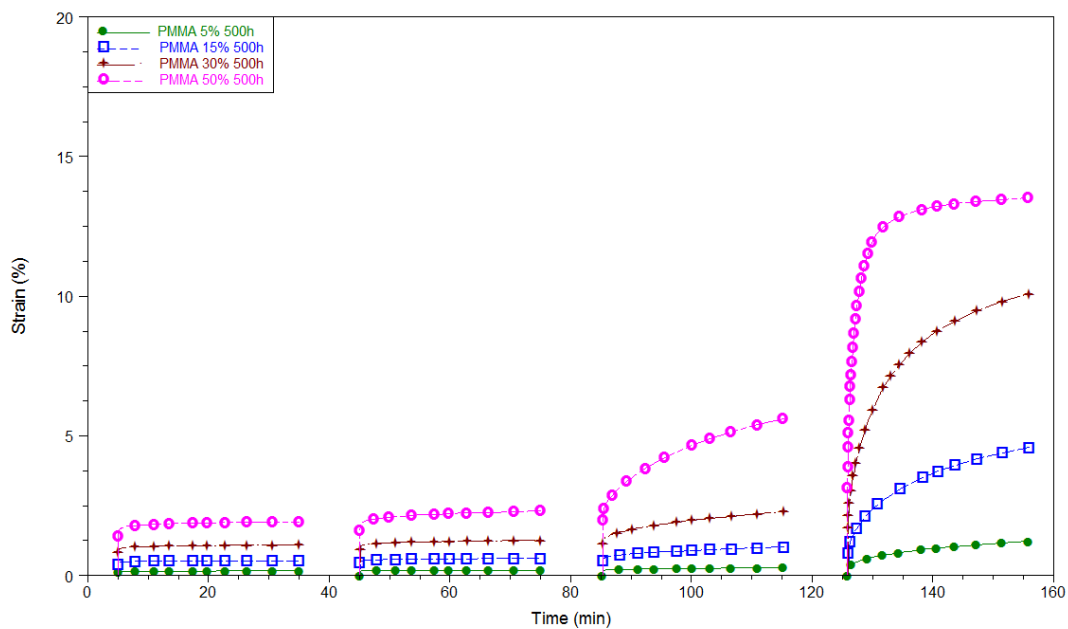
#### 100 ore



**Figura 76:** Andamento delle curve di creep del PMMA al 5% (4 MPa), 15% (12 MPa), 30% (24 MPa) e 50% (40 MPa) del carico massimo dopo 100 ore di invecchiamento UV

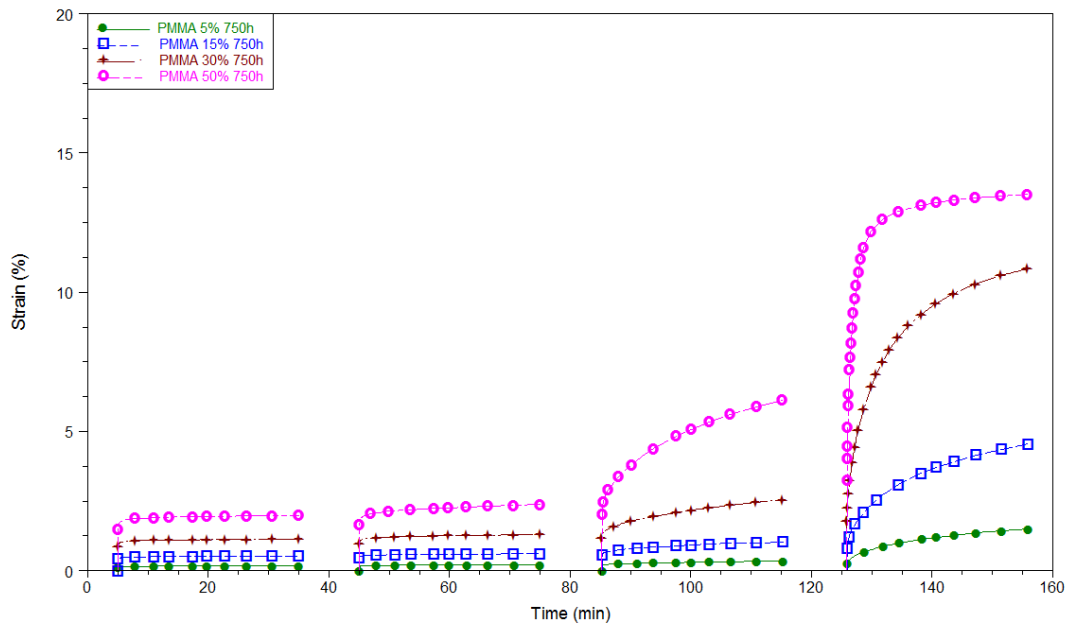
250 ore

**Figura 77:** Andamento delle curve di creep del PMMA al 5% (4 MPa), 15% (12 MPa), 30% (24 MPa) e 50% (40 MPa) del carico massimo dopo 250 ore di invecchiamento UV

500 ore

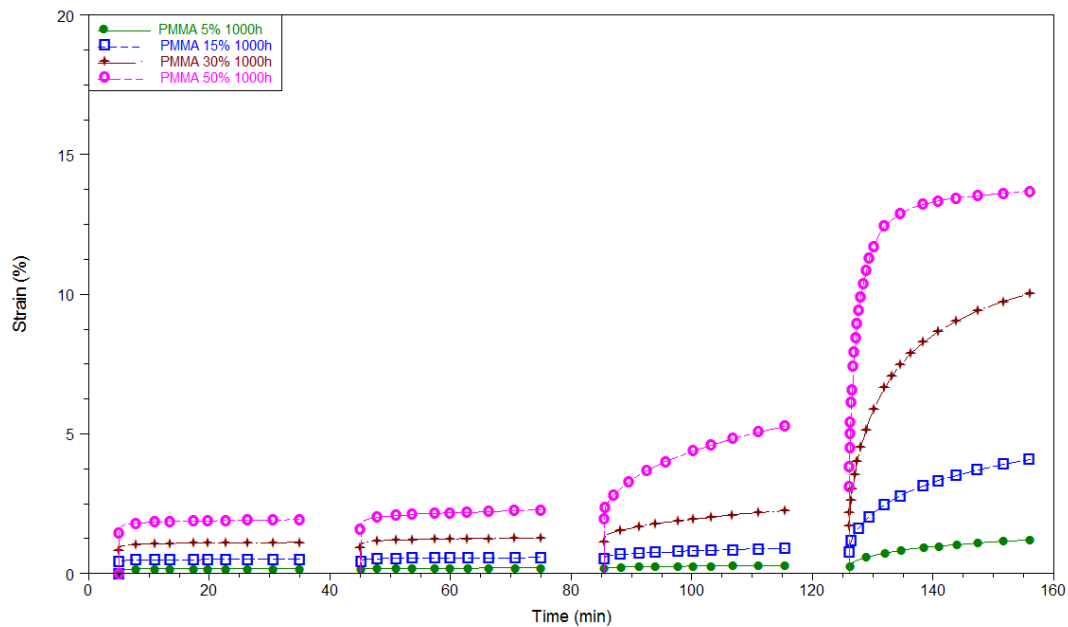
**Figura 78:** Andamento delle curve di creep del PMMA al 5% (4 MPa), 15% (12 MPa), 30% (24 MPa) e 50% (40 MPa) del carico massimo dopo 500 ore di invecchiamento UV

750 ore

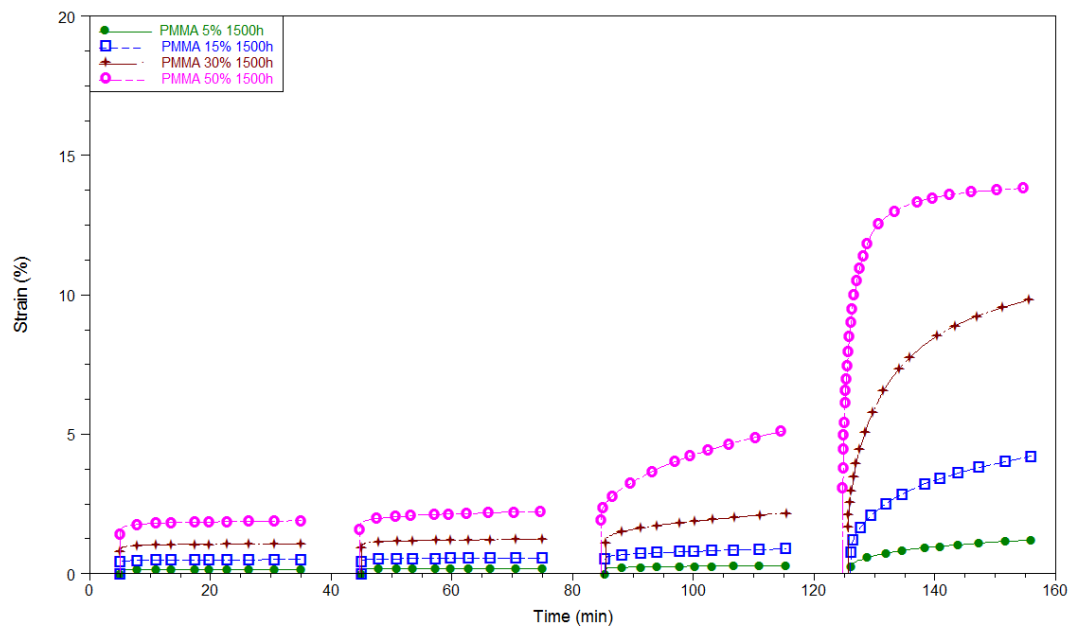


**Figura 79:** Andamento delle curve di creep del PMMA al 5% (4 MPa), 15% (12 MPa), 30% (24 MPa) e 50% (40 MPa) del carico massimo dopo 750 ore di invecchiamento UV

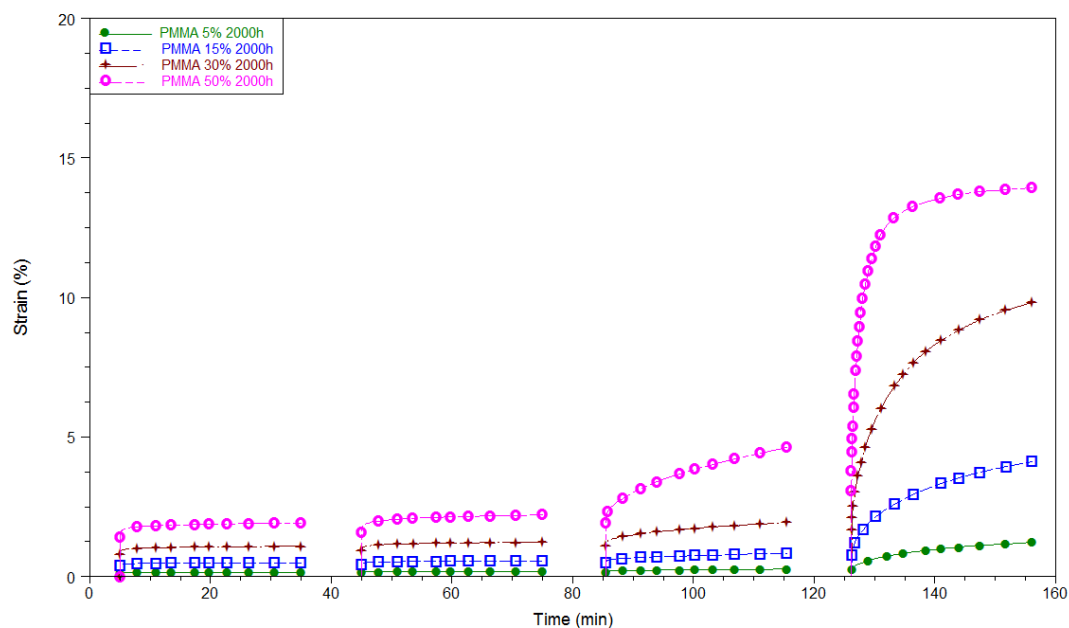
1000 ore



**Figura 80:** Andamento delle curve di creep del PMMA al 5% (4 MPa), 15% (12 MPa), 30% (24 MPa) e 50% (40 MPa) del carico massimo dopo 1000 ore di invecchiamento UV

1500 ore

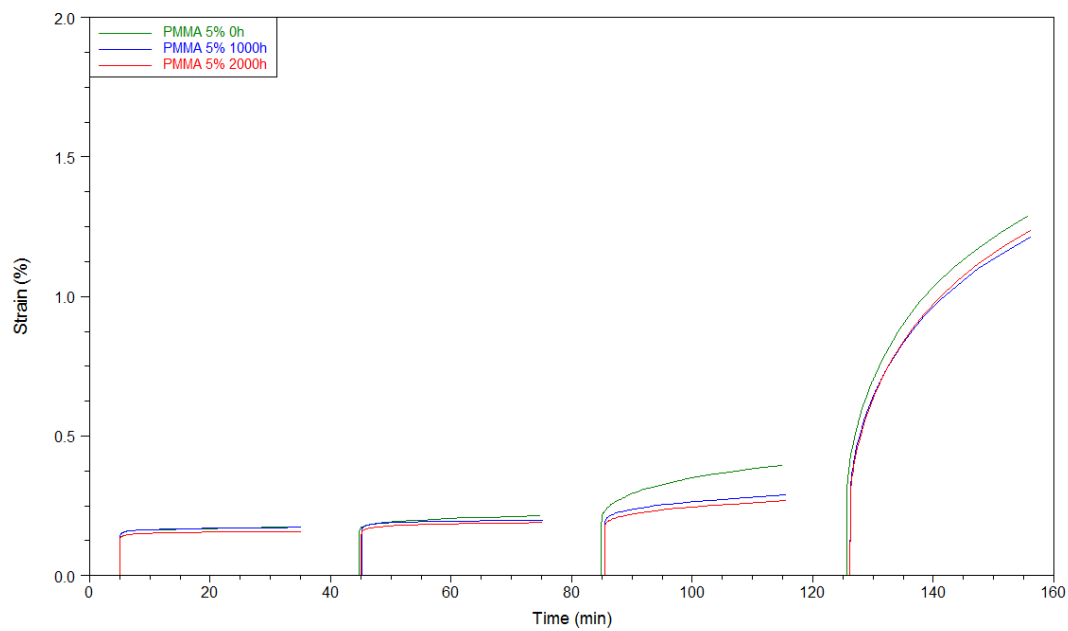
**Figura 81:** Andamento delle curve di creep del PMMA al 5% (4 MPa), 15% (12 MPa), 30% (24 MPa) e 50% (40 MPa) del carico massimo dopo 1500 ore di invecchiamento UV

2000 ore

**Figura 82:** Andamento delle curve di creep del PMMA al 5% (4 MPa), 15% (12 MPa), 30% (24 MPa) e 50% (40 MPa) del carico massimo dopo 2000 ore di invecchiamento UV

Come per il policarbonato ivi sono riportate le curve di creep, ottenute a 0, 1000 e 2000 ore di invecchiamento, per i diversi carichi applicati studiati.

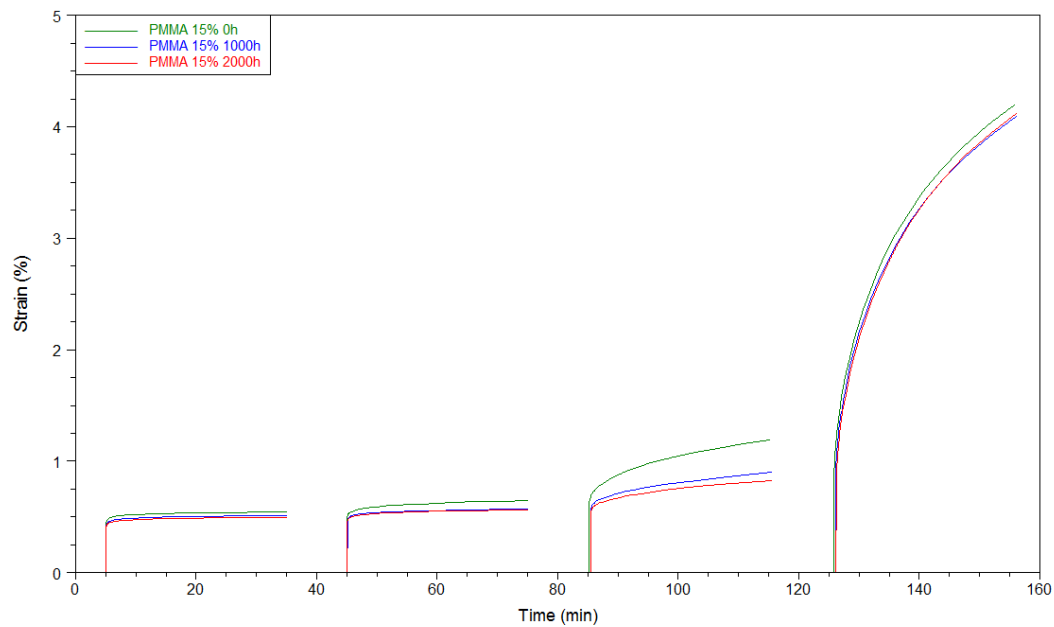
5%



**Figura 83:** Andamento delle curve di creep del PMMA a 0, 1000 e 2000 ore con un carico applicato pari al 5% (4 MPa)

**Tabella 39:** Deformazioni percentuali del PMMA, con carico applicato del 5%, a 0, 1000 e 2000 ore di invecchiamento

Invecchiamento [h]	Deformazione [%]			
	20 °C	40°C	60°C	80°C
0	0.1740	0.2137	0.3964	1.2863
1000	0.1728	0.1989	0.2903	1.2124
2000	0.1587	0.1898	0.2675	1.2356

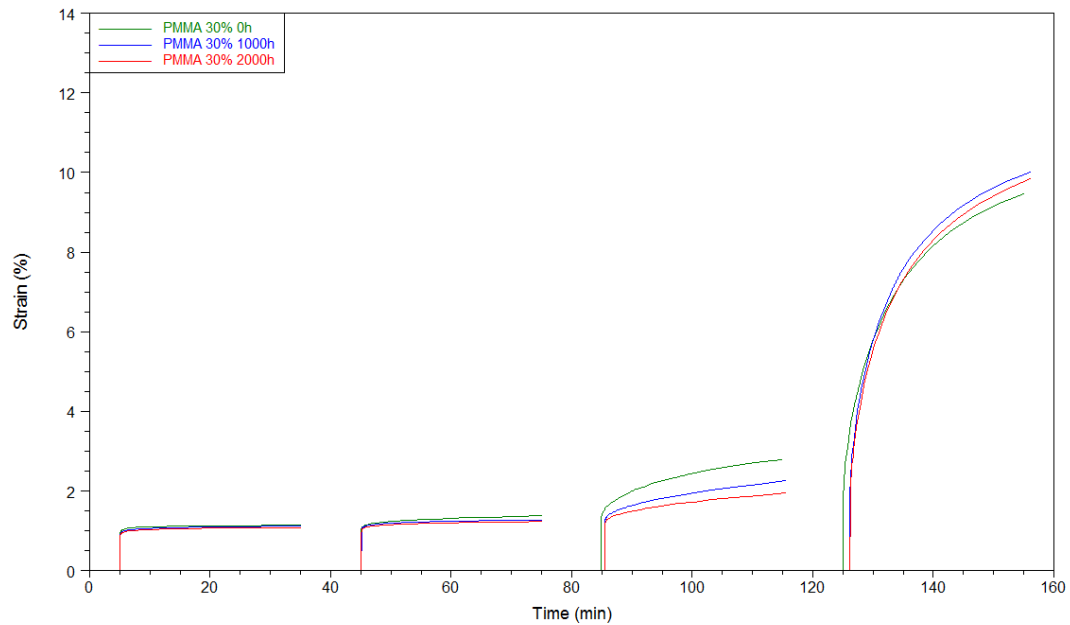
15%

**Figura 84:** Andamento delle curve di creep del PMMA a 0, 1000 e 2000 ore con un carico applicato pari al 15% (12 MPa)

**Tabella 40:** Deformazioni percentuali del PMMA, con carico applicato del 15%, a 0, 1000 e 2000 ore di invecchiamento

Invecchiamento [h]	Deformazione [%]			
	20 °C	40°C	60°C	80°C
0	0.5455	0.6491	1.1889	4.1927
1000	0.5122	0.5706	0.9007	4.0898
2000	0.4979	0.5644	0.8281	4.1180

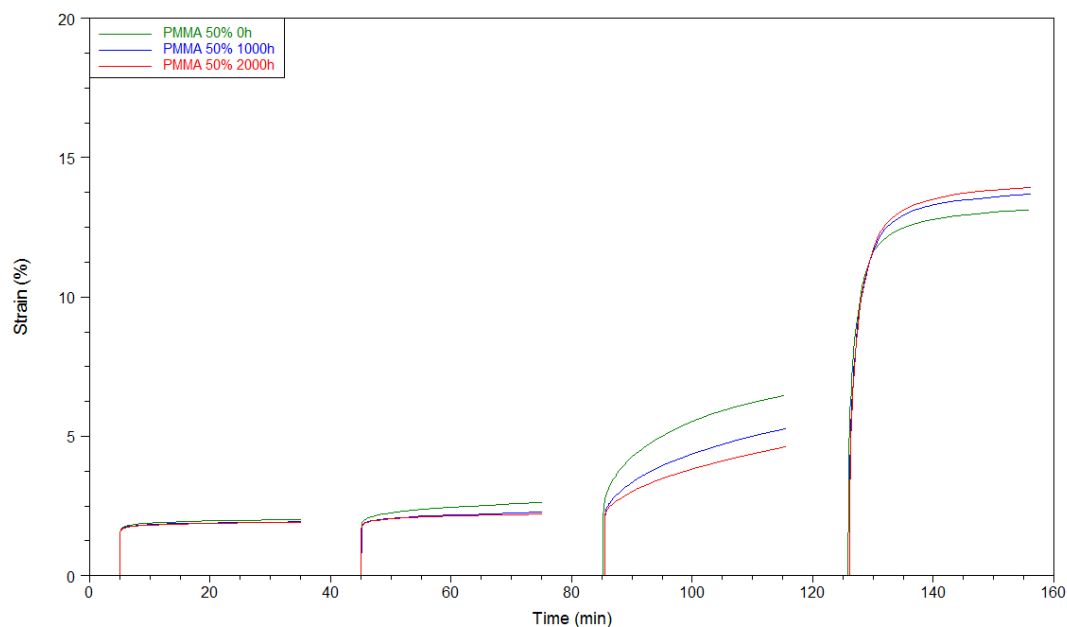
30%



**Figura 85:** Andamento delle curve di creep del PMMA a 0, 1000 e 2000 ore con un carico applicato pari al 30% (24 MPa)

**Tabella 41:** Deformazioni percentuali del PMMA, con carico applicato del 30%, a 0, 1000 e 2000 ore di invecchiamento

Invecchiamento [h]	Deformazione [%]			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
<b>0</b>	1.1427	1.3754	2.7934	9.4658
<b>1000</b>	1.1175	1.2762	2.2573	10.0215
<b>2000</b>	1.0859	1.2309	1.9508	9.8337

50%

**Figura 86:** Andamento delle curve di creep del PMMA a 0, 1000 e 2000 ore con un carico applicato pari al 50% (40 MPa)

**Tabella 42:** Deformazioni percentuali del PMMA, con carico applicato del 50%, a 0, 1000 e 2000 ore di invecchiamento

Invecchiamento [h]	Deformazione [%]			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
<b>0</b>	2.0190	2.6179	6.4631	13.1284
<b>1000</b>	1.9290	2.2679	5.2861	13.6812
<b>2000</b>	1.9154	2.2145	4.6257	13.9418

Dai grafici e dai dati proposti è evidente che il PMMA, all'aumentare delle ore d'invecchiamento, tende a ridurre la propria deformazione percentuale sino alla temperatura limite di 60°C. Tale riduzione tende ad aumentare con il crescere della temperatura, difatti a 60°C si riscontra un calo percentuale prossimo al 30%. Alla temperatura di 80°C si denota, indipendentemente dal carico applicato e dall'invecchiamento, un forte aumento dello stato deformativo che risulta superiore per lunghi tempi di irraggiamento. Questo comportamento è legato ai fenomeni di crosslinking che si generano all'interno del polimero, che comportano a basse temperature un irrigidimento della struttura molecolare e ad alte temperature una forte deformazione plastica, associabile a spiccati fenomeni di mobilità molecolare



## Capitolo 10

### Analisi TTS

#### 10.1. Introduzione

In questa sezione verranno esposti gli andamenti delle *master curves* (curve maestre) dei polimeri studiati, le quali sono state generate secondo il principio *time-temperature superposition* (TTS). Per lo sviluppo delle curve maestre è stato utilizzato “TA data analysis”, software della T.A.Instruments.

La rielaborazione dei dati è stata svolta utilizzando i valori raccolti durante le prove dinamico-meccaniche, eseguite con il metodo d’analisi “Creep-TTS”. In primo luogo sono state generate, per ciascun step di invecchiamento e ciascun carico applicato (5%, 15%, 30% e 50%), delle curve deformazione-tempo pari al numero di temperature caratterizzate durante l’analisi. In seguito, è stata settata la curva a 20°C come riferimento per la valutazione dello shift factor, ovvero il fattore di traslazione definito in funzione del tempo.

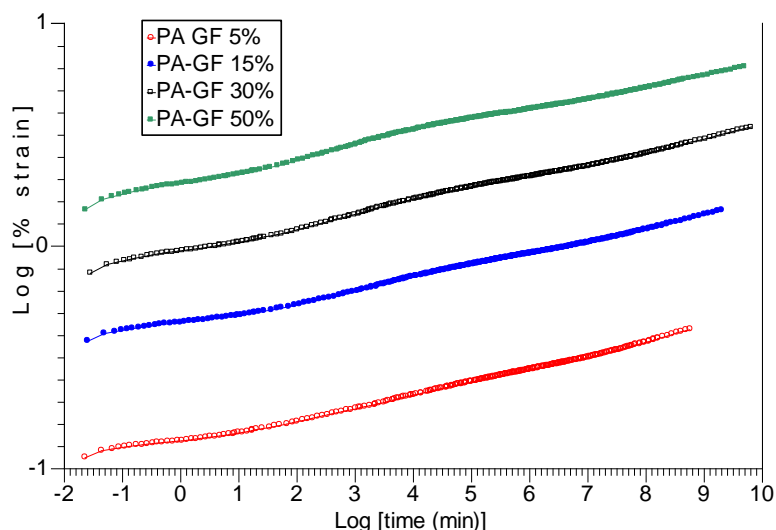
La generazione delle curve maestre è stata effettuata utilizzando il modello Arrhenius dopo aver impostato a 25 °C la temperatura di riferimento per tutte le rielaborazioni [41] [42].

A supporto di quanto eseguito, è importante rilevare che una procedura estremamente simile è stata utilizzata nei lavori di Vaidyanathan *et al.*(2003) e Dasappa *et al.*(2009) per lo studio, rispettivamente, di resine speciali utilizzate nel settore odontotecnico e compositi per applicazioni industriali [43] [44].

Mediante le curve maestre ricavate è stato possibile valutare lo stato deformativo e ipotizzare il comportamento in esercizio dei polimeri caratterizzati, in funzione del tempo e di un carico applicato noto.

## 10.2. Polimeri non invecchiati

### 10.2.1. PA-GF



**Figura 87:** Andamento delle curve maestre della PA-GF al 5% (6 MPa), 15% (18 MPa), 30% (36 MPa) e 50% (60 MPa) del carico di rottura

Dalla Figura 87 si evince che la poliammide caricata con fibra vetro è un polimero particolarmente stabile e dalle elevate prestazioni meccaniche. Nel tempo la crescita della deformazione non presenta alcuna evidente variazione di pendenza, è pressoché lineare.

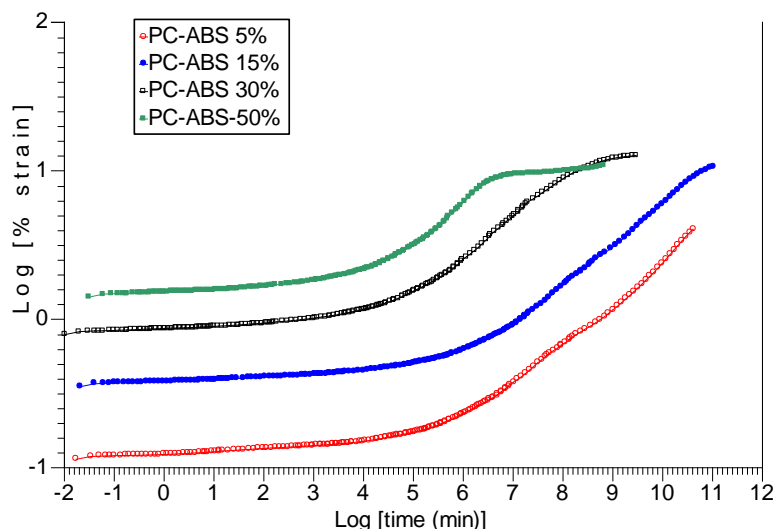
Una marcata variazione sarebbe indice di una forte deformazione del polimero, che sarebbe controproducente per l'applicazione a livello industriale di tale prodotto.

Le curve TTS dunque permettono di valutare, a livello prettamente numerico, la deformazione percentuale del polimero dopo un certo periodo temporale e di prevedere il comportamento in esercizio. Ad esempio è possibile predire la deformazione della PA-GF dopo  $1 \times 10^6$  minuti per ciascun carico.

**Tabella 43:** Deformazione percentuale della PA-GF dopo  $1 \times 10^6$  minuti

Carico [MPa]	Deformazione [%]
6 MPa (5%)	0.25
18 MPa (15%)	0.92
36 MPa (30%)	2.05
60 MPa (50%)	4.13

## 10.2.2. PC-ABS



**Figura 88:** Andamento delle curve maestre del PC-ABS al 5% (2.4 MPa), 15% (7.2 MPa), 30% (14.4 MPa) e 50% (24 MPa) del carico di snervamento

Dalla Figura 88 si può notare che, per i diversi carichi applicati, le curve maestre deviano abbastanza celermente dalla linearità e questo aspetto è sintomo di una spiccata deformazione nel tempo. L'elemento più marcato è visibile nelle curve a 30% e 50% del carico applicato, dove il campione, nell'ultimo tratto di curva, è talmente deformato da generare un plateau. Si può dunque assumere che il polimero, sottoposto a questi carichi, sia utilizzabile in sicurezza sino alla prima deviazione dalla linearità, che si verifica tra  $10^5 - 10^6$  minuti.

Le deformazioni previste dopo  $1 \times 10^6$  minuti sono riportate in Tabella 44.

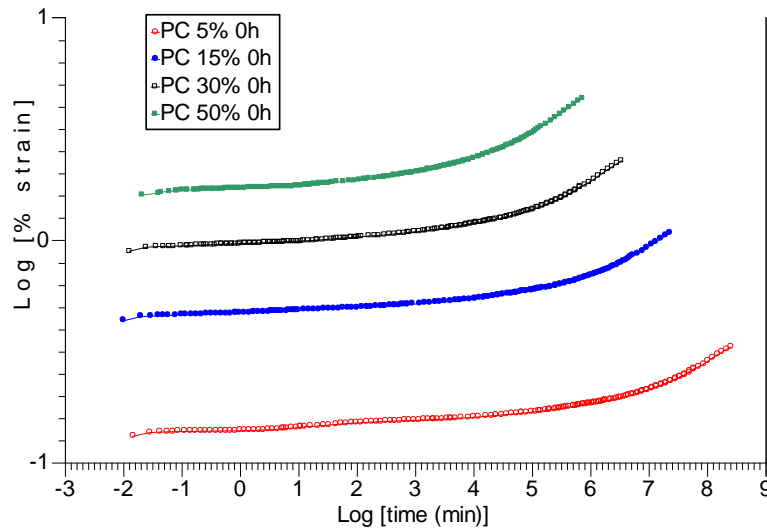
**Tabella 44:** Deformazione percentuale del PC-ABS dopo  $1 \times 10^6$  minuti

Carico [MPa]	Deformazione [%]
2.4 MPa (5%)	0.23
7.2 MPa (15%)	0.62
14.4 MPa (30%)	2.63
24 MPa (50%)	6.24

## 10.3. Polimeri invecchiati

### 10.3.1. PC

0 ore



**Figura 89:** Andamento delle curve maestre della PC a 0h di invecchiamento al 5% (3 MPa), 15% (9.3 MPa), 30% (18.6 MPa) e 50% (31 MPa) del carico di snervamento

Dalla Figura 89 si può notare il trend delle curve maestre del PC non invecchiato; risulta alquanto evidente che il primo tratto lineare delle curve decresce all'aumentare del carico applicato e dunque il campione si deforma più marcatamente in tempi inferiori.

Questo elemento è giustificato dai valori numerici ricavati durante le prove di creep delle quali si evince che l'incremento della deformazione è meno marcato per le curve con carichi applicati ridotti.

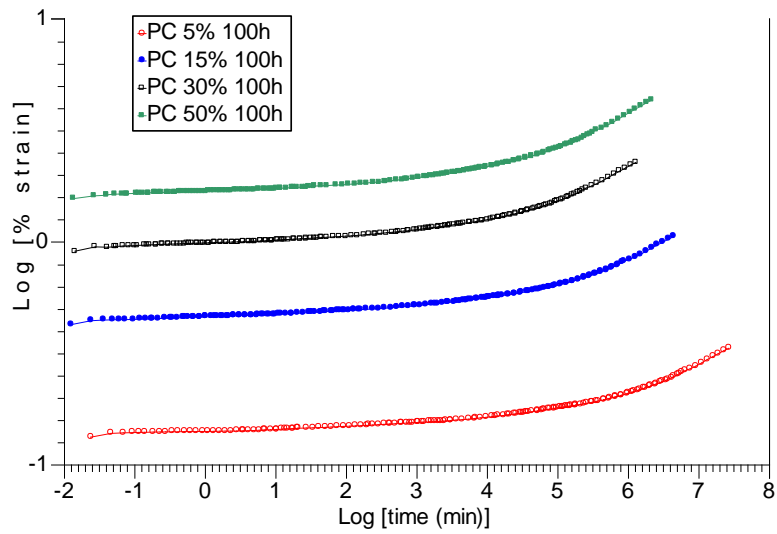
Si riscontra una crescita della deformazione a partire da  $10^4$  e  $10^5$  minuti.

In Tabella 45 sono riportate le deformazioni previste dopo  $1 \times 10^5$  minuti.

**Tabella 45 :** Deformazione percentuale del PC non invecchiato dopo  $1 \times 10^5$  minuti

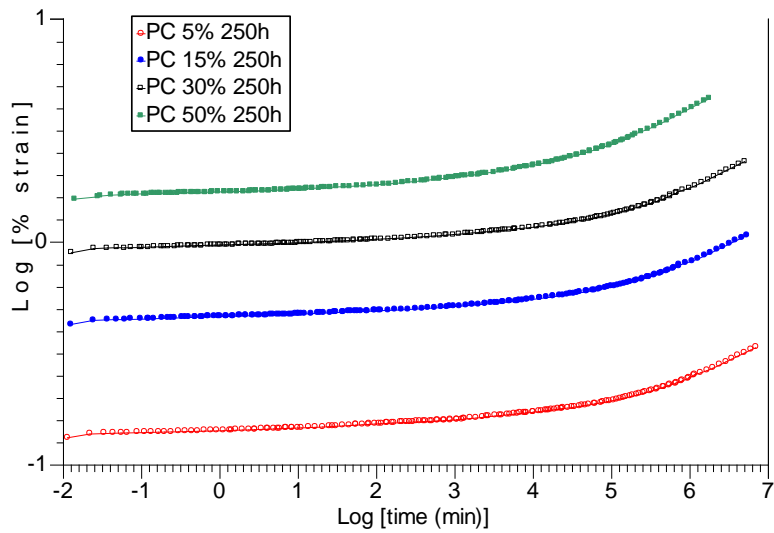
Carico [MPa]	Deformazione [%]
3 MPa (5%)	0.16
9.3 MPa (15%)	0.59
18.6 MPa (30%)	1.38
31 MPa (50%)	2.99

100 ore

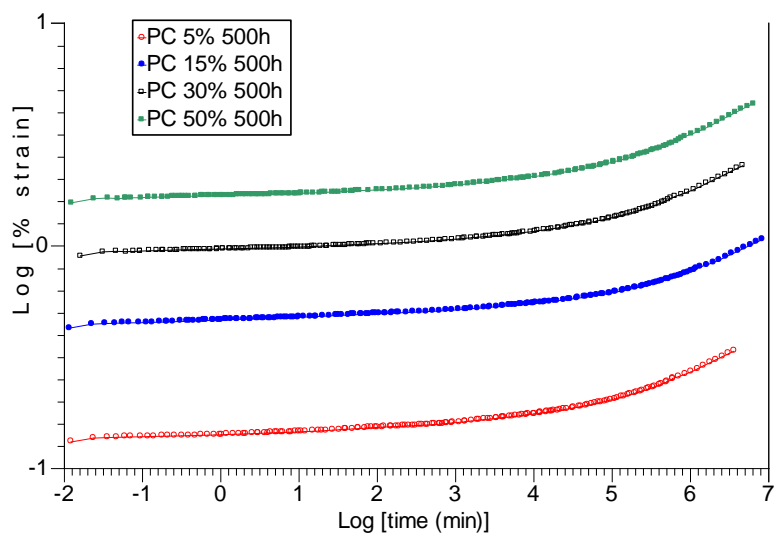


**Figura 90:** Andamento delle curve maestre della PC a 100h di invecchiamento al 5% (3 MPa), 15% (9.3 MPa), 30% (18.6 MPa) e 50% (31 MPa) del carico di snervamento

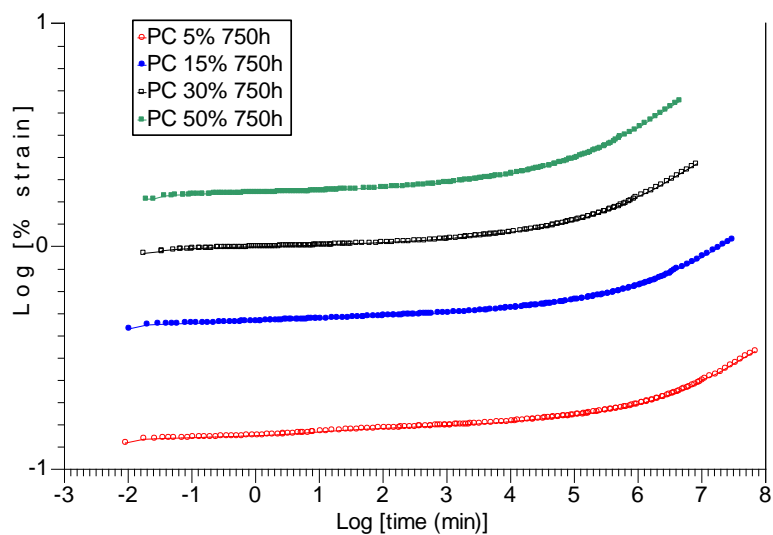
250 ore



**Figura 91:** Andamento delle curve maestre della PC a 250h di invecchiamento al 5% (3 MPa), 15% (9.3 MPa), 30% (18.6 MPa) e 50% (31 MPa) del carico di snervamento

500 ore

**Figura 92:** Andamento delle curve maestre della PC a 500h di invecchiamento al 5% (3 MPa), 15% (9.3 MPa), 30% (18.6 MPa) e 50% (31 MPa) del carico di snervamento

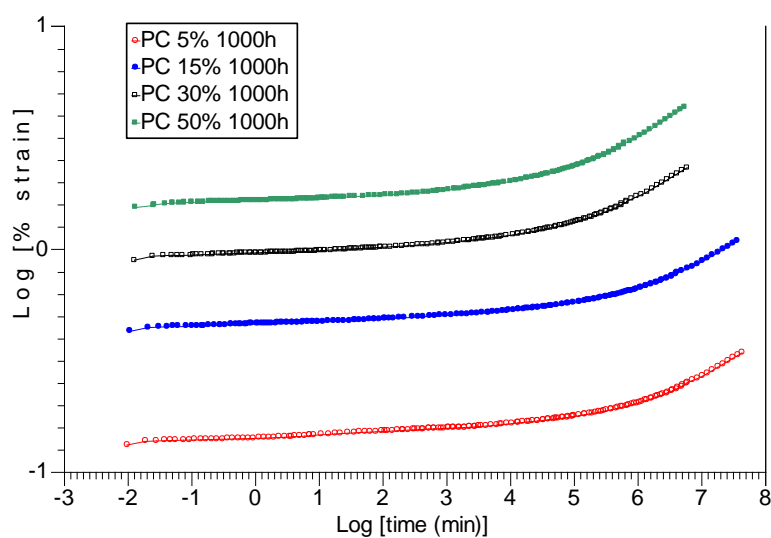
750 ore

**Figura 93:** Andamento delle curve maestre della PC a 750h di invecchiamento al 5% (3 MPa), 15% (9.3 MPa), 30% (18.6 MPa) e 50% (31 MPa) del carico di snervamento

Dal grafico (Figura 93) si nota un aumento complessivo del tratto lineare di ciascuna curva, cui segue uno spiccato aumento della deformazione nel tratto finale della curva.

E' dunque evidente che il policarbonato all'aumentare dell'invecchiamento mantiene livelli deformativi bassi fino a un valore soglia, legato principalmente all'andamento della curva di creep ottenuta alla temperatura di 100°C.

### 1000 ore

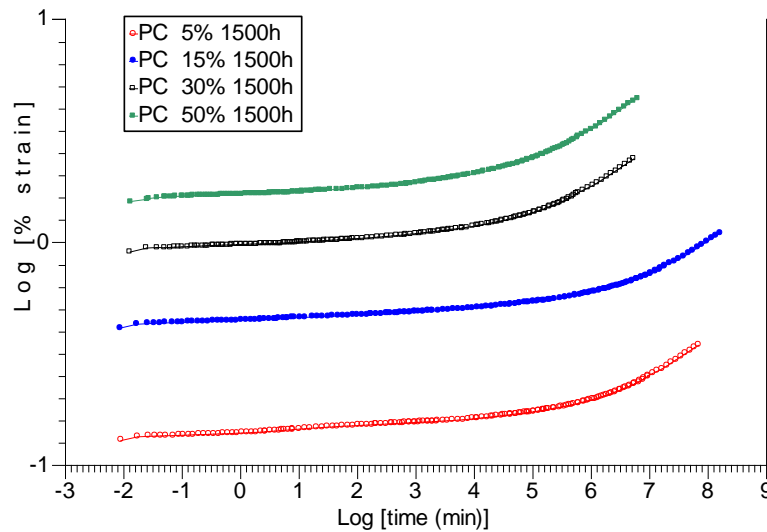


**Figura 94:** Andamento delle curve maestre della PC a 1000h di invecchiamento al 5% (3 MPa), 15% (9.3 MPa), 30% (18.6 MPa) e 50% (31 MPa) del carico di snervamento

Le curve maestre presentano un andamento pressoché simile a quello registrato dopo un invecchiamento di 750h. Si riscontra una evidente deviazione dalla linearità dopo 10<sup>5</sup> minuti. In Tabella 46 sono riportate le deformazioni percentuali previste dopo 1x10<sup>5</sup> minuti.

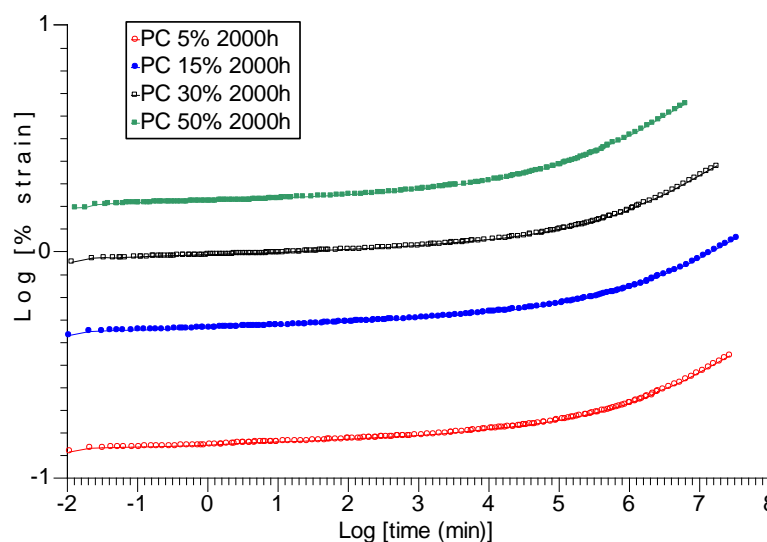
**Tabella 46:** Deformazione percentuale del PC invecchiato 1000 ore dopo 1x10<sup>5</sup> minuti

Carico [MPa]	Deformazione [%]
3 MPa (5%)	0.17
9.3 MPa (15%)	0.57
18.6 MPa (30%)	1.33
31 MPa (50%)	2.38

1500 ore

**Figura 95:** Andamento delle curve maestre della PC a 1500h di invecchiamento al 5% (3 MPa), 15% (9.3 MPa), 30% (18.6 MPa) e 50% (31 MPa) del carico di snervamento

Le curve in Figura 95 presentano un andamento pressoché simile a quelle rilevate a 1000 ore. A questo livello di invecchiamento la principale variazione che si coglie, rispetto alle medesime curve generate per il PC non invecchiato, è una maggiore linearità del primo tratto della curva (la deformazione è limitata nel tempo) cui segue uno spiccato incremento della pendenza. Il fenomeno è particolarmente visibile sulle curve a 18.6 e 31 MPa ed è associabile ad un elevato stato deformativo del policarbonato alle alte temperature.

2000 ore

**Figure 1:** Andamento delle curve maestre della PC a 2000h di invecchiamento al 5% (3 MPa), 15% (9.3 MPa), 30% (18.6 MPa) e 50% (31 MPa) del carico di snervamento



Al termine delle 2000 ore di invecchiamento le curve presentano un tratto dalla marcata linearità e costanza (fino a  $\sim 1 \times 10^4$ ), cui segue un forte incremento della pendenza, e quindi della deformazione. Questo aspetto risulta accentuato per le curve al 30 e 50%.

Le analisi DMA hanno difatti dimostrato che il polycarbonato presenta una riduzione della deformazione percentuale sino ad 80°C, mentre per temperature superiori si ha una rapida crescita.

**Table 1:** Deformazione percentuale del PC invecchiato 2000 ore dopo  $1 \times 10^5$  minuti

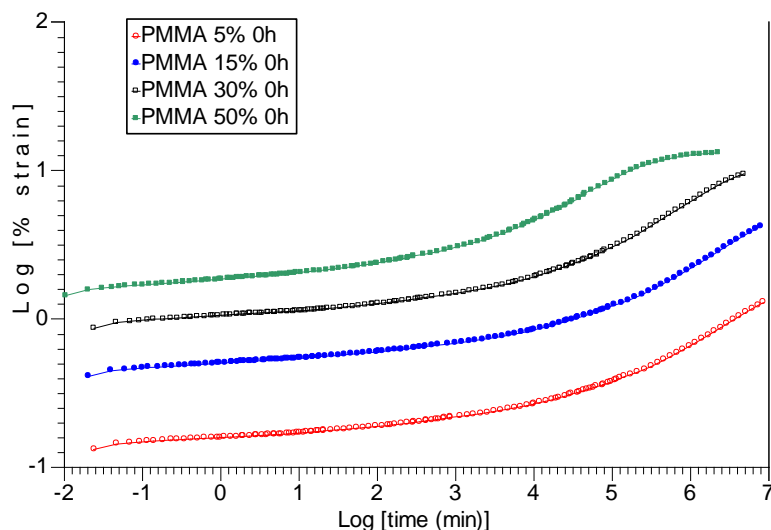
<b>Carico [MPa]</b>	<b>Deformazione [%]</b>
3 MPa (5%)	0.18
9.3 MPa (15%)	0.59
18.6 MPa (30%)	1.25
31 MPa (50%)	2.42

Dalle analisi compiute appare evidente che il polycarbonato, sotto carico costante, presenta una graduale crescita nel tempo del proprio stato deformativo sino ad un valore soglia, dove si riscontra una rapido incremento della deformazione. L'effetto risulta amplificato aumentando lo stress applicato.

Invece, l'effetto dell'invecchiamento UV comporta una riduzione della deformazione, la quale è correlata all'irrigidimento dei campioni ed è caratterizzata da una riduzione di pendenza del primo tratto lineare delle curve. Tale fenomeno, come riscontrato durante l'analisi, risulta amplificato con l'aumento dei carichi applicati.

In generale si può assumere che il polycarbonato inizia a deformarsi marcatamente per tempi superiori a  $1 \times 10^5$  minuti.

## 10.3.2. PMMA

0 ore

**Figura 96:** Andamento delle curve maestre del PMMA a 0h di invecchiamento al 5% (4 MPa), 15% (12 MPa), 30% (24 MPa) e 50% (40 MPa) del carico di rottura

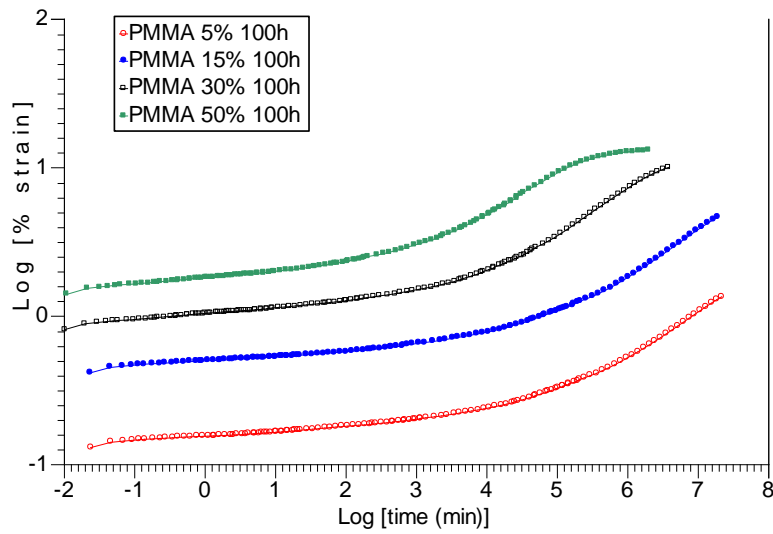
Dalle curve maestre in Figura 96 si riscontra che il PMMA è particolarmente sensibile all'applicazione di un carico costante nel tempo. Difatti dopo  $10^4$  minuti tutte le curve presentano un graduale aumento della deformazione percentuale con conseguente deviazione da un comportamento prettamente lineare.

In Tabella 47 sono riportate le deformazioni percentuali previste dopo  $1 \times 10^4$  minuti.

**Tabella 47:** Deformazione percentuale del PMMA non invecchiato dopo  $1 \times 10^4$  minuti

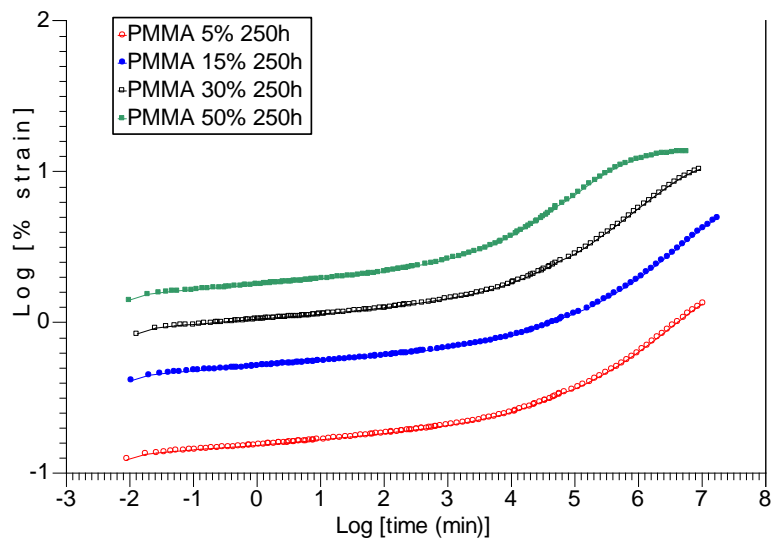
Carico	Deformazione [%]
4 MPa (5%)	0.27
12 MPa (15%)	0.86
24 MPa (30%)	1.92
40 MPa (50%)	4.66

100 ore

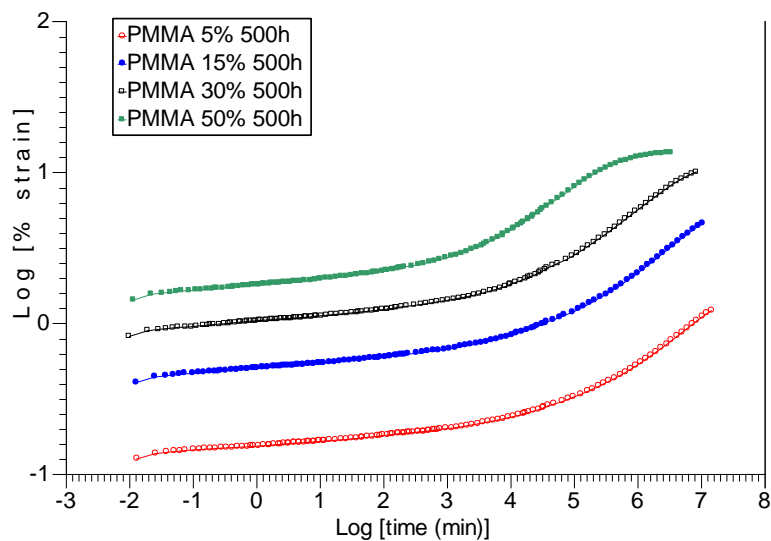


**Figura 97:** Andamento delle curve maestre del PMMA a 100h di invecchiamento al 5% (4 MPa), 15% (12 MPa), 30% (24 MPa) e 50% (40 MPa) del carico di rottura

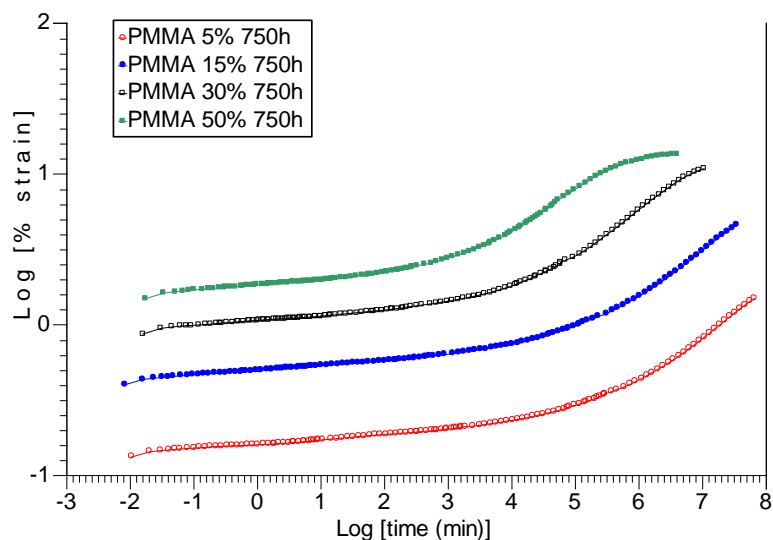
250 ore



**Figure 98:** Andamento delle curve maestre del PMMA a 250h di invecchiamento al 5% (4 MPa), 15% (12 MPa), 30% (24 MPa) e 50% (40 MPa) del carico di rottura

500 ore

**Figura 99:** Andamento delle curve maestre del PMMA a 500h di invecchiamento al 5% (4 MPa), 15% (12 MPa), 30% (24 MPa) e 50% (40 MPa) del carico di rottura

750 ore

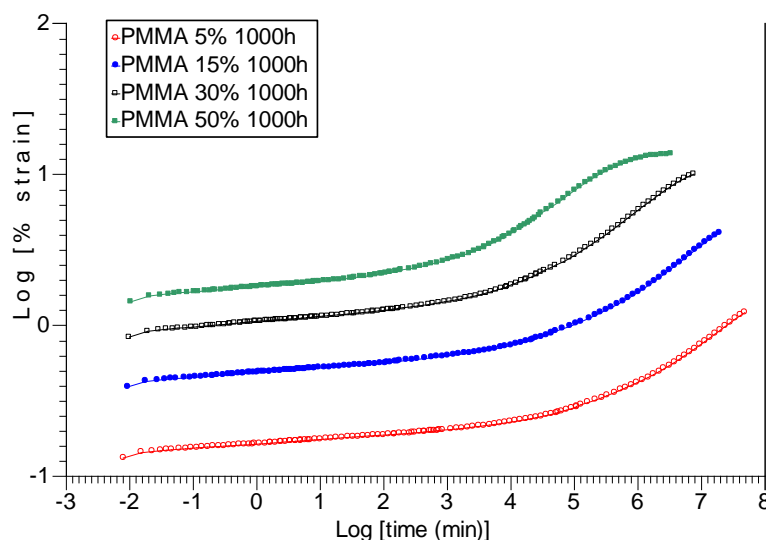
**Figura 100:** Andamento delle curve maestre del PMMA a 750h di invecchiamento al 5% (4 MPa), 15% (12 MPa), 30% (24 MPa) e 50% (40 MPa) del carico di rottura

Dal grafico (Figura 100) risulta alquanto evidente che, per alti carichi applicati, le curve tendono a deviare dalla linearità per tempi superiori ai  $10^4$  minuti. Al 50% si riscontra una marcata deformazione dopo  $10^3$  minuti. In generale la deformazione percentuale nel primo

tratto tende a ridursi, accentuando conseguentemente la forte variazione di pendenza che segue.

A livello numerico quest'andamento trova giustificazione nella riduzione della deformazione percentuale a 60 °C e quindi le curve maestre tendono a presentare inizialmente un tratto lineare ben definito ove la deformazione è contenuta sino a un valore soglia.

### 1000 ore



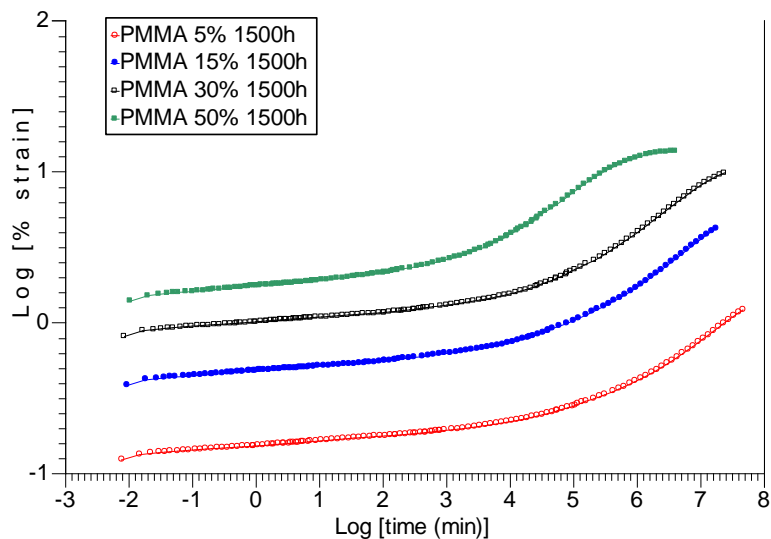
**Figura 101:** Andamento delle curve maestre del PMMA a 1000h di invecchiamento al 5% (4 MPa), 15% (12 MPa), 30% (24 MPa) e 50% (40 MPa) del carico di rottura

Dopo 1000 ore di invecchiamento il PMMA presenta delle curve maestre con andamenti alquanto simili a quelli registrati a 750 ore. Le curve al 30 e 50% deviano dalla linearità per tempi superiori ai 10<sup>3</sup> minuti. L'aspetto più evidente, rispetto al PMMA non invecchiato, è la maggiore deviazione di pendenza dell'ultimo tratto delle curve. Quest'ultima può essere associata alla marcata differenza di deformazione che si riscontra nelle curve di creep ricavate a 60 e 80 °C.

In Tabella 48 sono visibili le deformazioni calcolate dopo 1x10<sup>4</sup> minuti.

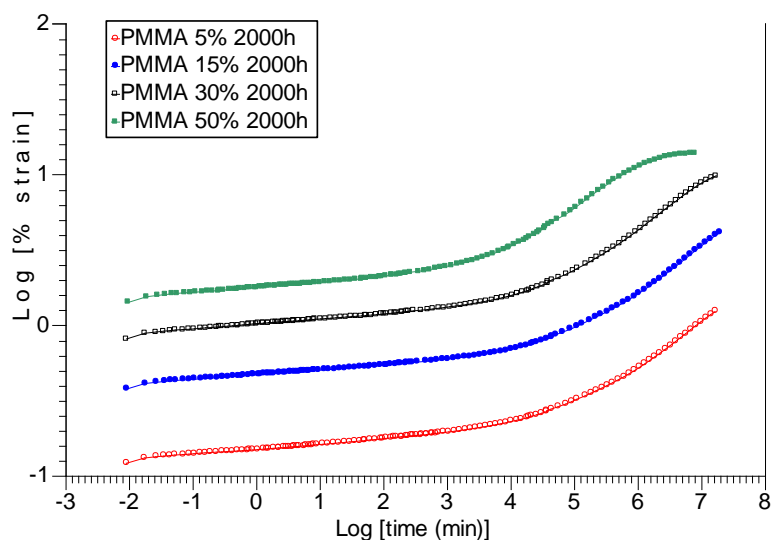
**Tabella 48:** Deformazione percentuale del PMMA invecchiato 1000 ore dopo 1x10<sup>4</sup> minuti

Carico [MPa]	Deformazione [%]
4 MPa (5%)	0.23
12 MPa (15%)	0.74
24 MPa (30%)	1.86
40 MPa (50%)	4.18

1500 ore

**Figura 102:** Andamento delle curve maestre del PMMA a 1500h di invecchiamento al 5% (4 MPa), 15% (12 MPa), 30% (24 MPa) e 50% (40 MPa) del carico di rottura

In Figura 102 si può osservare che l'andamento delle curve maestre è alquanto simile a quello delle curve ottenute a 1000 ore. Dopo 1500 ore di invecchiamento il PMMA presenta delle deformazioni percentuali inferiori, a parità di temperatura, dunque il tratto più lineare della curva presenta una pendenza leggermente inferiore.

2000 ore

**Figure 103:** Andamento delle curve maestre del PMMA a 2000h di invecchiamento al 5% (4 MPa), 15% (12 MPa), 30% (24 MPa) e 50% (40 MPa) del carico di rottura

Dopo 2000 ore di invecchiamento non si riscontrano significative differenze rispetto allo step precedente. In Tabella 49 sono riportate le deformazioni percentuali valutate dopo  $1 \times 10^4$  minuti.

**Tabella 49:** *Deformazione percentuale del PMMA invecchiato 2000 ore dopo  $1 \times 10^4$  minuti*

<b>Carico [MPa]</b>	<b>Deformazione [%]</b>
4 MPa (5%)	0.23
12 MPa (15%)	0.70
24 MPa (30%)	1.59
40 MPa (50%)	3.43

Complessivamente, dai grafici e dalle tabelle riportate, si può dedurre il comportamento del PMMA nel tempo a seguito di un invecchiamento più o meno accentuato. Dai dati si riscontra che all'aumentare dell'invecchiamento si ha una riduzione della deformazione percentuale, la quale risulta più marcata all'aumentare del carico applicato.

D'altro canto, al crescere dell'invecchiamento, risulta decisamente più accentuata la variazione di pendenza consistente in un drastico aumento dello stato deformativo del polimero, che si verifica tendenzialmente in un intervallo compreso fra  $1 \times 10^4$  e  $1 \times 10^5$  minuti.





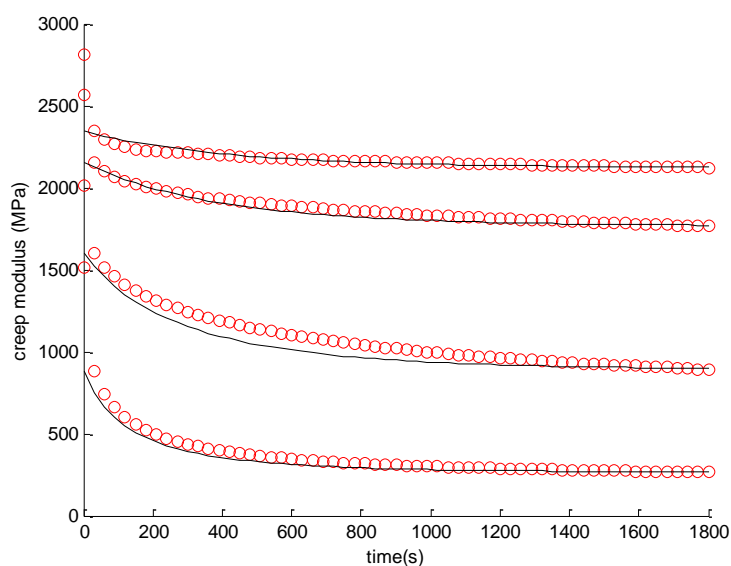
## Capitolo 11

### Risultati del modello viscoelastico

#### 11.1. Introduzione

Le prove di creep svolte per i quattro carichi applicati studiati, corrispondenti al 5%,15%,30% e 50% della sollecitazione massima, hanno fornito i dati funzionali alla generazione di curve sforzo-deformazione isocrone.

Le curve isocrone sono ottenute dalla misurazione dei diversi valori di deformazione valutati per differenti carichi applicati in un dato tempo. Mediante estrapolazione lineare, è stato possibile definire l'evoluzione del modulo di creep (Figura 104), che presenta il tipico andamento da decadimento esponenziale [10] [11].



**Figura 104:** Modulo di creep del PMMA non invecchiato

È importante sottolineare che il fitting dei punti è stato pesato non considerando il primo valore del modulo di creep, poiché causava dei marcati errori nella generazione delle curve: questo aspetto ha conseguentemente determinato una stima in ribasso del modulo elastico istantaneo.

Dopo aver valutato il modulo di creep è stato possibile calcolare i parametri costitutivi del modello viscoelastico, ovvero il modulo elastico istantaneo  $E_0$ , la costante viscoelastica  $\gamma$  ed il

tempo di rilassamento  $\tau$ . Per far ciò è stata utilizzata una procedura di ottimizzazione con metodo deterministico, utilizzando un codice Matlab, che ha minimizzato la discrepanza tra i dati sperimentali ed i risultati del modello costitutivo, presente nel capitolo 4.

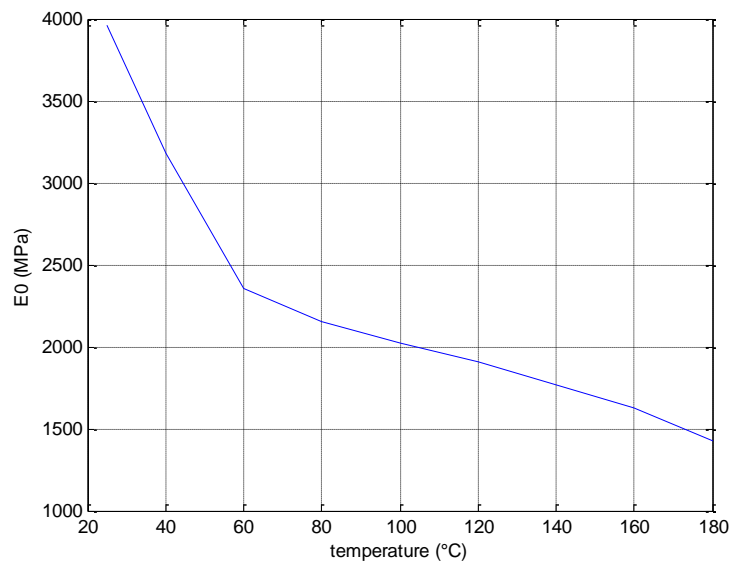
In particolare  $E_0$ ,  $E^\infty$  e  $\gamma^\infty$  sono stati ricavati dai dati sperimentali,  $\gamma$  è stato calcolato secondo l'Equazione 26 e  $\tau$  è stato valutato come il coefficiente angolare di una funzione lineare del tipo  $y = \tau x + b$ , in accordo con l'Equazione 39.

Noti questi parametri è stato possibile descrivere e predire il comportamento viscoelastico dei polimeri caratterizzati ad una specifica temperatura e ad un dato tempo di invecchiamento.

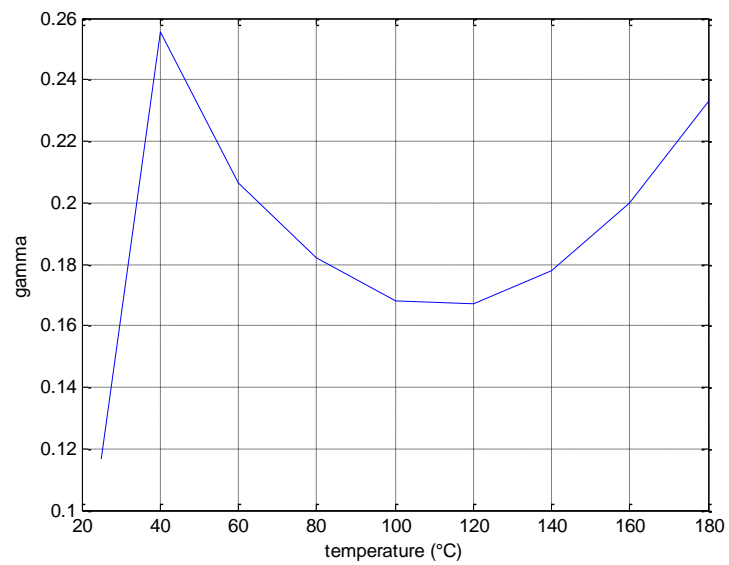
## 11.2. Polimeri non sottoposti ad invecchiamento

Per i seguenti polimeri il modello ha previsto semplicemente la valutazione dei parametri  $E_0$ ,  $\gamma$  e  $\tau$  in funzione della temperatura.

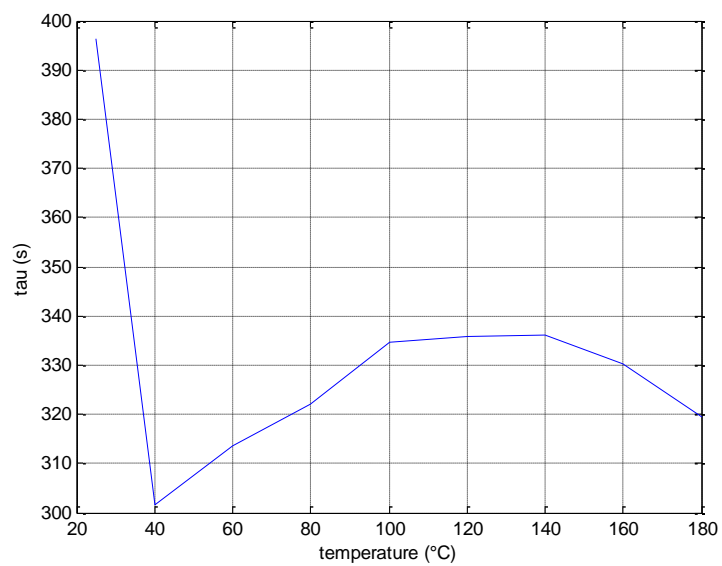
### 11.2.1. PA-GF



**Figura 105:** Andamento del modulo elastico istantaneo del PA-GF in funzione della temperatura

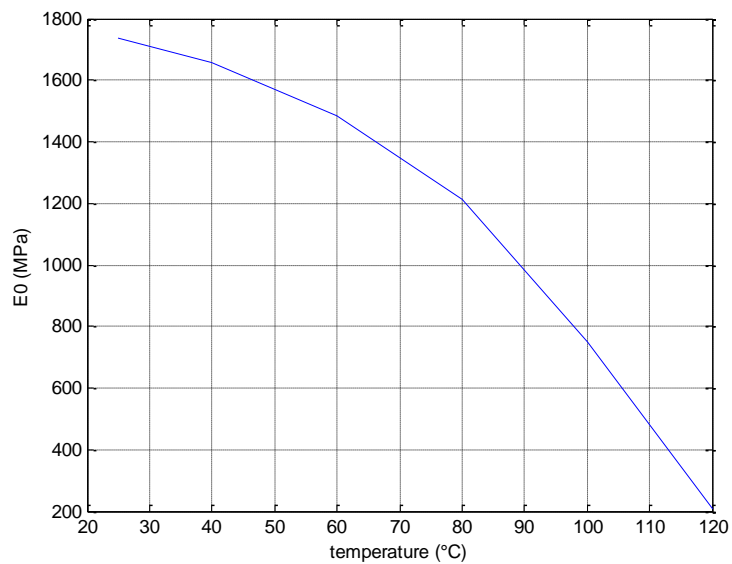


**Figura 106:** Andamento della rigidità relativa del PA-GF in funzione della temperatura

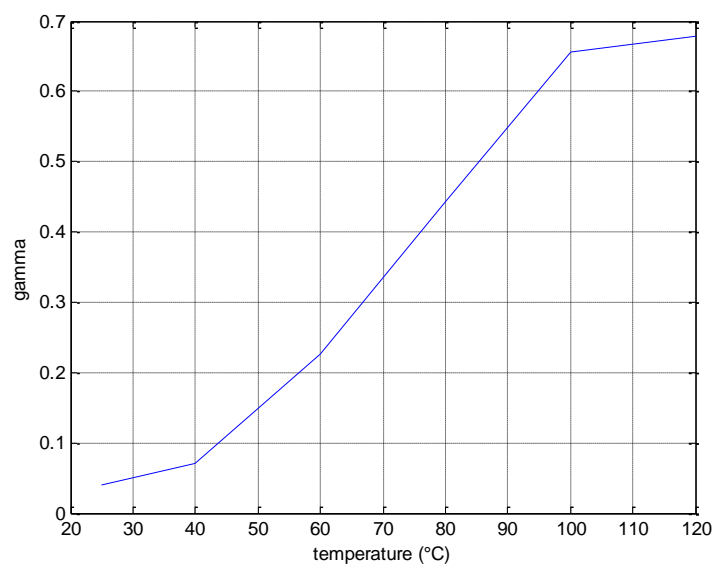


**Figura 107:** Andamento del tempo di rilassamento del PA-GF in funzione della temperatura

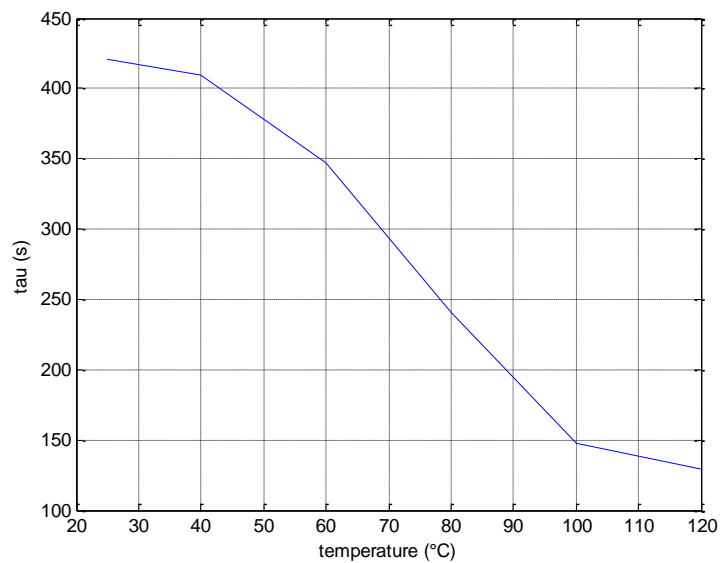
## 11.2.2. PC-ABS



**Figura 108:** Andamento del modulo elastico istantaneo del PC-ABS in funzione della temperatura



**Figura 109:** Andamento della rigidzza relativa del PC-ABS in funzione della temperatura



**Figura 110:** Andamento del tempo di rilassamento del PC-ABS in funzione della temperatura

Dai precedenti grafici si può cogliere complessivamente il comportamento viscoelastico della PA-GF e del blend PC-ABS in funzione della temperatura. È evidente che il trend del modulo elastico istantaneo e del tempo di rilassamento è decrescente al crescere della temperatura, mentre la rigidità relativa aumenta.

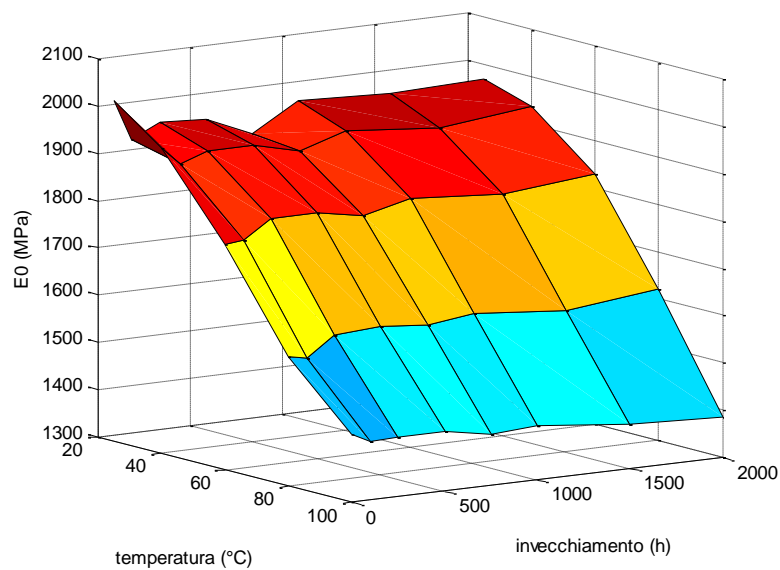
Nel dettaglio, osservando i grafici della PA-GF, si coglie un picco intorno a 40°C, che è indice della transizione vetrosa del polimero come riscontrato da Launay *et al.* (2013) nella valutazione della  $T_g$  di una poliammide 6,6 rinforzata con il 35% di fibra di vetro al variare della temperatura e del tenore di umidità [45].

Osservando i grafici del PC-ABS si può cogliere a 120°C un appiattimento delle curve della rigidità relativa e del tempo di rilassamento, implicando una forte sensibilità del polimero alla deformazione ad alte temperature.

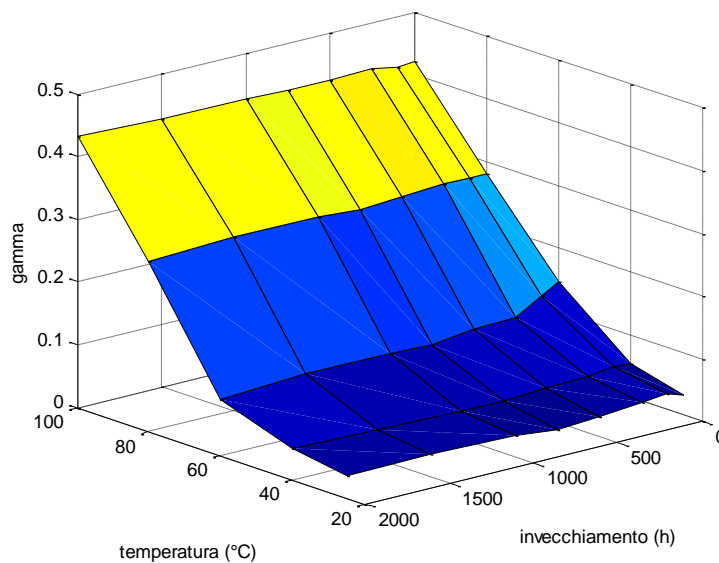
### 11.3. Polimeri sottoposti ad invecchiamento

Per il policarbonato ed il polimetilmetacrilato è stato possibile ottenere dei risultati in funzione sia della temperatura che del tempo di invecchiamento.

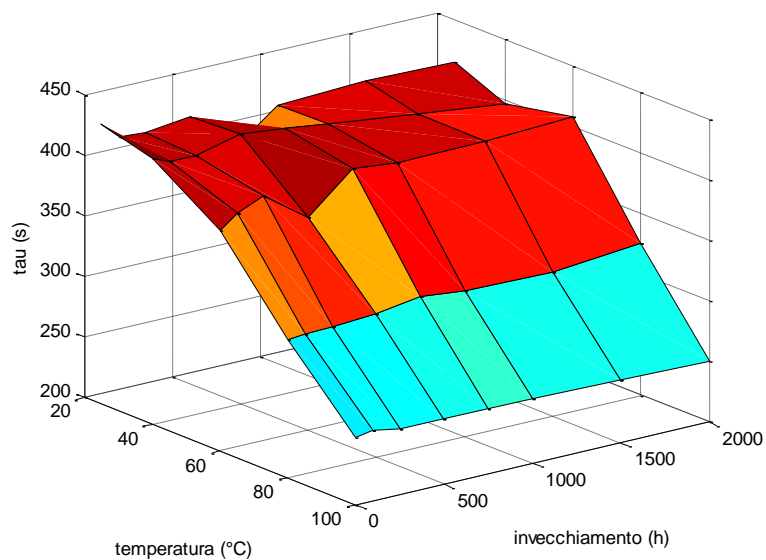
#### 11.3.1. PC



**Figura 111:** Andamento del modulo elastico istantaneo del PC in funzione della temperatura e dell'invecchiamento

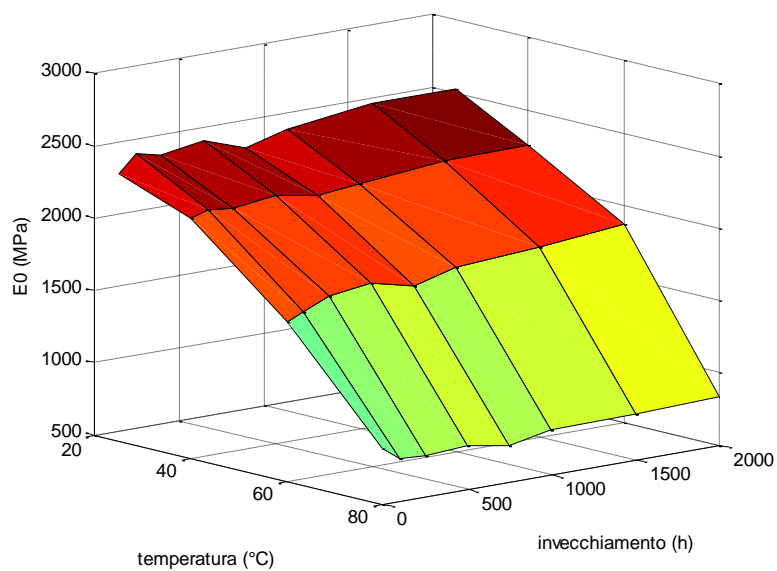


**Figura 112:** Andamento della rigidità relativa del PC in funzione della temperatura e dell'invecchiamento

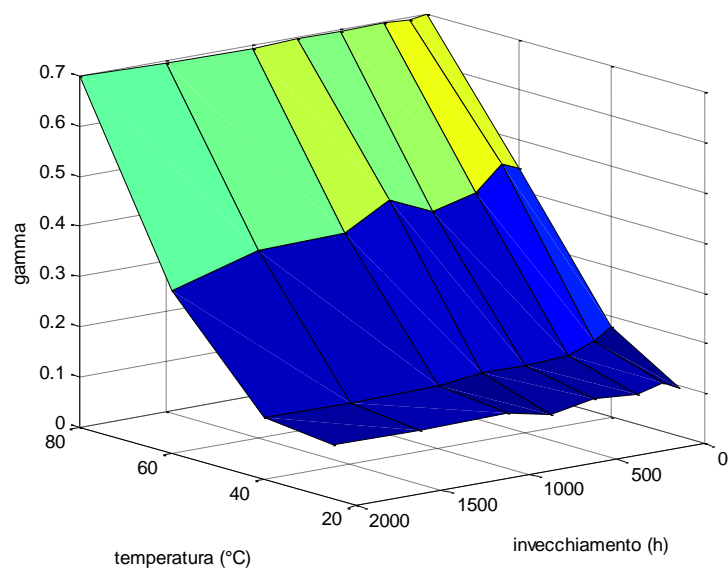


**Figura 113:** Andamento del tempo di rilassamento del PC in funzione della temperatura e dell' invecchiamento

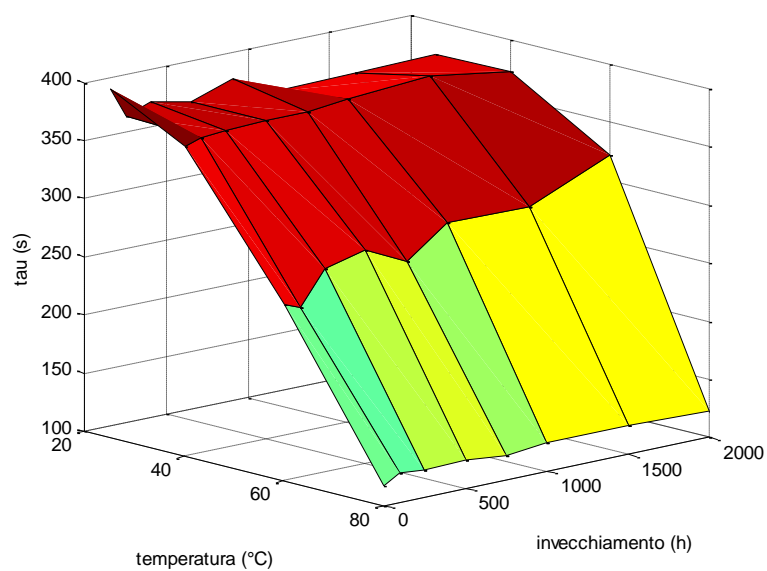
### 11.3.2. PMMA



**Figura 114:** Andamento del modulo elastico istantaneo del PMMA in funzione della temperatura e dell' invecchiamento



**Figura 115:** Andamento della rigidità relativa del PMMA in funzione della temperatura e dell'invvecchiamento



**Figura 116:** Andamento del tempo di rilassamento del PMMA in funzione della temperatura e dell'invvecchiamento



Valutando globalmente il trend del policarbonato e del polimetilmetacrilato è alquanto evidente che le principali variazioni del comportamento viscoelastico sono dovute all'azione della temperatura, mentre l'invecchiamento fin qui eseguito gioca un ruolo secondario.

Difatti, aumentando la temperatura, si riscontra un rapido calo del modulo elastico istantaneo  $E_0$  e del tempo di rilassamento  $\tau$ , mentre la rigidità relativa  $\gamma$  tende ad aumentare.

L'invecchiamento non induce alcuna variazione particolarmente marcata e concentra il proprio effetto sul modulo elastico istantaneo, ove si riscontra sia nel PC sia nel PMMA un leggero aumento.

In particolare nel policarbonato si riscontra il decadimento di  $E_0$  alla temperatura di 100°C e nel polimetilmetacrilato si coglie una marcata variazione dell'andamento di  $\gamma$  e  $\tau$  alla temperatura di 60°C, probabilmente legata a fenomeni di reticolazione.



## Considerazioni finali

In questo lavoro di tesi è stato possibile caratterizzare esaustivamente a livello meccanico e dinamico-meccanico i quattro polimeri presi in esame: policarbonato (PC), polimetilmetacrilato (PMMA), poliammide caricata con fibra di vetro (PA-GF) e il blend costituito da policarbonato e acrilonitrile-butadiene-stirene (PC-ABS).

Partendo da tali prove, in particolare dai test di Creep-TTS, si è riusciti ad effettuare un importante studio sul comportamento viscoelastico dei polimeri, che si è focalizzato sulla generazione di curve maestre, secondo il metodo TTS, e sulla costituzione di un modello viscoelastico in grado di simulare l'andamento dei parametri viscoelastici costitutivi.

La parte preponderante di questo lavoro si è concentrata sulla valutazione dell'invecchiamento UV, alla lunghezza d'onda di 340 nm, dei campioni di PMMA e PC per un totale di 2000 ore, che ha permesso di valutarne il comportamento in essere. Entrambi i polimeri hanno evidenziato una spiccata sensibilità all'irraggiamento, che ha determinato l'aumento del modulo elastico ed il calo sia della resistenza ad impatto che della sollecitazione massima applicabile. In particolare il policarbonato ha evidenziato, dopo 1500 ore d'invecchiamento, una transizione dal comportamento duttile a fragile, inoltre si è riscontrato un marcato ingiallimento dei provini. L'irraggiamento non ha comportato nessuna alterazione della trasparenza del PMMA, ma ha messo in risalto la spiccata fragilità del polimero a seguito dell'assorbimento della radiazione ultravioletta.

I test dinamico-meccanici hanno evidenziato l'influenza dell'irraggiamento soprattutto a basse temperature, in quanto il processo degradativo indotto favorisce, almeno inizialmente, lo sviluppo di fenomeni di cross-linking con il conseguente irrigidimento del polimero. Ad alte temperature questa situazione induce un forte incremento del livello deformativo del polimero, specialmente nel PMMA, spesso superiore a quello registrato per il campione vergine. E' comunque importante evidenziare che a queste temperature (~80°C per il PMMA e ~100°C per il PC) i polimeri iniziano a deformarsi plasticamente, infatti per tutti i polimeri studiati, indipendentemente dalla presenza o meno di invecchiamento, si è denotato uno spiccato incremento dello stato deformativo.

Dai dati ricavati a seguito delle prove dinamico-meccaniche (DMA) è stato possibile generare le curve maestre (deformazione-tempo) dei polimeri esaminati, permettendo la valutazione e

la predizione del possibile stato deformativo, in funzione dei quattro carichi studiati (pari al 5, 15, 30 e 50% della massima sollecitazione sostenibile), in un certo istante temporale.

A tale studio è seguita l'implementazione di un modello costitutivo viscoelastico in grado di caratterizzare il relativo comportamento dei polimeri analizzati, definendo i tre parametri costitutivi: modulo elastico istantaneo, rigidità relativa e tempo di rilassamento.

A seguito della valutazione di questi parametri, avvenuta utilizzando un modello deterministico definito mediante l'utilizzo di Matlab<sup>®</sup>, è stato realizzato un programma in grado di descrivere accuratamente la risposta viscoelastica dei polimeri analizzati in questo lavoro. I parametri da inserire in ingresso sono la temperatura di interesse e, nel caso del PMMA e PC, anche il tempo di invecchiamento.

Complessivamente il modello è risultato estremamente affidabile per l'elevata quantità di valori raccolti, difficilmente reperibili in letteratura, per l'ottimo fit dei dati sperimentali e per la possibilità di esportarlo per lo studio di altri materiali, previa adeguata caratterizzazione di quest'ultimi.

L'ultimo, ma non meno importante, aspetto di questo lavoro riguarda la correlazione tra *natural weathering* e *artificial accelerated weathering*, che ha permesso non solo di valutare il valore di irraggiamento medio da impostare nel QUV, ma anche di stimare la radiazione UV necessaria e contestualmente la radiazione solare globale, che a sua volta potrà essere associata ad un valore temporale. Difatti, noto l'irraggiamento alla lunghezza d'onda di 340 nm ed il tempo sperimentale della prova di invecchiamento accelerato sarà possibile risalire, con discreta precisione, all'energia totale assorbita dal campione a 340nm e conseguentemente all'energia associata nell'intervallo 295-385 nm.

Noto questo valore si potrà calcolare analiticamente il tempo "reale" corrispondente, utilizzando come riferimento i valori messi a disposizione da importanti multinazionali leader nel settore dell'invecchiamento o centri di ricerca meteorologici. Ad esempio il policarbonato ha evidenziato una frattura fragile dopo 1500 ore, comparabili ad un anno e mezzo di esposizione solare nella regione della Florida.

Individuando un marker comune, come l'ingiallimento o le proprietà dinamico-meccaniche, sarà dunque possibile correlare i dati ottenuti da diverse analisi in diverse condizioni di esercizio.

I risultati ottenuti e l'implementazione dello studio svolto con i dati raccolti da prove di invecchiamento accelerato a LED ed invecchiamento misto (ciclo alternato: UV - condensa) potranno essere utilizzati a livello industriale per la progettazione, mediante software di modellazione, di sistemi di illuminazione a LED.





## Bibliografia & Siti Internet

- [1] J. William D. Callister e D. G. Rethwisch, *Material Science and Engineering - An Introduction*, John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [2] N. Europea, *UNI-EN-ISO 572*, Gennaio 1997.
- [3] ITW Test and Measurement Italia S.r.l., [Online]. Available: [www.instron.it](http://www.instron.it).
- [4] J. Menczel e B. Prime, *Thermal Analysis of Polymers - Fundamentals and Applications*, A John Wiley & Sons, INC., Publication, 2008.
- [5] J. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, 1980.
- [6] TA instruments, «*Rheology Applications Note - Application of Time-Temperature Superposition Principles to Rheology*», [Online]. Available: [www.tainst.com](http://www.tainst.com).
- [7] TA instruments, «*Guidelines for using TTS - PN001*».
- [8] TA instruments, «*Generating mastercurves - AN005*».
- [9] Y. Fung, *Biomechanics : mechanical properties of living tissues*, New York: Springer, 2004.
- [10] A. N. Natali, E. L. Carniel e P. G. Pavan, «*Constitutive modelling of inelastic behaviour of cortical bone*», *Medical Engineering & Physics*, vol. 30, pp. 905-912, 2008.
- [11] N. McCrum, C. Buckley e C. Bucknall, *Principles of polymers engineering*, New York: Oxford Science Publications, 1997.
- [12] Atlas - Material Testing Solution, «*Weathering Testing Guidebook*», 2001.
- [13] Q-LAB corporation, [Online]. Available: [www.q-lab.com](http://www.q-lab.com).
- [14] Q-LAB, *Sunlight, Weathering & Light Stability Testing (Technical Bulletin LU-0822)*.
- [15] Atlas - Material Testing Solution, «*Weathering Testing Guidebook*», 2001, pp. 62-64.
- [16] Atlas - Material Testing Solution, [Online].  
Available: <http://atlas-mts.com/online-tools/weather-summary-reports/>.
- [17] M. Diepens, *Photodegradation and Stability of Bisphenol A Polycarbonate in Weathering Conditions*, 2009.
- [18] A. Rivaton, «*Recent advances in bisphenol-A polycarbonate photodegradation*», *Polymer Degradation and Stability*, vol. 49, pp. 163-179, 1995.

- [19] M. Diepens e P. Gijsman, «*Photo-oxidative degradation of bisphenol A polycarbonate and its possible initiation processes*», *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, pp. 1383-1388, 2008.
- [20] M. Diepens e P. Gijsman, «*Photodegradation of bisphenol A polycarbonate*», *Polymer Degradation and stability*, vol. 92, pp. 397-406, 2007.
- [21] G. Tjandraatmadja, L. Burn e M. Jollands, «*Evaluation of commercial polycarbonate optical properties after QUV-A radiation-the role of humidity in photodegradation*», *Polymer Degradation and stability*, vol. 78, pp. 435-448, 2002.
- [22] K. Okudaira, E. Morikawa, S. Hasegawa, P. Sprunger, V. Saile, K. Seki, Y. Harada e N. Ueno, «*Radiation damage of poly(methylmethacrylate) thin films analyzed by UPS*», *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 88-91, pp. 913-917, 1998.
- [23] M. Abouelezz e P. Waters, *Studies on the Photodegradation of Poly(Methyl Methacrylate)*, National Engineering Lab (NBS), Washington, D C, 1978.
- [24] X. Colom, T. Garcia, J. Sunol, J. Saurina e F. Carrasco, «*Properties of PMMA artificially aged*», *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 287, pp. 308-312, 2001.
- [25] T. Caykara e O. Guven, «*UV degradation of poly(methyl methacrylate) and its vinyltriethoxysilane containing copolymers*», *Polymer Degradation and Stability*, vol. 65, pp. 225-229, 1999.
- [26] Evonik Industries, [Online]. Available: [www.plexiglas-polymers.com](http://www.plexiglas-polymers.com).
- [27] Bayer MaterialScience AG, [Online]. Available: [www.bayermaterialscience.de](http://www.bayermaterialscience.de).
- [28] LATI Industria Termoplastici S.p.A., [Online]. Available: [www.lati.com](http://www.lati.com).
- [29] ITW Test and Measurement Italia S.r.l., [Online]. Available: <http://pdf.directindustry.com/pdf/instron/ceast-9000-series>.
- [30] N. Europea, *UNI EN ISO 180*, 2009.
- [31] M. Abu-Abdeen, «*The unusual effect of temperature on stress relaxation and mechanical creep of polycarbonate at low strain and stress levels*», *Materials and Design*, vol. 34, pp. 469-473, 2012.
- [32] J. Martinez-Vega, H. Trumel e J. Gacougnolle, «*Plastic deformation and physical ageing in PMMA*», *Polymer*, vol. 43, pp. 4979-4987, 2002.
- [33] Q-Lab Instruments, «*High Irradiance UV/Condensation Testers Allow Faster Accelerated Weathering Test Results*», [Online]. Available: [www.q-lab.com](http://www.q-lab.com).
- [34] N. Sardinha de Melo, R. Ponde´ Weber e J. C. Miguez Suarez, «*Toughness behavior of gamma-irradiated polycarbonate*», *Polymer Testing*, vol. 26, pp. 315-322, 2007.



- [35] R. Gaymans, M. Hamberg e J. Inberg, «*The brittle-ductile transition temperature of polycarbonate as a function of test speed*», *Polymers Engineering Science*, vol. 40, p. 256, 2000.
- [36] M. Parvin e J. Williams, «*Ductile-brittle fracture transitions in polycarbonate*», *International Journal of Fracture*, vol. 11, p. 963, 1975.
- [37] E. S. Sherman, A. Ram e S. Kenig, «*Tensile failure of weathered polycarbonate*», *Polymer Engineering & Science*, vol. 22, pp. 457-465, 1982.
- [38] S. Eve e J. Mohr, «*Effects of UV-irradiation on the thermo-mechanical properties of optical grade poly(methyl methacrylate)*», *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 2927-2933, 2010.
- [39] X. F. Yao, D. L. Liu e H. Y. Yeh, «*Mechanical Properties and Gradient Variations of Polymers Under Ultraviolet Radiation*», Wiley InterScience, 2007.
- [40] J. Webb e A. Czanderna, «*End-Group Effects on the Wavelength Dependence of Laser-Induced Photodegradation in Bisphenol-A Polycarbonate*», *Macromolecules*, vol. 19, pp. 2810–2825, 1986.
- [41] TA Instruments, «*Thermal Analysis Application Brief - Application of Time-Temperature Superposition Principles to DMA*», [Online]. Available: [www.tainst.com](http://www.tainst.com).
- [42] TA instruments, «*Guidelines for using TTS - PN001*», [Online]. Available: [www.tainst.com](http://www.tainst.com).
- [43] T. K. Vaidyanathan, J. Vaidyanathan e Z. Cheriam, «*Extended creep behavior of dental composites using time-temperature superposition principle*», *Dental Materials*, vol. 19, pp. 46-53, 2003.
- [44] P. Dasappa, P. Lee-Sullivan e X. Xiao, «*Temperature effects on creep behavior of continuous fiber GMT composites*», *Composites: Part A*, vol. 40, pp. 1071-1081, 2009.
- [45] A. Launay, Y. Marco, M. Maitournam e I. Raoult, «*Modelling the influence of temperature and relative humidity on the time-dependent mechanical behaviour of a short glass fibre reinforced polyamide*», *Mechanics of Materials*, vol. 56, pp. 1-10, 2013.







## Ringraziamenti

Desidero innanzitutto ringraziare il professor Modesti per avermi concesso l'opportunità di svolgere questa tesi presso il suo laboratorio, che mi ha permesso di crescere a livello umano e formativo. Inoltre, ringrazio sentitamente Denis per l'immensa pazienza che ha avuto nel seguirmi e nell'aiutarmi durante questi mesi: incommensurabile. Un doveroso grazie va a tutti i ragazzi del laboratorio, in particolare a "quello di sinistra", che hanno impreziosito le ore spese per completare questo lavoro.

Grazie di cuore a mio padre e mia madre per avermi sempre sostenuto, lasciato libero di scegliere e per tutti i sacrifici fatti. Grazie a Elisa, la mia sorellina, per il supporto morale.

Grazie agli amici di Silea per i meravigliosi anni trascorsi insieme e per essere sempre stati presenti nei momenti di necessità. Un grazie speciale agli ex-murialdini per le serate trascorse a nerdare e, soprattutto, per aver reso memorabili cinque anni di collegio.

Grazie a Marco e Luca, compagni di merende e mille avventure, per avermi aiutato, svagato, sostenuto, traumatizzato e rallegrato in questi anni, ma soprattutto per aver reso sacra la birra del venerdì sera.

Per concludere, grazie a tutti quelli che in questi anni hanno creduto in me, mi hanno supportato e aiutato a crescere, perché è anche merito vostro se ora sto scrivendo queste righe.

Grazie a tutti.