

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA



FACOLTA' DI INGEGNERIA

**CARATTERIZZAZIONE MECCANICA SPERIMENTALE DI
MATERIALI POLIMERICI:
CONFRONTO TRA POLIMERI E BIO-POLIMERI**

Relatore: Ch.mo Prof. ARTURO N. NATALI

Correlatore: Ing. Chiara Venturato

Laureanda: GIULIA FAVARO

Corso di laurea triennale in Ingegneria Biomedica

Anno Accademico 2009/2010

Indice

Introduzione	1
Cap.1 Analisi delle caratteristiche e delle proprietà di un polimero	3
1.1 Classificazione dei polimeri	3
1.2 Struttura, composizione, proprietà chimico-fisiche	10
1.2.1 Grado di polimerizzazione e pesi molecolari medi	10
1.2.2 La forma delle molecole	12
1.2.3 La struttura molecolare	13
1.2.4 Struttura dei polimeri	13
1.2.5 Effetto della temperatura	15
1.3 Proprietà meccaniche	22
1.3.1 Comportamento viscoelastico	22
1.3.2 Comportamento a trazione	26
1.4 Particolari tipologie di polimeri	31
1.4.1 Biopolimeri	31
Cap. 2 Normative che regolamentano le metodologie di test	39
2.1 Norme sui test attuabili	39
2.1.1 Condizioni ambientali di test e preconditionamento dei provini	40
2.1.2 Test di trazione	43
2.1.3 DMA	50
2.1.4 DSC	53
2.1.5 Reometri	58
2.2 Norme sui materiali	60
2.2.1 Polimeri in generale	60
2.2.2 Biopolimeri	62
Cap. 3 Caratterizzazione meccanica di un polimero	67

3.1 Test di trazione	67
3.4 DMA	71
3.3 DSC.....	76
3.2 Reometri.....	81
3.5 Tecniche per la degradazione dei materiali per la valutazione delle variazioni delle proprietà meccaniche in seguito ad invecchiamento	91
3.5.1 Degradazione per uso esterno (UV, umidità, cicli di caldo e freddo)	92
Cap. 4 Caratterizzazione mediante test di trazione e DMA e analisi dei risultati per un materiale d'interesse.	97
4.1 Tipologie di polimeri studiati	97
4.1.1 Pebax [®] Standard	98
4.1.2 Pebax [®] Rnew	99
4.1.3 Applicazioni	102
4.2 Test effettuati e risultati ottenuti	104
4.2.1 Individuazione dei materiali	104
4.2.2 Realizzazione dei provini	104
4.2.3 Test di trazione	109
4.2.4 Test DMA.....	119
4.3 Sviluppi futuri	129
Conclusioni	131
Bibliografia e Sitografia	135

Introduzione

I materiali polimerici, grazie alle loro proprietà, vengono utilizzati in innumerevoli applicazioni ingegneristiche, spesso in sostituzione di materiali più tradizionali.

Essi sono oggi largamente impiegati nei più disparati settori tecnologici: edile, alimentare, farmaceutico, tessile, medico, sportivo e dei trasporti.

I polimeri possiedono numerose e svariate proprietà, che possono variare anche molto da materiale a materiale. È questo il motivo che rende necessaria la conoscenza della loro struttura e del loro comportamento, in particolari condizioni, prima di essere utilizzati in una determinata applicazione.

Esiste una particolare tipologia di polimeri, i biopolimeri, che sta andando incontro ad una crescente produzione per talune specifiche caratteristiche possedute che la diversificano dalle tipologie di polimeri più comuni .

Lo scopo del presente lavoro è quello di presentare il vasto mondo dei polimeri ponendo particolare attenzione alla classe dei biopolimeri, e capire perché questi ultimi vengono privilegiati in alcuni campi applicativi.

Nel dettaglio, ai laboratori del CMBM (Centre of Mechanics of Biological Materials) sono stati forniti da un'azienda dei materiali polimerici bio e non bio al fine di studiarne il loro comportamento meccanico al variare delle temperature di esercizio e sotto particolari condizioni d'esposizione ad agenti atmosferici. Successivamente, dal confronto dei risultati ottenuti, si è valutato se il materiale polimerico può essere sostituito dal corrispondente materiale biopolimerico nella realizzazione di scarponi da sci, di dispositivi medici o per altri scopi sempre nel settore medico.

Nel primo capitolo verranno analizzate le caratteristiche e le proprietà dei polimeri partendo dalla loro classificazione. In seguito verranno esposti i diversi tipi di struttura che i polimeri possono presentare, le loro differenti proprietà chimico-fisiche e i principali fattori che le influenzano. Anche le loro proprietà meccaniche saranno oggetto di questo capitolo. Al termine sarà definita la classe dei biopolimeri, e saranno portati esempi di quelli più comunemente usati.

Nel secondo capitolo l'attenzione è rivolta alle normative che si devono rispettare per effettuare i principali test meccanici. Le norme specificano quali sono le condizioni ambientali di preconditionamento dei provini e di test e, nel caso particolare dei test di trazione, delle

prove DMA, DSC e dei reometri semplici e rotazionali, esse mettono in evidenza quali sono le apparecchiature da usare, le provette, il procedimento e i risultati che ne possono derivare. Nell'ultima parte vengono fornite le normative che fanno riferimento al caso specifico dei polimeri e dei biopolimeri e danno delle direttive sulla terminologia da usare.

Il terzo capitolo illustra le diverse tipologie di test che possono servire a caratterizzare un materiale e spiega come analizzare i risultati ottenuti. Poiché il materiale, durante il suo utilizzo, può andare incontro a degradazione naturale in seguito all'azione della luce solare, dell'umidità o di altri fattori, in questa sezione vengono illustrate le principali tecniche di degradazione che riproducono quella naturale, ma "accelerata" (si dice che il materiale viene "trattato"), al fine di capire come questi fattori influenzano le proprietà e le prestazioni del materiale.

Infine, nel quarto ed ultimo capitolo si entra più in dettaglio affrontando la caratterizzazione dei biopolimeri mediante test di trazione e DMA e analizzando i risultati in riferimento ad un materiale polimerico d'interesse: il PEBAX[®]. Saranno riportate le proprietà del Pebax[®] Standard (polimero) e del Pebax[®] Rnew (biopolimero) ricavate dai test e verranno confrontate al fine di dare indicazione sugli aspetti che devono essere tenuti in considerazione per scegliere quale dei due materiali è più adatto ad una specifica applicazione.

Cap.1 Analisi delle caratteristiche e delle proprietà di un polimero

1.1 Classificazione dei polimeri

Si definiscono *materiali polimerici* o anche semplicemente “*polimeri*” delle sostanze organiche macromolecolari, e cioè costituite da molecole molto grandi (e di conseguenza con peso molecolare molto elevato), ottenute dalla ripetizione di un particolare raggruppamento di atomi, detto “*unità ripetitiva*”, caratteristico del polimero stesso. La grandissima maggioranza dei polimeri oggi utilizzati viene prodotta per sintesi, a partire da molecole di basso peso molecolare (“*monomeri*”), mentre solo una minima parte viene ottenuta con processi chimici a partire da sostanze naturali.

I polimeri possono essere classificati in molti modi. La classificazione più ovvia è basata sull'origine del polimero (naturale o sintetico). Altre classificazioni sono basate sulla struttura, sul meccanismo di polimerizzazione, sulle tecniche di preparazione, o sul comportamento termico.

Una prima classificazione dei polimeri può essere fatta sulla base della natura chimica delle unità costitutive, originate da precursori a basso peso molecolare. In questo modo si delineano due grandi classi:

- **polimeri organici** (il Carbonio è l'atomo principale della catena);
- **polimeri inorganici** (l' atomo principale della catena non è il Carbonio);

Le principali differenze tra le due classi sono costituite dalle limitazioni dei polimeri organici rispetto a quelli inorganici. I primi tendono infatti a decomporsi o a fondere a temperature relativamente basse, soprattutto a causa della reazione degli atomi di carbonio con l'ossigeno; essi inoltre si gonfiano o si sciolgono a contatto con solventi a caldo o oli minerali, scoraggiando così il loro impiego ad esempio in motoristica; in più, spesso non mantengono elasticità o gommosità per range di temperatura sufficientemente ampi ed oppongono scarsa resistenza alle radiazioni ultraviolette.

Una classificazione effettuata sulla base dell'origine porta alla distinzione in:

- **polimeri naturali:** reperibili in natura. Tutti i processi di conversione nel nostro corpo (ad esempio la generazione di energia a partire dagli alimenti) si hanno grazie alla presenza di enzimi. Enzimi, acidi nucleici, polisaccaridi e proteine sono polimeri di origine biologica caratterizzati da una struttura piuttosto complessa. L'amido di

cellulosa e la gomma naturale sono invece esempi di polimeri di origine vegetale e hanno una struttura relativamente più semplice di quella degli enzimi e delle proteine;

- **polimeri sintetici:** ottenuti per via sintetica. Sono molto numerosi e si suddividono in varie famiglie: fibre, elastomeri, plastiche, adesivi, resine, gomme, ecc. Ogni famiglia a sua volta si suddivide in sottogruppi;
- **polimeri semisintetici o artificiali:** derivati da quelli naturali attraverso trasformazioni chimiche (viscosa).

Classificando tali materiali sulla base della loro struttura si ha una suddivisione:

- dal punto di vista della concatenazione e dislocazione delle unità ripetenti nella macromolecola, i polimeri possono essere classificati in:
 - **polimeri lineari:** (fig. 1.1) le macromolecole sono sviluppate in una direzione preferenziale.



Fig. 1.1 - Polimero lineare.

- **polimeri ramificati:** (fig. 1.2) le macromolecole sono sviluppate in più direzioni.

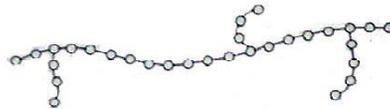


Fig. 1.2 - Polimero ramificato.

- **polimeri reticolati:** (fig. 1.3) sono assimilabili ad insiemi di macromolecole lineari ancorate reciprocamente mediante legami trasversali intermolecolari, formanti un reticolo tridimensionale compatto, insolubile ed infusibile.

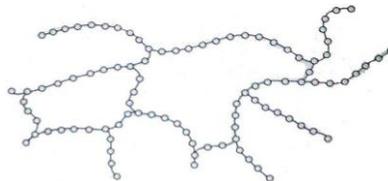


Fig. 1.3 - Polimero reticolato.

- Strutturalmente, i polimeri allo stato solido possono essere:

- **polimeri amorfi:**

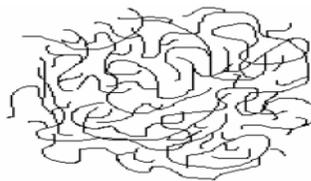


Fig. 1.4 - Polimero amorfo

catene polimeriche con ramificazioni o gruppi laterali disposti irregolarmente che non sono in grado di impaccarsi con ordine sufficiente a formare un cristallo.

Non presentano strutture cristalline, le catene sono orientate in modo casuale e formano una struttura a “gomitolo” (fig. 1.4).

Esempi di polimeri amorfi sono: poli-metilmetacrilato (PMMA), polistirene atattico, poli-isopropene, poli-butadiene e policarbonato (PC);

- **polimeri cristallini:** i polimeri regolari possono formare dei cristalli lamellari di 10-20 nm di spessore nei quali le catene parallele sono perpendicolari alla faccia dei cristalli.

Sono formati da un insieme di catene fortemente connesse fra di loro a formare sottostrutture cristalline; essi presentano tuttavia qualche regione amorfa (e per questo sarebbe più corretto definirli come semicristallini): le sottostrutture cristalline si trovano immerse in una matrice amorfa

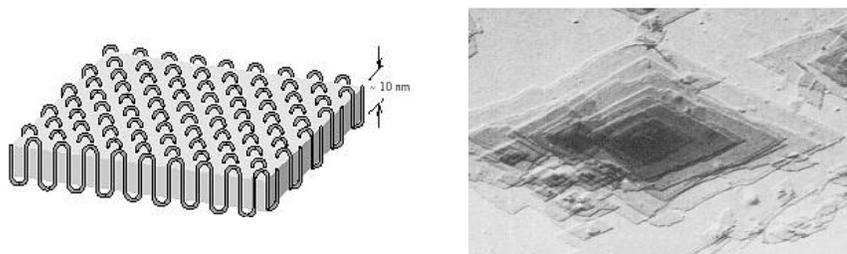


Fig. 1.5 –Cristallo lamellare.

Esempi di polimeri cristallini sono: polietilene (PE, LDPE), poliacrilonitrile (PAN), polietilenetereftalato (PET), politetrafluoroetilene.

Esempi di polimeri altamente cristallini sono: polistirene sindiotattico, nylon, kevlar, polichetoni;

- **polimeri semi-cristallini:** assumono strutture nelle quali sono presenti zone cristalline (lamellari), dette *crystalliti*, inserite in *zone amorphe*.

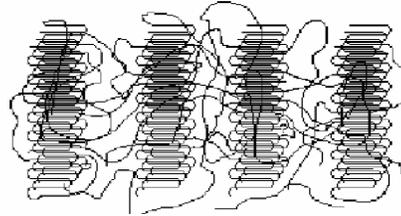


Fig. 1.6 – Polimero semi-cristallino.

Particolari polimeri semicristallini sono quelli la cui struttura è detta *sferulite*: le regioni lamellari si sviluppano nelle tre direzioni (fig. 1.7).

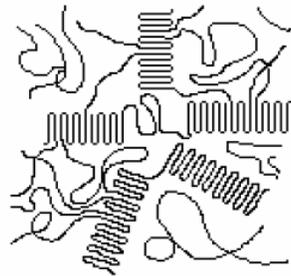


Fig. 1.7 – Sferulita.

- A seconda del modo in cui i monomeri sono disposti nella catena si possono avere:
 - **omopolimeri:** la catena è formata dalla ripetizione del medesimo monomero. Esempio di omopolimero è il polipropilene;
 - **copolimeri:** le catene sono formate dalla ripetizione di due o più monomeri. Nel caso più semplice, in cui sono presenti due soli tipi di unità ripetenti, in dipendenza dalla concatenazione relativa di queste (cioè dalla loro distribuzione) si è soliti distinguere i copolimeri in:
 - **copolimeri statistici (casuali o random):** la sequenza delle unità ripetenti è casuale (fig. 1.8);



Fig. 1.8 – Copolimero statistico.

- **copolimeri alternati:** si individua un'alternanza regolare delle diverse unità ripetenti (fig. 1.9);



Fig. 1.9 – Copolimero alternato.

- **copolimeri a blocchi o segmentati:** sequenze più o meno lunghe di unità ripetenti di un tipo sono alternate a sequenze di unità ripetenti di tipo diverso (fig. 1.10);



Fig. 1.10 – Copolimero a blocchi.

- **copolimeri a innesto:** ramificazioni contenenti un tipo di monomero sono innestate sulla catena principale che è invece costituita da un altro tipo di monomero (fig. 1.11).



Fig. 1.11 – Copolimero a innesto.

Esempi di copolimeri sono quelli a base di cloruro di vinile e di vinilidene e le gomme stirene-butadiene-stirene (SBS).

- I polimeri possono essere classificati anche come fibre, plastiche, elastomeri. La ragione di questa classificazione è legata al modo in cui gli atomi in una molecola (grande o piccola) sono agganciati insieme, ovvero dipende dal tipo di legame che può essere primario (legame forte) o secondario (legame debole):
 - **fibre:** costituite da catene polimeriche lunghe e lineari che giacciono allineate nella direzione della fibra stessa. Caratteristica peculiare delle fibre è la notevole resistenza all'estensione e allo stiramento nella direzione della fibra stessa (scarsa resistenza all'estensione in direzione perpendicolare alla fibra stessa) e hanno una buona stabilità.

Esempi di fibre naturali: cotone, lana, seta.

Esempi di fibre sintetiche: poliammidi (Nylon, Kevlar), poliesteri (HDPE, UHMWPE), poliuretani, polipropilene isotattico, poliacrilonitrile, cellulosa;

- **elastomeri:** polimeri lineari ottenuti da molecole lunghe e sottili che si allineano quando il materiale viene stirato, e che ritornano nella loro conformazione originale casuale finito lo stiramento a causa delle deboli forze intermolecolari (idrogeno, per la frequente presenza di gruppi fortemente polari, e van der Waals).

Hanno l'alto grado di elasticità caratteristico della gomma e possono essere enormemente deformati (possono raggiungere una lunghezza fino a otto volte superiore a quella iniziale). Essi sono in grado di subire enormi deformazioni se sottoposti ad uno sforzo e di recuperare completamente (o quasi) la forma originale non appena viene rimosso lo sforzo che ha provocato la deformazione. Per essere utilizzati come sostanze gommose è necessario introdurre nelle catene un certo numero di legami trasversali (a ponte) che conferiscono al materiale una struttura tridimensionale e ne assicurano proprietà di elasticità molto elevate. Tali legami vengono introdotti dopo lo stampaggio del materiale mediante una reazione chimica detta di vulcanizzazione e devono essere in numero sufficiente a evitare lo scorrimento relativo delle molecole (deformazione plastica), ma non tanti da privare le catene della flessibilità necessaria alla rapida estensione e ritorno alla casualità. I processi di reticolazione non sono reversibili, per cui una volta vulcanizzato l'elastomero non può più essere modificato per via termica. I siliconi e la gomma naturale, ad esempio, fanno parte di questa categoria;

- **plastiche:** sono polimeri sintetici ad alto peso molecolare. A temperatura ambiente sono rigidi e duri, riscaldandoli si possono modellare svariate volte. Prendono il nome di Resine Sintetiche, o semplicemente Resine. Esempi di plastiche sono il polipropilene e le poliammidi (che possono essere usati anche come fibre).

Per quanto riguarda la classificazione dei polimeri in base al comportamento termico incontriamo la netta distinzione tra:

- **polimeri termoplastici:** sono polimeri, lineari o ramificati, nei quali le catene sono tenute insieme da forze di Van der Waals e da legami a idrogeno: in questo caso se si somministra sufficiente energia termica, le catene si staccano l'una dall'altra ed il

materiale fonde. I polimeri termoplastici hanno la temperatura di transizione vetrosa e la temperatura di rimodellamento ben definite e sono modellabili plasticamente nell'intervallo tra le due temperature di transizione.

Esempi di polimeri termoplastici sono il polietilene, il polistirene e il nylon;

- **polimeri termoindurenti:** possiedono una struttura reticolata, che impedisce alle catene di staccarsi le une dalle altre ad alta temperatura: essi, pertanto, se riscaldati oltre una certa temperatura, invece di fondere, bruciano. I polimeri termoindurenti dopo lo stadio di ottenimento non sono più modellabili; al contrario, il riscaldamento di questi materiali provoca il loro ulteriore indurimento, dato che, durante la lavorazione e la formatura del polimero nello stampo, il calore applicato provoca la reticolazione tra le catene, cioè la formazione di altri legami trasversali ed il materiale diventa più duro, per questo sono chiamati termoindurenti.

I polimeri termoindurenti si sono sviluppati per primi e presentano il vantaggio di avere una resistenza meccanica e termica nettamente superiore e di presentare una grande fluidità durante la lavorazione, ma lo stampaggio deve necessariamente avvenire prima della reazione di reticolazione, che produce un reticolo tridimensionale insolubile ed infusibile.

Esempi di polimeri termoindurenti sono l' urea-formaldeide, il fenolo-formaldeide e le resine epossidiche.

Per quanto riguarda i meccanismi di polimerizzazione si usa distinguere:

- **polimeri di condensazione:** la catena polimerica si ottiene per condensazione di unità monometriche e con conseguente perdita di piccole molecole, come acqua o alcoli.

Esempi di polimeri di condensazione sono le poliammidi (ad es. il nylon 6,6), i poliesteri (ad es. il polietilene tereftalato), le resine urea-formaldeide e fenolo-formaldeide, i polisaccaridi (amido, cellulosa, acido ialuronico) e le proteine (enzimi, citocromo, emoglobina, mioglobina, collagene, elastina, ecc.).

- **polimeri di addizione:** sono quei polimeri in cui l' unità strutturale (o un suo multiplo) coincide con il monomero di partenza ed il peso molecolare del polimero è semplicemente la somma dei pesi molecolari dei monomeri presenti in catena.

Esempi di polimeri di addizione sono il polistirene, il polietilene, il poliacrilonitrile, il polimetilmetacrilato e il polivinilcloride.

1.2 Struttura, composizione, proprietà chimico-fisiche

La grande varietà di polimeri noti ha portato a materiali caratterizzati da proprietà estremamente diversificate. Alcuni materiali sono rigidi, forti e dimensionalmente stabili mentre altri sono flessibili, teneri e facilmente deformabili. Da un punto di vista chimico-fisico troviamo materiali facilmente solubili e fusibili altri sono molto più resistenti alla temperatura ed all'azione di solventi; alcuni sono trasparenti, altri traslucidi o opachi e così via.

Le proprietà possono essere fatte risalire fino alla struttura chimica delle macromolecole, ossia al tipo di atomi ed alle loro connessioni entro l'unità strutturale ed anche a caratteristiche strutturali situabili su una scala più grande come la lunghezza media delle macromolecole e le eventuali ramificazioni presenti. Alcune proprietà infine dipendono dalle modalità cinetiche e tecnologiche con cui si è sviluppata la superstruttura (lamelle, sferuliti ecc.). Più specificamente alcuni tra i più importanti fattori da tener presenti sono: il peso molecolare, le eventuali deviazioni dalla linearità (ramificazioni) delle macromolecole a catena, la polarità dei legami, la cristallinità, la coesione molecolare.

1.2.1 Grado di polimerizzazione e pesi molecolari medi

Il *grado di polimerizzazione* (DP, Degree of Polymerization), definito come il numero di unità monomeriche (*Mer*) per catena lineare di polimero, è uno dei parametri più importanti per determinare le proprietà fisiche di un polimero. In tabella 1.1 sono riportate, a titolo di esempio, le proprietà del polietilene al variare del DP.

DP	M	T _r (° C)	Aspetto fisico
70	1000	37,5	oleoso
280	4000	93	ceroso
500	7000	98	solido malleabile
850	12000	104	solido rigido
1500	21000	110	solido rigido
2700	38000	112	solido rigido

M, peso molecolare; T_r, temperatura di rammollimento.

Tab. 1.1 - Proprietà del polietilene in funzione del grado di polimerizzazione DP.

La relazione tra peso molecolare della catena (M_P) e grado di polimerizzazione è la seguente:

$$M_P = DP \times M_{mer}$$

dove M_{mer} è il peso molecolare del monomero.

Dal momento che ciascuna catena può avere un numero più o meno grande di unità monomeriche a seconda delle condizioni di polimerizzazione, per i polimeri non si parla di peso molecolare ma di peso molecolare medio. In particolare, vengono definiti due pesi molecolari medi: il *peso molecolare medio numerale* M_N e il *peso molecolare medio ponderale* M_W .

Il *peso molecolare medio numerale* è dato da:

$$M_N = \frac{\sum_{i=1}^n X_i M_i}{\sum_{i=1}^n X_i}$$

dove X_i è il numero di molecole di peso molecolare M_i . Il peso molecolare medio ponderale è dato invece da:

$$M_W = \frac{\sum_{i=1}^n W_i M_i}{\sum_{i=1}^n W_i} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n X_i M_i}$$

Dove W_i è il peso delle molecole di peso molecolare M_i . Risulta pertanto che $M_W > M_N$.

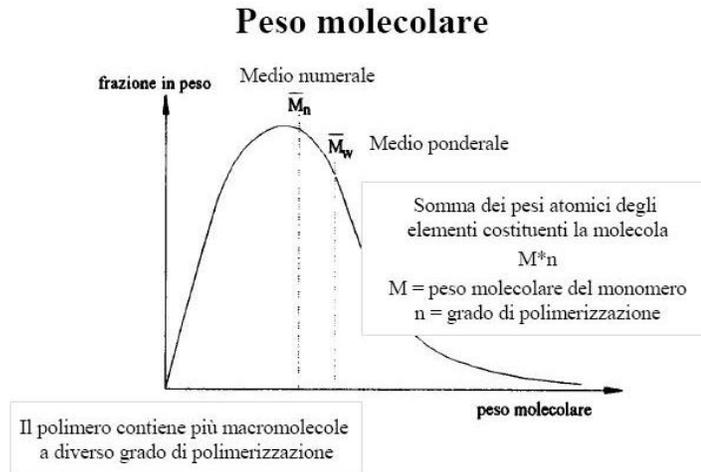


Fig 1.12 Distribuzione dei diversi pesi molecolari.

Circa la dipendenza delle proprietà meccaniche dal grado di polimerizzazione, nel caso di un polimero lineare, si osserva che un aumento del DP migliora le proprietà meccaniche del materiale; infatti, l'incremento della lunghezza delle catene aumenta sia i vincoli che legano tra di loro le catene stesse sia quelli che si oppongono allo scorrimento quando il materiale è sottoposto ad una tensione.

Oltre che dal DP, le caratteristiche di un polimero dipendono strettamente anche dal grado di uniformità dei pesi molecolari, ossia *dall'indice di dispersione*. L'indice di dispersione, definito dal rapporto M_W / M_N , indica l'uniformità di distribuzione dei pesi molecolari in un

determinato polimero: quando le catene hanno tutte la medesima lunghezza l'indice di dispersione è uguale ad uno, il polimero ha un peso molecolare ben definito e si definisce *monodisperso*. È evidente che si deve cercare di ottenere polimeri il meno dispersi possibile.

1.2.2 La forma delle molecole

Le molecole di una catena polimerica non sono rigorosamente lineari, ovvero bisogna tenere conto della conformazione a zig-zag degli atomi della struttura di base. I legami di una singola catena, infatti, sono in grado di ruotare e flettersi nello spazio. Come visibile dalla fig. 1.13, gli atomi di carbonio possono collocarsi in ciascun punto di un cono di rivoluzione che mantenga costante l'angolo di apertura, dando così origine a conformazioni lineari (in un caso), o a catene inclinate e ritorte (nell'altro caso).

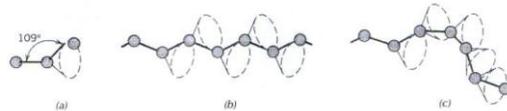


Fig. 1.13 – *Differenti possibilità di orientamento della catena molecolare.*

Pertanto una singola molecola della catena, composta da molti atomi, potrebbe assumere tutta una serie di piegamenti, contorcimenti e cappi. In tal caso si osserva come la distanza inizio-fine della catena sia molto minore della lunghezza totale della catena.

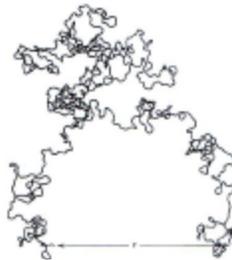


Fig. 1.14 – *Rappresentazione della struttura a gomitolo di una macromolecola.*

I polimeri, a loro volta, sono poi costituiti da un gran numero di catene molecolari, ciascuna delle quali può inclinarsi, arrotolarsi a spirale e formare cappi, come la molecola considerata in figura 1.14. Ciò porta a un notevole intrecciamento ed aggrovigliamento delle molecole di catene adiacenti, che sono alla base di alcune importanti caratteristiche dei polimeri, compresa la grande sensibilità elastica offerta dalle gomme. Alcune delle caratteristiche meccaniche e

termiche dei polimeri dipendono dalla capacità di segmenti di catena di ruotare in risposta a sforzi applicati o ad oscillazioni termiche. La flessibilità alla rotazione dipende dalla struttura e dalla chimica dei monomeri. Per esempio, la parte di catena che ha un legame doppio C=C è rigida alla rotazione. Anche l'introduzione di un gruppo laterale voluminoso riduce i movimenti rotazionali.

1.2.3 La struttura molecolare

Le caratteristiche fisiche di un polimero dipendono non solo dalla sua forma e dal suo peso molecolare, ma anche dalle differenze di configurazione strutturale delle catene molecolari. Infatti, i polimeri possono essere lineari, ramificati, reticolati o a legami incrociati (le catene adiacenti lineari sono tenute unite l'una all'altra da legami covalenti in vari punti). La formazione delle ramificazioni riduce la capacità di impacchettamento della catena, per cui la densità del polimero diminuisce e molti materiali gommosi ed elastici presentano legami incrociati.

Per i polimeri che presentano più di un atomo o gruppi di atomi legati lateralmente alla catena principale, la regolarità e la simmetria della configurazione del gruppo laterale possono influenzare significativamente le proprietà del polimero stesso.

Si ha una **configurazione isotattica** quando l'atomo o i gruppi laterali sono situati nello stesso lato della catena, una **configurazione sindiotattica** quando si alternano sui lati della catena e una **configurazione atattica** quando invece sono posizionati casualmente.

1.2.4 Struttura dei polimeri

Strutturalmente i polimeri allo stato solido possono essere distinti in polimeri amorfi, cristallini e semicristallini.

Nei *polimeri amorfi* il numero di conformazioni possibili è estremamente elevato per cui, se la temperatura è sufficientemente alta, non è possibile pensare a una catena come congelata in una specifica posizione nello spazio, ma la forma media delle molecole dei polimeri lineari con catene sufficientemente flessibili è quella di un gomito al cui interno la reale disposizione degli atomi che costituiscono la catena è casuale e variabile nel tempo; per questo motivo il gomito è detto statistico (*random coil*).

Ogni gomito è poi interpenetrato con tutti i gomiti adiacenti, per cui le catene risultano fortemente aggrovigliate. Se i gomiti sono interpenetrati, la loro separazione è resa difficoltosa dalla presenza di intrecci labili (*entanglements*) che legano temporaneamente tra

loro le molecole. Affinché le lunghe catene polimeriche possano raggiungere la conformazione a gomito è necessario che abbiano mobilità elevata, che si ottiene quando il materiale è allo stato fuso oppure è in soluzione. Se la temperatura viene ridotta si determina una riduzione di mobilità e una contrazione di volume. Se l'ordine strutturale della catena è sufficiente, il progressivo avvicinamento e la ridotta mobilità delle catene consentono la cristallizzazione del materiale. In caso contrario, si assiste a un progressivo aumento della viscosità del liquido. La diminuzione di mobilità non procede uniformemente durante il raffreddamento. In tutti i polimeri non cristallizzabili la mobilità molecolare si riduce notevolmente in un ristretto intervallo di temperatura; a temperature inferiori a questo intervallo il polimero si presenta come una sostanza dura, quasi sempre trasparente, di modulo elastico relativamente elevato. Questo stato fisico è detto vetroso.

I materiali polimerici possono esistere oltre che allo stato amorfo anche allo *stato cristallino*, nel quale le catene macromolecolari assumono una disposizione sterica ordinata, disponendosi parallelamente a distanza regolare l'una dall'altra, sì che è possibile individuare una cella unitaria (per lo più abbastanza complessa) che si ripete periodicamente nella struttura.

Per esempio, nella fig. 1.15 è rappresentata la *cella unitaria* del polietilene, che è una cella ortorombica (parallelepipedo con i tre lati di lunghezza diversa). Le molecole che la costituiscono si estendono ben oltre la cella stessa. In un cristallo di polimero la distanza tra catena e catena può essere dell'ordine di 5 angstrom (0,5 nm).

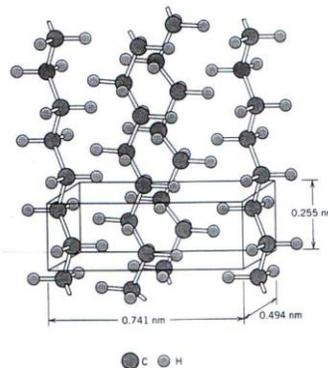


Fig. 1.15 – *Struttura cristallina del PE.*

Riassumendo quanto affermato in questo excursus sulle proprietà meramente chimiche dei polimeri, si può allora affermare come le molecole di un polimero possono essere caratterizzate dalla loro dimensione, forma e struttura. La dimensione delle molecole è definita dal peso molecolare (o grado di polimerizzazione). La forma delle molecole è correlata al

grado di torsione, di flessione e di avvolgimento. La struttura molecolare dipende, invece, dalla maniera secondo la quale le unità strutturali sono legate tra di loro. Sono possibili tutti i tipi di strutture: lineare, ramificata, a legami incrociati, ed a legami reticolati, in aggiunta a differenti configurazioni isomeriche (isotattiche, sindiotattiche e atattiche).

A causa delle loro dimensioni (e, spesso, della loro complessità) le catene macromolecolari non riescono mai a cristallizzare totalmente, perciò la struttura di un polimero si può considerare costituita da zone cristalline collegate da zone amorfe. E' essenziale, soprattutto ai fini della resistenza meccanica, che vi sia tale collegamento, realizzato da macromolecole che partecipano simultaneamente alla formazione di zone sia cristalline che amorfe.

Il **grado di cristallinità** di un polimero viene definito come la percentuale in peso di sostanza allo stato cristallino rispetto al suo peso totale. Il grado di cristallinità dipende dalla struttura delle molecole componenti, dalla storia meccanica e termica della sostanza; lavorazioni particolari come laminazioni, stiro, estrusione, soprattutto se eseguite a temperature opportune, tendono infatti ad orientare le catene favorendo la formazione di regioni cristalline. In generale, il grado di cristallinità è molto elevato nei polimeri a struttura lineare, mentre diminuisce drasticamente per i composti fortemente asimmetrici, molto ramificati o reticolati. Un elevato grado di cristallinità comporta un maggiore impaccamento delle catene con conseguente aumento della densità, rigidità, durezza, resistenza all'attrito, all'usura, all'aggressione ambientale ed alla deformazione (*creep*).

Il modello generalmente assunto per i polimeri semicristallini è quello *micellare*, rappresentato in figura 1.6. In esso l'arrangiamento delle catene nelle regioni cristalline è visto come una combinazione di catene estese e di catene ripiegate mentre, nel modello classico, le zone cristalline sono rappresentate esclusivamente da catene estese.

1.2.5 Effetto della temperatura

Come è noto, la temperatura influenza in modo determinante lo stato fisico dei materiali e, di conseguenza, anche i materiali polimerici subiscono sostanziali variazioni delle loro proprietà in funzione della temperatura. Tuttavia, mentre i materiali cristallini alla temperatura di fusione passano direttamente dallo stato solido allo stato liquido, nel caso dei materiali amorfi o scarsamente cristallini, il passaggio risulta più complicato a causa della ridotta mobilità delle molecole costituenti.

I materiali polimerici amorfi, all'aumentare della temperatura, presentano due transizioni in corrispondenza di due temperature dette rispettivamente di *transizione vetrosa* (T_g) e di *rammollimento* (T_r).

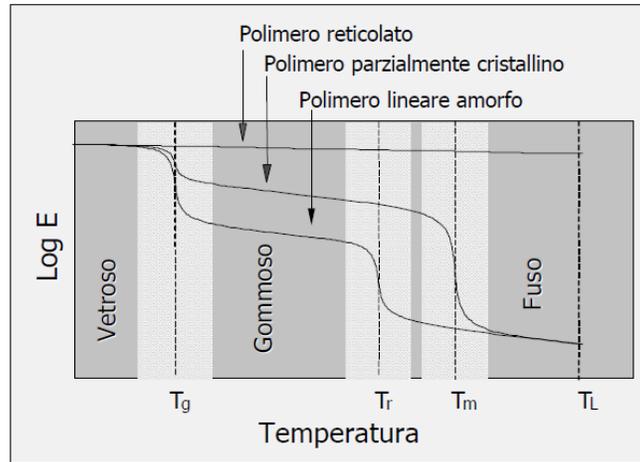


Fig. 1.16 - Lo stato fisico dei materiali polimerici in funzione della temperatura: le transizioni di stato.

La transizione vetrosa T_g costituisce il passaggio da una situazione in cui il polimero è relativamente rigido (*stato vetroso*) ad una situazione di notevole malleabilità, costituita dal cosiddetto *stato gommoso*. La temperatura di rammollimento T_r rappresenta invece la transizione dallo stato gommoso a quello liquido.

Nel caso di un polimero parzialmente cristallino, la transizione vetrosa modifica poco le proprietà meccaniche che, invece, peggiorano decisamente quando il polimero, raggiunta la *temperatura di fusione* T_m , fonde. Nel caso di polimeri reticolati tridimensionalmente, le transizioni vetrosa e di rammollimento non esistono: per questo tipo di materiali, infatti, non si osservano significative variazioni di proprietà all'aumentare della temperatura, sino al raggiungimento del limite di stabilità chimica. Per tutti i tipi di materiali polimerici esiste, infatti, un altro parametro molto importante, che è rappresentato dalla *temperatura limite di stabilità chimica* (T_L), oltre la quale il polimero subisce trasformazioni irreversibili e/o degradazioni che comportano la perdita delle sue qualità meccaniche.

Le temperature di transizione vetrosa e di rammollimento sono di grande interesse tecnologico e applicativo. Infatti, durante molti processi di lavorazione il polimero deve essere mantenuto ad una temperatura compresa tra T_g e T_r . In particolare, nei casi di materiali polimerici da impiantare nel corpo umano è necessario sapere se T_g è superiore o inferiore a 37°C . Per citare alcuni esempi, materiali polimerici considerati polimeri rigidi, come il polimetilmetacrilato

(PMMA), hanno temperature di transizione vetrosa ben al di sopra della temperatura ambiente. I materiali gommosi hanno, invece, temperature di transizione vetrosa al di sotto della temperatura ambiente; essi sono rigidi a bassa temperatura e sempre più flessibili mano a mano che la temperatura si avvicina alla temperatura ambiente.

I comportamenti appena descritti stanno alla base della classificazione dei polimeri in *termoplastici e termoindurenti*.

Fenomeni di cristallizzazione, fusione e transizione vetrosa

La **cristallizzazione** è il processo per il quale, mediante raffreddamento, partendo da un fuso a struttura molecolare altamente disordinata, si perviene a una fase solida ordinata. La comprensione di questo meccanismo nei polimeri è importante, dal momento che il grado di cristallinità influenza le proprietà termiche e meccaniche di questi materiali. La cristallizzazione di un polimero fuso avviene attraverso processi di enucleazione e crescita. Per i polimeri, raffreddando al di sotto della temperatura di fusione, si formano nuclei all'interno dei quali piccole aree di molecole disordinate e casualmente orientate diventano ordinate e orientate, formando strati di catene ripiegate. A temperature superiori a quella di fusione questi nuclei sono instabili a causa delle vibrazioni termiche degli atomi che tendono a rompere le configurazioni molecolari ordinate. Dopo la formazione dei nuclei, e durante la fase di sviluppo della cristallizzazione, i nuclei crescono continuamente, dal momento che ulteriori segmenti di catene molecolari si ordinano e si allineano alle precedenti; gli strati a catene ripiegate, cioè, aumentano le dimensioni laterali oppure, nel caso di strutture sferulitiche, aumenta il raggio dello sferulita.

La dipendenza della cristallizzazione dal tempo è la stessa di molte altre trasformazioni allo stato solido; cioè il fenomeno può essere descritto da una curva sigmoideale in una rappresentazione grafica che riporti, a temperatura costante, in ordinate la percentuale della trasformazione avvenuta (ad esempio la frazione di cristallizzazione) ed in ascisse il tempo in scala logaritmica. Un esempio di tale curva è riportata in fig. 1.17 in riferimento alla cristallizzazione del polipropilene a tre diverse temperature.

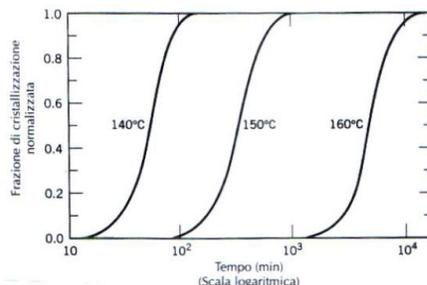


Fig. 1.17 – Andamento temporale della cristallizzazione del polipropilene.

Matematicamente, la frazione di cristallizzazione y è una funzione del tempo t secondo l'equazione di **Avrami**: $y = 1 - e^{-kt^n}$, dove k ed n sono costanti indipendenti dal tempo, i cui valori dipendono dal sistema di cristallizzazione. Naturalmente l'estensione della cristallizzazione è misurata campionando i cambiamenti di volume, dal momento che viene a determinarsi una differenza di volume tra le fasi liquida e cristallizzata. La velocità di cristallizzazione può essere determinata matematicamente, essendo essa pari al reciproco del tempo richiesto per cristallizzare il 50% del fuso. La velocità, d'altra parte, dipende anche dalla temperatura alla quale la cristallizzazione stessa avviene, ed anche dal peso molecolare del polimero; essa decresce all'aumentare del peso molecolare. Per il polipropilene, tuttavia, non è mai possibile raggiungere il 100% della cristallinità. Per questo motivo, nella figura 1.17, è riportato il valore della frazione di cristallizzazione normalizzata. Il valore 1.0 di questo parametro corrisponde, pertanto, al massimo livello di cristallizzazione raggiunto nel corso delle esperienze, ma tale livello in realtà è minore di una cristallizzazione completa.

Col termine “**fusione**” si intende la fusione dei cristalliti, cioè la trasformazione in una fase liquida (più o meno viscosa) delle zone del polimero che nella cristallizzazione avevano assunto una disposizione ordinata (lamelle cristalline, sferuliti). Questa trasformazione avviene allorché, riscaldando un siffatto materiale, si giunge alla sua **temperatura di fusione T_m** . Vi sono alcuni aspetti caratteristici della fusione dei polimeri che non sono normalmente presenti nei processi di fusione dei metalli o dei materiali ceramici, in quanto detti aspetti scaturiscono dalla particolare struttura molecolare e dalla morfologia lamellare cristallina dei polimeri.

Innanzitutto, il processo di fusione di un materiale polimerico avviene in un intervallo di temperatura e non ad una fissata temperatura. Inoltre, il comportamento alla fusione dipende

dalla storia precedente del campione in esame e, in particolare, dalla temperatura a cui è avvenuta la sua cristallizzazione. Inoltre, dal momento che lo spessore delle lamelle dipende dalla temperatura di cristallizzazione, tanto maggiore è lo spessore delle lamelle, tanto maggiore è anche la temperatura di fusione. Infine, il reale comportamento alla fusione di un materiale polimerico dipende dalla velocità di riscaldamento, in quanto un riscaldamento più rapido determina un aumento della temperatura di fusione.

A tutto ciò bisogna aggiungere che i materiali polimerici reagiscono ai trattamenti termici con modificazioni della loro struttura e delle loro proprietà.

La **transizione vetrosa** si presenta nei polimeri amorfi e semicristallini, ed è dovuta alla riduzione della mobilità di grandi segmenti di catene molecolari al diminuire della temperatura. Per raffreddamento di polimero fuso si incorre nella graduale trasformazione da un liquido ad un materiale gommoso e quindi a un solido rigido; quest'ultimo passaggio corrisponde alla transizione vetrosa. In particolare, la temperatura alla quale un polimero subisce la trasformazione da uno stato gommoso ad uno rigido è detta **temperatura di transizione vetrosa** T_g . Naturalmente la stessa sequenza di eventi si riproduce in ordine inverso quando un vetro rigido si trova ad una temperatura inferiore a T_g e viene riscaldato. Inoltre, il passaggio attraverso la transizione vetrosa è accompagnato da bruschi cambiamenti di alcune proprietà fisiche dei polimeri, come ad esempio la rigidità, la capacità termica ed il coefficiente di dilatazione termica.

Sia la temperatura di fusione che quella di transizione vetrosa sono parametri molto importanti per le applicazioni industriali dei materiali polimerici. Esse definiscono, rispettivamente, i limiti superiore ed inferiore di temperatura permessi per numerose applicazioni ed, in special modo, per i polimeri semicristallini. La temperatura di transizione vetrosa, inoltre, definisce anche la temperatura limite superiore di utilizzo per i materiali amorfi vetrosi. Inoltre, T_m e T_g influenzano anche i processi di produzione e i successivi trattamenti dei polimeri e dei compositi a matrice polimerica.

In figura 1.18 sono riportate le temperature tipiche di fusione e transizione vetrosa di alcuni tra i polimeri più diffusi.

<i>Materiali</i>	<i>Temperatura di transizione vetrosa (°C)</i>	<i>Temperatura di fusione (°C)</i>
Polietilene (bassa densità)	-110	115
Politetrafluoroetilene	-97	327
Polietilene (alta densità)	-90	137
Polipropilene	-18	175
Nylon 6,6	57	265
Poliestere (PET)	69	265
Cloruro di polivinile	87	212
Polistirene	100	240
Policarbonato	150	265

Fig. 1.18 – Valori termici caratteristici di alcuni polimeri.

Fattori che influenzano la temperatura di fusione

Durante la fusione di un polimero (o, per la precisione, della sua frazione cristallizzata) si passa da una disposizione ordinata delle macromolecole all'interno delle lamelle o degli sferuliti ad una disposizione totalmente disordinata, con annullamento dei deboli legami intermolecolari e passaggio ad uno stato di fluido viscoso. Questo mutamento dipende dalla natura chimica del polimero e dalla sua struttura molecolare, come è intuibile, che influiscono sulla temperatura di fusione.

Una forte influenza è esercitata dalla rigidità della catena, che è determinata dalla facilità o meno di rotazione attorno ai legami primari lungo la catena. La presenza di doppi legami e di gruppi aromatici entro la catena diminuisce la flessibilità della catena stessa e quindi provoca un aumento della temperatura di fusione.

Ancora, le dimensioni ed il tipo dei gruppi laterali influenzano a loro volta la libertà di rotazione della catena e la sua flessibilità, generando, nel caso di gruppi laterali massicci o di grandi dimensioni, un notevole aumento della temperatura di fusione. Per esempio il polipropilene ha una temperatura di fusione più alta del polietilene: infatti, il gruppo metile laterale CH_3 del polipropilene ha dimensioni maggiori dell'atomo H che si trova al suo posto nel polietilene.

Per un determinato polimero la temperatura di fusione dipende anche dal peso molecolare. Per pesi molecolari relativamente bassi, un aumento del peso molecolare medio (ovvero un aumento di lunghezza delle catene) fa aumentare T_m , come dimostrato dal grafico in fig. 1.19.

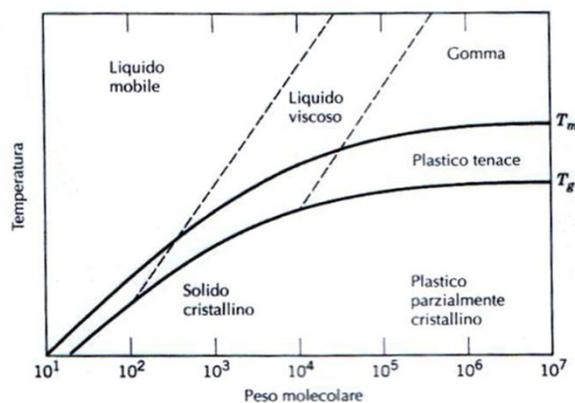


Fig. 1.19 – Andamento di fusione e transizione vetrosa al variare del peso molecolare.

Inoltre la fusione di un polimero ha luogo all'interno di un intervallo di temperature, e così, di conseguenza, esiste una gamma di temperature di fusione piuttosto che una singola temperatura di fusione. Questo è dovuto al fatto che ogni polimero è composto da molecole che presentano una certa diversità di pesi molecolari, e che T_m dipende, a sua volta, dal peso molecolare. Per gran parte dei polimeri l'intervallo di temperatura di fusione è di norma dell'ordine di alcuni gradi centigradi.

Anche il *grado di ramificazione* influisce sulla temperatura di fusione di un polimero. La creazione di ramificazioni laterali introduce ramificazioni nella parte cristallizzata del polimero ed abbassa la temperatura di fusione. Il polietilene ad alta densità, essendo un polimero sostanzialmente lineare, ha una temperatura di fusione più alta del polietilene a bassa densità, che invece presenta ramificazioni.

Fattori che influenzano la temperatura di transizione vetrosa

I parametri che influenzano la temperatura di transizione vetrosa sono legati alle caratteristiche microstrutturali del polimero, e possono essere controllabili o meno dall'esterno. Tra questi parametri rientrano ad esempio:

- *la flessibilità e la geometria della molecola*: maggiore è la mobilità interna della molecola, più bassa risulterà T_g ; in questo senso agisce anche la presenza di gruppi laterali che, respingendo le catene vicine, aumentano la mobilità della molecola;
- *le forze intermolecolari*: in generale, la presenza di gruppi polari, del legame ad idrogeno, di ioni metallici o di altri fattori che aumentano le forze

intermolecolari, riducono la mobilità molecolare e innalzano quindi il valore di T_g ;

- *la cristallinità*: i segmento molecolari che formano le zone non cristalline sono caratterizzati da una ridotta mobilità, rispetto a quella che essi avrebbero se tutto il materiale fosse amorfo, anche perché essi possono risultare stirati o sotto tensione, con ridotta libertà conformazionale;
- *la massa molecolare*: maggiore è questa più alta risulterà la temperatura di transizione vetrosa, almeno fino ad un certo valore di soglia del peso molecolare;
- *il grado di reticolazione*: l'introduzione della reticolazione riduce la mobilità molecolare e comporta un aumento di T_g ; quando il grado di reticolazione è sufficientemente alto, non si osserva più alcuna temperatura di transizione vetrosa;
- *la velocità con cui viene raffreddato il materiale*: T_g diminuisce al diminuire della velocità di raffreddamento (idealmente un raffreddamento infinitamente lento non evidenzerebbe alcuna transizione).

1.3 Proprietà meccaniche

Forze esterne agenti sui polimeri sono causa di deformazioni mediante processi in parte elastici e in parte viscosi. Le trasformazioni possono essere di natura reversibile sia dal punto di vista meccanico che termodinamico, come le variazioni di lunghezza e degli angoli di legami, o irreversibili termodinamicamente, come lo svolgimento dei gomitoli statistici, o ancora irreversibili sia meccanicamente che termodinamicamente, ove siano dovute allo scorrimento relativo delle catene.

1.3.1 Comportamento viscoelastico

Un materiale polimerico sottoposto a uno sforzo di trazione, dopo una deformazione istantanea iniziale, continua ad allungarsi nel tempo (fig. 1.20). Questo fenomeno si chiama *creep* o *scorrimento viscoso*. Lo scorrimento viscoso è causato dal riassetto delle macromolecole che costituiscono il materiale, indotto dall'applicazione del carico. Nel materiale si genera così una forza di reazione alla sollecitazione esterna, crescente nel tempo. La deformazione viscosa procede sempre più lentamente, fino a cessare quando la reazione interna eguaglia la forza esterna.

Se lo sforzo viene rimosso, le molecole tendono a tornare lentamente all'assetto iniziale e la deformazione viscosa, nel tempo, viene recuperata. I solidi polimerici sono quindi viscosi, perché “scorrono”, ma sono anche elastici, perché recuperano totalmente la deformazione. Questa proprietà si chiama *viscoelasticità*.

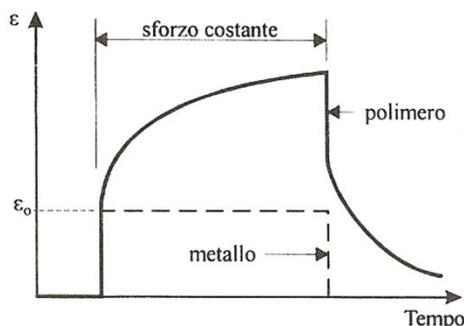


Fig 1.20 – Comportamento di un materiale polimerico (e per confronto di un materiale metallico) in seguito all'applicazione di uno sforzo costante.

Un secondo modo in cui si manifesta il comportamento viscoelastico dei polimeri è il *rilassamento*. Se, applicando una certa forza esterna, si impone una deformazione a un provino di materiale plastico, si osserva che la forza necessaria per mantenere la deformazione (e quindi la forza opposta dal materiale) diminuisce nel tempo (fig. 1.21)

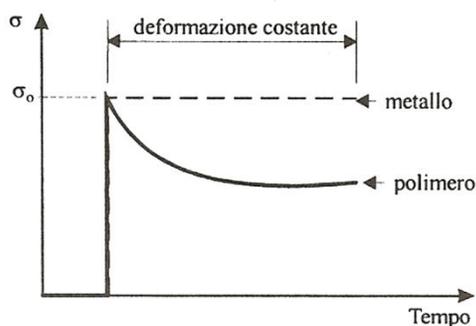


Fig. 1.21 – Comportamento di un materiale polimerico (e per confronto di un materiale metallico) in seguito all'applicazione di una deformazione costante.

Per studiare il comportamento dei materiali viscoelastici si ricorre a modelli meccanici costituiti da un insieme di molle e di pistoni disposti in serie e in parallelo gli uni con gli altri.

Le *molle* rappresentano il comportamento elastico puro proprio dei solidi hookiani, in cui l'intera deformazione si produce istantaneamente all'atto dell'applicazione del carico, non cresce nel tempo se il materiale resta caricato, e si annulla completamente ed istantaneamente togliendo il carico applicato. Il comportamento viscoso (newtoniano) di un materiale è rappresentato da un *ammortizzatore*, cioè da un pistone a scarsa tenuta (sì da consentire il

passaggio dell'olio al di sopra e al di sotto di esso allorché si muove) che sotto sforzo scorre in un cilindro in modo irreversibile.

In questo caso la deformazione aumenta linearmente col tempo di applicazione del carico, ma non è reversibile togliendo la sollecitazione applicata: si ha perciò una deformazione permanente, la cui entità è inversamente proporzionale alla viscosità del materiale (dell'olio, nell'analogia meccanica) la quale è a sua volta fortemente dipendente dalla temperatura. La maggior parte dei materiali si comporta idealmente solo in poche circostanze: più spesso essi presentano un comportamento che è una combinazione dei casi estremi ideali. I modelli di Maxwell e Voigt forniscono un primo esempio di tali possibili combinazioni.

1) Modello di Maxwell

Il modello di Maxwell è formato da un elemento elastico e da un elemento viscoso connessi in serie (fig. 1.22). Applicando una forza F costante, questa determina uno sforzo di taglio τ_0 , al quale sono soggetti sia l'elemento elastico che quello viscoso. Si ha, cioè:

$$\tau_0 = \tau_e = \tau_v$$

La deformazione totale è invece la somma della deformazione elastica e della deformazione viscosa:

$$\gamma_{\text{tot}} = \gamma_e + \gamma_v$$

In un diagramma deformazione – tempo (per sforzo applicato costante) si ha una deformazione elastica istantanea, seguita da una deformazione crescente linearmente nel tempo: togliendo ad un certo istante il carico si recupera istantaneamente ed integralmente solo la deformazione elastica, mentre quella viscosa non è recuperabile (fig. 1.22).

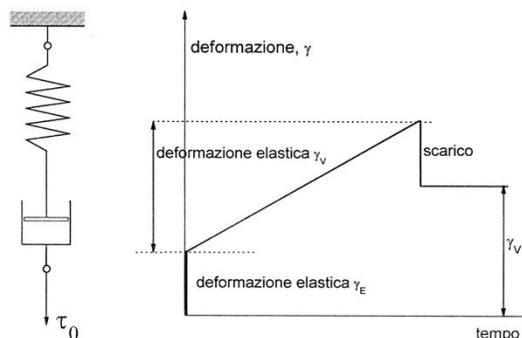


Fig. 1.22 – Modello di Maxwell: modello meccanico (a sinistra); variazione della deformazione con il tempo per un materiale che soddisfa al modello di Maxwell (a destra).

2) Modello di Voigt

Questo modello rappresenta il comportamento di un materiale viscoelastico, tale cioè che la sua risposta ad una sollecitazione applicata è di tipo elastico, e quindi totalmente recuperabile, ma ritardata: la deformazione non si produce cioè istantaneamente, ma progressivamente nel tempo. La risposta elastica del materiale si manifesta infatti con un ritardo dovuto all'attrito viscoso presente nel materiale stesso: è cioè viscoelastica.

Il modello consiste (fig. 1.23) di una molla e un pistone collegati in parallelo: sotto l'applicazione di un carico la risposta elastica della molla è ritardata dall'elemento viscoso (il fluido nel cilindro).

Se, dopo un certo tempo, viene tolta la sollecitazione, la deformazione raggiunta in quel momento è totalmente recuperabile, però in un tempo infinito. (In questo caso il ricupero della deformazione viscosa è possibile, in quanto essa coincide con quella elastica che è sempre totalmente recuperabile). In pratica si considera il valore del tempo di ritardo: se questo è piccolo, il ricupero ha luogo in tempi finiti.

Il modello di Voigt (fig. 1.23) illustra essenzialmente il comportamento viscoelastico di solidi amorfi, quali ad esempio i polimeri termoplastici in determinati campi di temperatura.

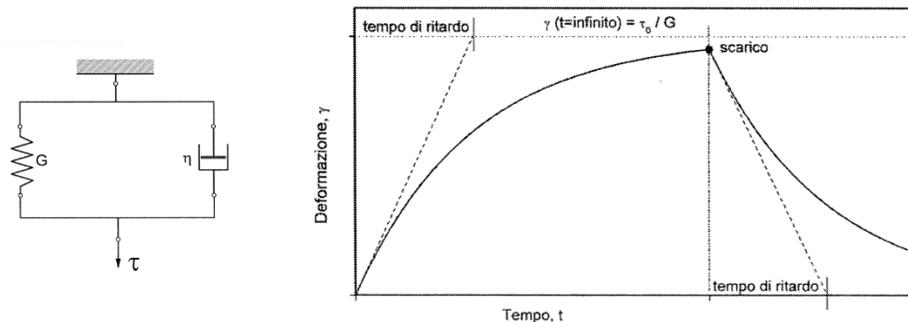


Fig. 1.23 – Modello di Voigt e defromazione elastica ritardata.

3) Modello a quattro elementi

Il modello più completo per lo studio dei materiali amorfi, ed in particolare dei polimeri, è quello che si ottiene mettendo in serie il modello di Maxwell e quello di Voigt, realizzando così un insieme di quattro elementi, soggetti ad uno sforzo costante τ_0 (fig. 1.24).

In questo caso la deformazione totale è data dalla somma di una deformazione elastica ritardata (viscoelastica) e di una deformazione viscosa:

$$\gamma_{\text{tot}} = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3$$

Togliendo il carico si recupera istantaneamente la deformazione elastica e – nel tempo – quella elastica ritardata. Quella viscosa non è recuperabile.

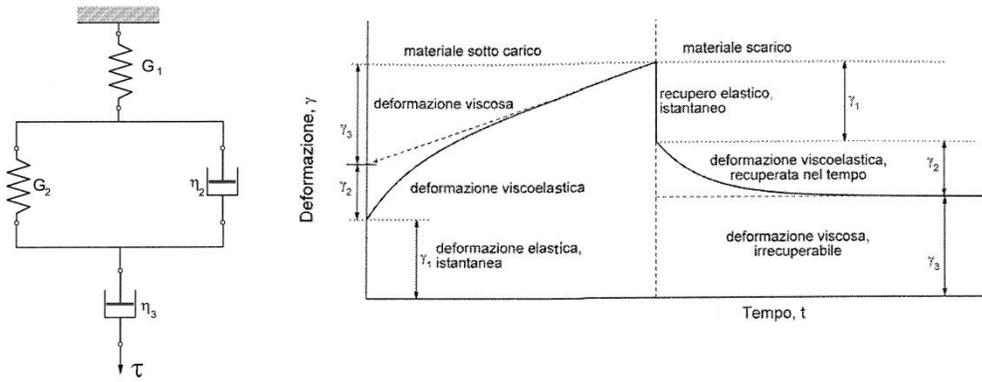


Fig. 1.24 – Modello a quattro elementi. Deformazione complessiva (elastica, viscoelastica e viscosa) in un modello a quattro elementi.

1.3.2 Comportamento a trazione

In figura 1.25 sono riportate le tipiche curve di trazione per materiali polimerici a comportamento fragile o duttile (per confronto è riportata anche la curva di un elastomero). Nel caso di un materiale fragile si osserva il solo tratto lineare (o pressoché lineare), seguito dalla rottura. Nei materiali a comportamento duttile, la curva è caratterizzata da tre diverse zone: un tratto elastico, corrispondente a piccole deformazioni, nel quale la deformazione può essere recuperata in seguito alla rimozione del carico (almeno in prima approssimazione); una zona in cui il materiale subisce rilevanti deformazioni plastiche (snervamento); una zona di rottura finale. In fig. 1.25 σ_S e σ_R rappresentano rispettivamente il carico unitario di snervamento e di rottura.

A causa del comportamento viscoelastico, i risultati delle prove risentono della velocità di deformazione. Tipicamente, a elevate velocità di deformazione il materiale ha un comportamento prevalentemente elastico e fragile; velocità di deformazioni basse, non è in pratica presente il tratto elastico (prevalgono le deformazioni di tipo viscoso); e, infine, a velocità intermedie il materiale evidenzia un comportamento duttile.

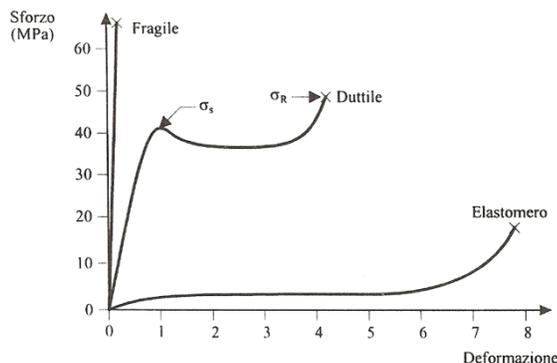


Fig. 1.25 – Rappresentazione schematica della curva sforzo-deformazione per materiali polimerici fragili o duttili e per un elastomero a temperatura ambiente.

In fig 1.26 è mostrato l'effetto della temperatura sulla curva di trazione. In generale, al diminuire della temperatura il materiale mostra un comportamento via via meno duttile, fino a divenire fragile. Una riduzione di temperatura ha quindi conseguenze molto simili a un aumento della velocità di deformazione.

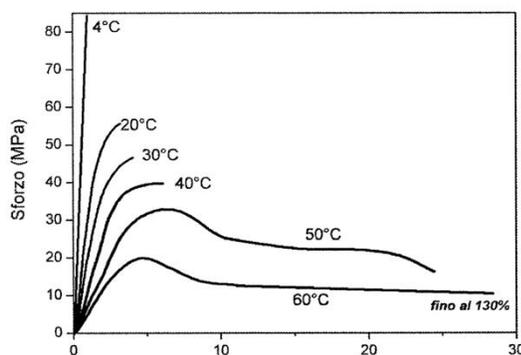


Fig. 1.26 – Influenza delle temperatura sull'andamento della curva sforzo-deformazione del polimetilmetacrilato.

Comportamento a piccole deformazioni

Il modulo elastico dei materiali polimerici può essere valutato attraverso la curva di trazione come pendenza in corrispondenza all'origine degli assi oppure come modulo secante (cioè come pendenza di una retta secante la curva in due punti a deformazione prestabilita). Il suo valore dipende dalla velocità con cui viene effettuata la prova: il materiale tende ad essere più rigido all'aumentare della velocità di deformazione.

Un altro fattore di notevole importanza è la temperatura. Cominciamo a considerare un materiale amorfo, caratterizzato da una temperatura di transizione vetrosa (T_g). In fig. 1.27 è

schematicamente mostrato l'andamento del modulo elastico in funzione della temperatura. In generale si osserva che nello stato vetroso il materiale ha un modulo elastico dell'ordine dei GPa, mentre allo stato gommoso si riduce a un valore dell'ordine dei MPa (diminuisce di circa 1000 volte). Al crescere della temperatura al di sopra della T_g , il modulo diminuisce progressivamente finché il polimero fluisce. La fig. 1.28 riporta l'esempio del polistirene.

In fig. 1.27b è mostrato l'andamento del modulo elastico di un materiale semicristallino. Per temperature superiori alla temperatura di transazione vetrosa ($T > T_g$) si osserva una prima diminuzione del modulo in seguito alla transizione vetro-gomma della parte amorfa; tuttavia il materiale è ancora parzialmente rigido per la presenza della frazione cristallina.

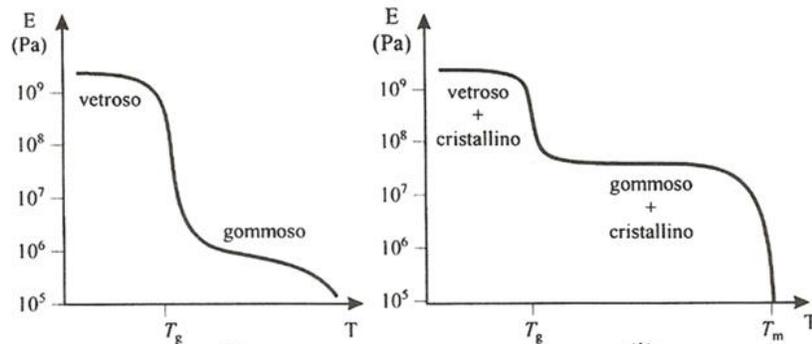


Fig 1.27 – Andamento schematico del modulo elastico di un materiale polimerico amorfo (a) o semicristallino (b) in funzione della temperatura.

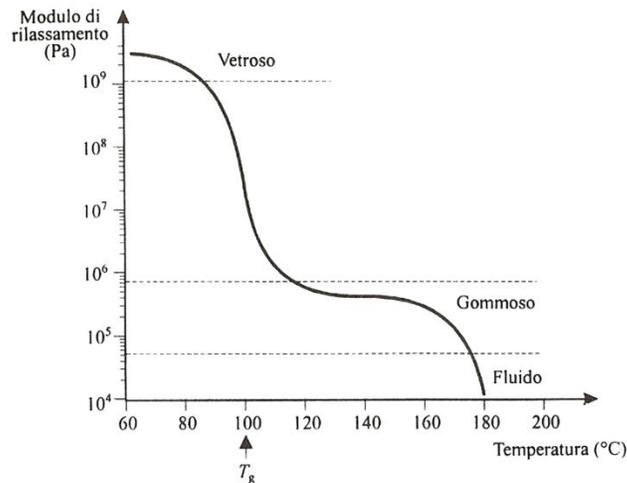


Fig. 1.28 – Andamento del modulo di rilassamento ($E(t) = \sigma(t)/\epsilon$) in funzione della temperatura per il polistirene amorfo.

Superata la temperatura di fusione della parte cristallina (T_m) il polimero fluisce. L'effettivo comportamento del materiale per temperature comprese tra T_g e T_m dipende dalla cristallinità, al cui aumentare aumenta il modulo. La fig. 1.29 confronta il comportamento di un materiale amorfo (polivinilcloruro) con quello di un materiale molto cristallino (nylon 6).

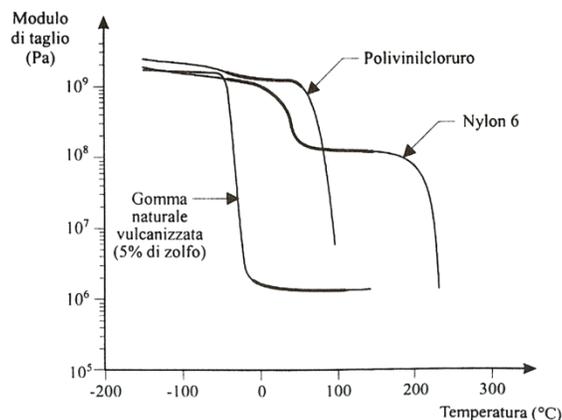


Fig. 1.29 – Andamento del modulo di taglio in funzione della temperatura per tre materiali polimerici: gomma vulcanizzata (reticolata), polivinilcloruro (essenzialmente amorfo e non reticolato) e nylon 6 (semicristallino). Il tratto grosso indica le temperature a cui questi polimeri sono in genere impiegati.

Comportamento a grandi deformazioni

Lo snervamento e la rottura dei materiali polimerici possono prodursi in modi diversi, a seconda che il materiale abbia un comportamento duttile o un comportamento fragile.

Comportamento duttile. Un materiale duttile, per sollecitazioni superiori al carico di snervamento (σ_s , fig. 1.25), subisce una elevata deformazione in corrispondenza ad una particolare sezione; per analogia con i materiali metallici si parla di *strizione* (fig. 1.30). In questa zona le macromolecole tendono ad allinearsi nella direzione di sollecitazione (fig. 1.31), aumentando localmente la resistenza del materiale. Di conseguenza, a differenza dei materiali metallici, la zona che subisce strizione si allunga progressivamente e si può estendere a tutto il tratto utile, come mostrato in fig. 1.31.

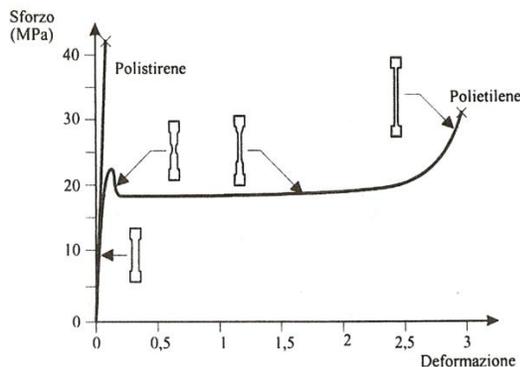


Fig. 1.30 – Diagrammi sforzo/deformazione a trazione per il polistirene e il polietilene a temperatura ambiente. Nel caso del polietilene è mostrata la forma del provino durante la prova.

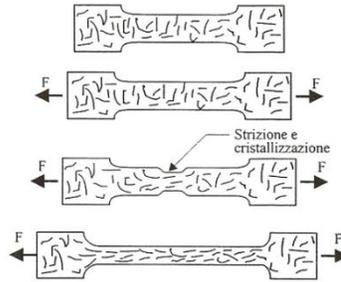


Fig. 1.31 – Strizione in un materiale polimerico durante una prova di trazione, con allineamento locale delle macromolecole.

L'eventuale cristallinità del polimero svolge un ruolo estremamente importante sull'entità della deformazione a rottura. Nella fase iniziale della deformazione la parte cristallina del polimero rimane inalterata, mentre le zone amorphe iniziano ad orientarsi nella direzione di stiro.

Solo quando gran parte delle macromolecole della parte amorfa sono orientate, anche gli sferuliti cominciano ad orientarsi. In condizione di stiro si può avere anche la ricristallizzazione del polimero che si orienta nella direzione di trazione. Questo provoca l'aumento dello sforzo che si osserva nella curva sforzo-deformazione in alcuni polimeri prima che si raggiungano le condizioni di rottura (come il polietilene in fig. 1.30).

Comportamento fragile. In alcuni casi nel materiale soggetto a trazione si formano dei microvuoti della dimensione di qualche μm (*craze*, fig. 1.32). All'interno dei quali sono ancora presenti catene molecolari, che vengono orientate nella direzione di sollecitazione. La formazione di questi microvuoti rende fragile il comportamento del materiale. E' il caso ad esempio del polistirene riportato in fig. 1.30. I crazes sono dei precursori della frattura: aumentando lo sforzo applicato, all'interno del craze nuclea un cricca che si propaga progressivamente entro il materiale ma, essendo ostacolata dalla struttura del craze presente al suo apice, per la sua propagazione richiede un'energia molto superiore a quanto ci si aspetterebbe se il processo di frattura implicasse solo la rottura dei legami covalenti. E' proprio grazie alla formazione di crazes che polimeri vetrosi quali il plexiglas hanno una tenacità ed una resistenza all'urto (resilienza) molto superiori a quanto prevedibile a priori.

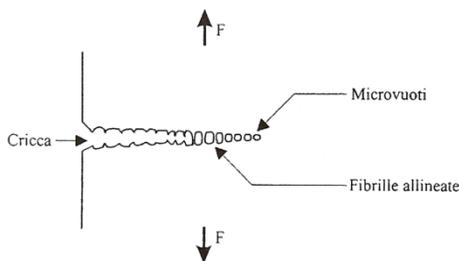


Fig. 1.32 – Illustrazione schematica della struttura di un craze.

1.4 Particolari tipologie di polimeri

1.4.1 Biopolimeri

I biopolimeri o le bioplastiche stanno acquisendo ora una certa importanza di mercato come possibili sostituti delle materie plastiche tradizionali, soprattutto per motivi ambientali, grazie alla possibilità dei manufatti con essi realizzati di sottostare a fine vita a una degradazione, naturale o batterica, che dà luogo a prodotti innocui o addirittura utili per l'ambiente. È un vantaggio non trascurabile, dal momento che uno dei maggiori problemi delle materie plastiche tradizionali deriva dal fatto che i prodotti finali sono indistruttibili per via naturale e comunque difficilmente smaltibili. Ma in un futuro non lontano le bioplastiche potrebbero offrire anche vantaggi economici, a causa del continuo aumento del prezzo del petrolio e quindi dei derivati impiegati per la produzione delle materie plastiche tradizionali (il 4% della produzione mondiale di petrolio diventa plastica). Di fatto, i biopolimeri costituiscono una classe di composti estremamente interessante sia per la grande varietà dei prodotti sia per la possibilità di modificare le loro proprietà chimico-fisiche, e quindi di rispondere a molteplici esigenze applicative.

Con il termine biopolimeri e/o bioplastiche si designano solitamente 2 classi di materiali e quindi di prodotti finali diversi per comportamento: una è quella di materiali biodegradabili e compostabili (contraddistinta pertanto da una particolare funzionalità), l'altra è quella delle plastiche derivate da materiali rinnovabili o RRM (contraddistinta quindi dal tipo di materiale di origine).

L'ASTM (American Society of Testing and Materials) definisce la *degradazione* quel "processo irreversibile, che porta ad un cambiamento della struttura del materiale, sottoforma di perdita di proprietà meccaniche, danneggiamento, frammentazione o depolimerizzazione.

La degradazione è influenzata dall'ambiente e può presentare una velocità costante o variabile nel tempo". La *biodegradazione* è definita come "la capacità di subire decomposizione generando anidride carbonica, metano, acqua, composti inorganici o biomassa, in cui il meccanismo predominante è l'azione enzimatica dei micro-organismi". I *polimeri biodegradabili* sono materie plastiche degradabili per effetto di micro-organismi naturali, come batteri, funghi o alghe. Una particolare forma di biodegradazione è la *compostabilità*. Questa può essere infatti definita una forma completa di biodegradazione da cui scaturisce una sostanza denominata "compost". Rappresenta, appunto, un processo accelerato di deterioramento biologico ottenuto in appositi impianti detti di "compostaggio". In tali impianti il fenomeno è controllato ed ottimizzato allo scopo di raggiungere alte velocità di conversione e controllo della qualità del compost finale, da impiegare poi come fertilizzante nel settore agricolo. I *polimeri compostabili* sono materie plastiche che si degradano durante il compostaggio, liberando anidride carbonica, acqua, composti inorganici e biomassa ad una velocità di degradazione compatibile con quella di altri materiali compostabili.

Le *plastiche derivate da risorse rinnovabili* sono esclusivamente quelle che derivano da biomassa, ovvero sostanze di origine vegetale e animale. Ne consegue che questa ultima classe di materiali non deve necessariamente essere compostabile o biodegradabile, mentre i materiali compostabili e biodegradabili non devono necessariamente derivare da risorse rinnovabili.

È tuttavia un dato assodato che in entrambe le classi viene utilizzata un'alta percentuale di materia prima rinnovabile dal 45 al 100% della composizione della bioplastica.

In generale ci sono diverse tipologie di materie plastiche:

- plastiche che rispettano entrambi i requisiti, (cioè sono sia biodegradabili che rinnovabili, (PLA, acido polilattico ricavato dall'amido di mais));
- plastiche rinnovabili, ma non biodegradabili (PE, polietilene da bioetanolo che deriva dalla canna da zucchero);
- plastiche biodegradabili ottenute da fonti rinnovabili (PCL, policaprolattone);
- plastiche ottenute parzialmente da fonte rinnovabile.

Esistono oggi quattro principali vie di produzione di biopolimeri da fonte rinnovabile:

- utilizzo di polimeri naturali, tali quali o modificati (per esempio, polimeri da amido o cellulosa);

- polimerizzazione di biomonomeri ottenuti per fermentazione (per esempio i PLA, polimeri dell'acido lattico);
- polimerizzazione di biomonomeri ottenuti da microorganismi o in culture agricole di prodotti geneticamente modificati (per esempio i PHA, poliidrossialcanoati);
- polimerizzazione di biomonomeri e monomeri fossili.

Tra questi metodi di produzione il primo è quello oggi più sfruttato, il secondo sembra quello destinato ad acquisire maggior importanza nei prossimi anni, mentre il terzo è ancora lontano da una produzione di massa.

Pur tenendo conto che la ricerca nel campo delle bioplastiche in questi ultimi anni sta portando a una notevole diversificazione dei biopolimeri e delle materie prime da cui derivano, possiamo distinguere principalmente questi materiali di base: alcuni tipi di poliestere e poliestere ammidi (ad esempio il PEBA, ammido blocco polietere), polivinilalcol (PVA), 1,3-propandiolo derivato da zucchero del mais, polisaccaridi come l'amido e derivati dello zucchero, polidrossialcanoati (PHA), acido polilattico (PLA), acetato di cellulosa.

Tra i materiali di derivazione più recenti c'è invece il fruttosio – uno zucchero presente in frutti, sciroppi di mais e miele – sotto forma di idrossimetilfurfurale (HMF). Tra i materiali di partenza di queste sostanze ritroviamo dunque i cereali (principalmente mais e frumento), gli ortaggi (barbabietola, pomodoro, patata), le pomacee (mele in particolare) e recentemente anche la canna da zucchero, oltre ad alghe e crostacei.

Le bioplastiche derivate da questi materiali naturali possono in alcuni casi essere anche combinate tra loro, formando compound e blend o prodotti semifiniti come i film multistrato, o ancora, possono essere accoppiate con la carta.

Queste sostanze permettono di formulare i più svariati polimeri e copolimeri, con ruolo di materia plastica finale, prodotto intermedio o additivo.

L'amido utilizzato per la produzione delle maggiori quantità di biopolimeri proviene da mais alimentare ma, con rese leggermente inferiori rispetto al mais (9,1t/ha), potrebbe anche essere derivato da patata (8,2), frumento terreno (5,5), orzo (5,3), riso (5,1 t/ha) o sorgo (4,8 t/ha) come riportato in figura 1.33.

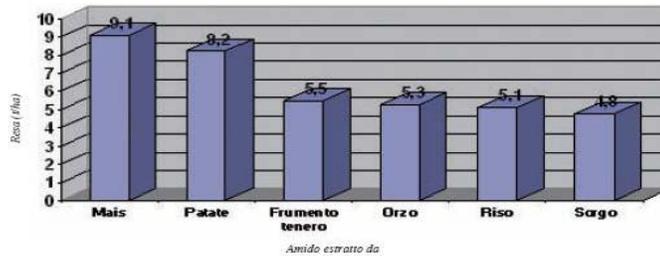


Fig. 1.33 - Rese (t/ha) di amido estratto da diverse colture.

I polimeri da amido costituiscono oggi il 75 – 80% del totale dei biopolimeri prodotti. Le loro proprietà chimiche e fisiche sono assai diverse in funzione sia del modo di ottenimento dei prodotti di partenza sia della natura e della quantità degli svariati possibili sostituenti chimici inseribili nella catena. Per esempio, i biopolimeri possono essere classificati in funzione dell'amido di partenza (parzialmente fermentato, modificato per sostituzione di gruppi OH con gruppi eteri o esteri), o per il blend con altri polimeri o additivi (poliesteri, plastificanti...) che possano far assumere al prodotto finale caratteristiche meccaniche molto diverse: per esempio passando da un materiale plastico flessibile (come il polietilene, PE) a rigido (come il polistirene, PS).

Le principali proprietà dei polimeri da amido sono la bassa barriera al vapore, la buona barriera a O₂ e CO₂, la scarsa resistenza ai solventi e sono sensibili al contatto con acqua.

Attualmente, circa il 75% dei polimeri da amido viene utilizzato nel packaging, generico e alimentare, e il restante 25% in agricoltura.

Altri esempi di biopolimeri sono le poliammidi di derivazione naturale, tra queste il PA11 (il cui monomero è l'acido 11-amminoundecanoico). E' un tecnopolimero ottenuto dall'acido ricinoleico, contenuto nell'olio di ricino che è una materia prima rinnovabile. Non rilascia nessun componente organico e la sua composizione non prevede la presenza di pigmenti ad alta componente metallica, né di agenti vulcanizzanti.

Il PA11 trova innumerevoli applicazioni grazie alle sue proprietà meccaniche, chimiche e fisiche (riportate nel cap. 4) e sono proprio queste la principale motivazione che ha determinato l'utilizzo del PA11 per la produzione di tubi gas ed off - shore, utilizzati nel settore estrattivo di petrolio ed affini.

Un altro esempio di biopolimero è il polietilene di derivazione naturale (PE), prodotto dal bioetanolo, che deriva dalla canna da zucchero. Il PE può anche derivare dalla barbabietola da zucchero, dal mais o da altri tipi di grano e, come il polietilene di origine petrolchimica, non è

biodegradabile. E' usato per il packaging di cibi, per prodotti cosmetici, per giocattoli e per parti automobilistiche. Il polietilene è prodotto a partire dal polietere da cui si possono ricavare altri tipi di materiali, tra questi il PEBA (polietere blocco ammido) prodotto dal gruppo francese Arkema sotto il nome commerciale Pebax[®].

Altro importante biopolimero è il PLA. Punto di partenza dei polimeri dell'acido lattico (PLA) è il mais, da cui si ottiene il glucosio, convertito successivamente in acido lattico e quindi sottoposto a polimerizzazione. E' un polimero trasparente dotato di versatilità applicativa con prestazioni paragonabili a quelle dei polimeri petrolchimici (PP, PS, ecc.) ed è compostabile, ossia biodegradabile in condizioni di compostaggio:

- temperatura di 50÷60 °C;
- in presenza di elevata umidità e di microorganismi;
- in un tempo di 45÷90 giorni.

A temperatura ambiente e al di fuori delle condizioni di compostaggio, il PLA è chimicamente e fisicamente resistente alla degradazione, come le materie plastiche tradizionali (PE, PP, PS, PET, ecc.). E' resistente agli UV, ha un'ottima barriera a odori e aromi e una barriera moderata a O₂, CO₂ e acqua. Ha un'eccellente comportamento alla torsione ed alla piega permanente ed è utilizzabile a contatto con cibi. I punti critici del PLA sono la scarsa resistenza termica che rende difficile il suo impiego per uso con bevande calde, microonde, e per lo stiro (ironing). Altro punto critico è la fragilità che crea problemi non solo nell'uso, ma anche nella filmatura e termoformatura. Per migliorare la resistenza all'urto del PLA sono stati sviluppati degli agenti antiurtizzanti, compatibili con il PLA stesso e un produttore di questa gamma di additivi è l'Arkema.

Questi biopolimeri sono particolarmente interessanti per impieghi nel settore biomedicale, per esempio per trattamenti estetici, in quanto dotati di bioassorbibilità da parte di un sistema biologico.

I biopolimeri rappresentano un'area con grande possibilità di sviluppo perché uniscono elevate potenzialità tecniche ed eco sostenibilità sia dal punto di vista delle materie prime che del loro recupero a fine vita.

Da un'ulteriore lavorazione dei biopolimeri si possono ottenere dei particolari prodotti definiti come **biomateriali**, i quali sono concepiti per interfacciarsi con i sistemi biologici per valutare, dare supporto o sostituire un qualsiasi tessuto, organo o funzione del corpo.

Un importante aspetto che caratterizza lo studio dei biomateriali è quello di garantire che i prodotti commerciali siano compatibili con le funzioni e le prestazioni attese dal punto di vista biologico, meccanico e chimico. Debbono pertanto essere definiti precisi standard di minimo che tengano conto della resistenza alla fatica del materiale, della tossicità propria e degli eventuali prodotti di degradazione in ambiente biologico. Tuttavia, il requisito fondamentale ed imprescindibile che condiziona le reali possibilità di utilizzo pratico di un biomateriale, è quello relativo alla *biocompatibilità*, ossia al fatto che il biomateriale non deve provocare reazioni dannose nel sistema vivente con cui entra in contatto. In termini più precisi la biocompatibilità è definita come la *capacità di un materiale di determinare, da parte di un sistema vivente, una favorevole reazione alla sua presenza in una specifica applicazione*. L'interazione dei biomateriali con l'organismo è un processo biunivoco: ogni materiale impiantato provoca una reazione da parte dell'organismo e, allo stesso tempo, subisce un attacco da parte dell'organismo. In base agli effetti prodotti dall'ambiente biologico sul materiale impiantato, un biomateriale può essere definito *biostabile* oppure *biodegradabile*. Un materiale è biostabile quando è in grado di resistere all'azione di modifica da parte dell'ambiente biologico con il quale è in stretto contatto, che può determinare il grado di biostabilità. Al contrario, un biomateriale è definito biodegradabile quando subisce una progressiva demolizione o trasformazione chimica in conseguenza di specifiche azioni da parte dell'organismo.

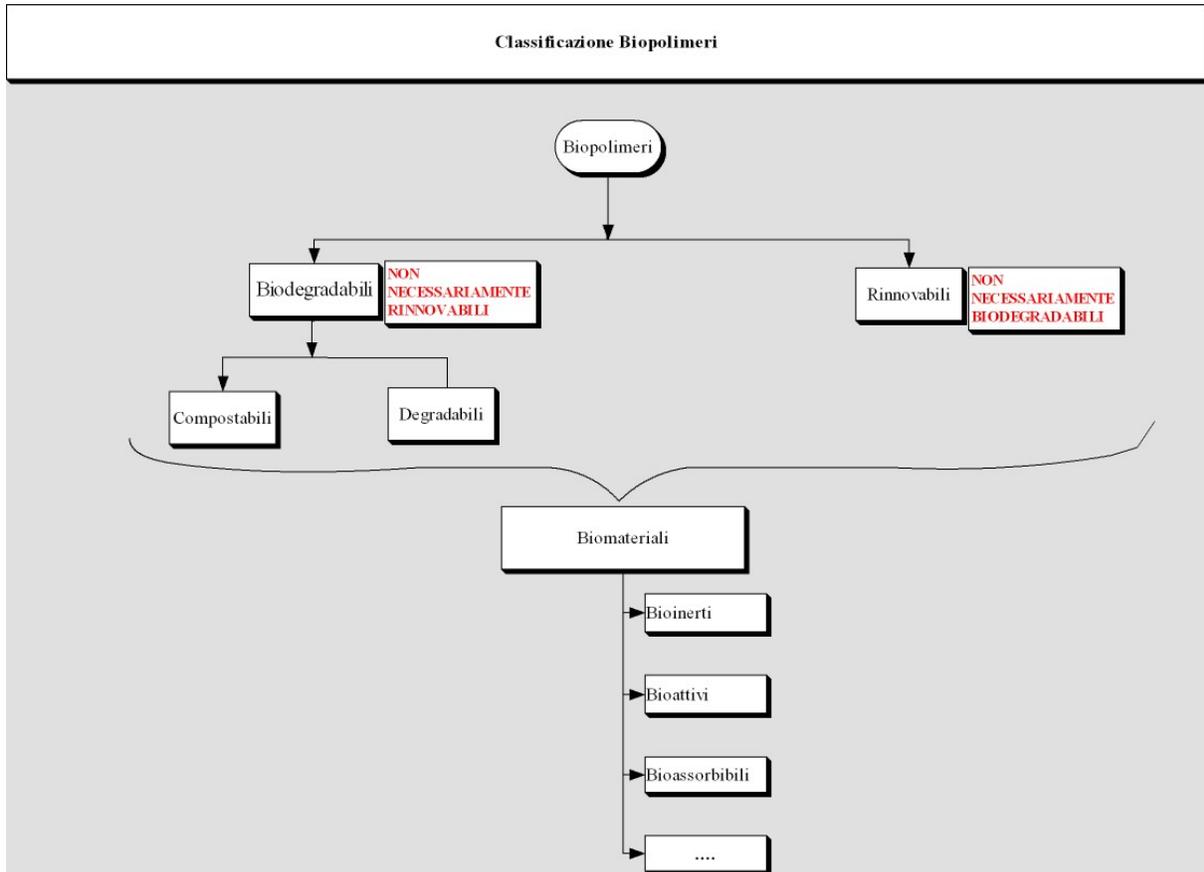
In base all'interazione tra materiale e organismo, è possibile distinguere i biomateriali in *biotossici*, *bioinerti*, *bioattivi*, e *biorisorbibili*. Nel caso di *materiali bioinerti*, l'impianto non conduce né a un legame del materiale col tessuto, né a fenomeni di incompatibilità. I *materiali biotossici* sono materiali che provocano una reazione indesiderata da parte del tessuto biologico, in conseguenza a processi di tipo chimico e/o galvanico. Nel caso invece dei *materiali bioattivi*, il loro impianto induce nell'organismo una specifica attività biologica; essi permettono la formazione di legami ed interazioni dirette con il tessuto biologico, al quale è consentita la libera crescita sulla superficie del biomateriale. Un materiale bioattivo non deve essere necessariamente biodegradabile. Infine, i *materiali biorisorbibili* sono quei materiali che all'interno del sistema biologico subiscono una progressiva degradazione, senza che

questa induca reazioni indesiderate o effetti tossici. La degradazione è provocata da fenomeni quali la fagocitosi cellulare, la dissoluzione fisica dovuta ai liquidi biologici e la degradazione enzimatica. Ovviamente un materiale biorassorbibile è anche biodegradabile, mentre alcuni materiali biorassorbibili sono anche bioattivi.

I biomateriali servono per costruire impianti e dispositivi biomedici che permettono la sostituzione di tessuti ed organi umani compromessi da malattie, da traumi e/o dall'invecchiamento. Alcuni esempi sono costituiti da dispositivi ortopedici, impianti cardiaci, impianti per tessuti molli, impianti dentali. I biomateriali vengono utilizzati, inoltre, per la fabbricazione di ferri ed attrezzature chirurgiche, per la costruzione di biomacchine e di dispositivi impiantabili per il rilascio controllato di farmaci.

I polimeri costituiscono circa il 45% dei biomateriali e risultano quindi i più usati. Essi possono a loro volta essere suddivisi in polimeri solidi, polimeri liquidi e polimeri miscibili con acqua. I polimeri solidi sono materiali gommosi, amorfi o semicristallini e con buona biocompatibilità. Tipiche applicazioni dei polimeri solidi si hanno in ortopedia, per protesi e innesti vascolari e cardiovascolari utilizzati nella sostituzione o riparazione di arterie o valvole cardiache danneggiate od ostruite, e per la costruzione di interi organi artificiali come pancreas, cuore e rene. I polimeri liquidi sono in forma di gel, di liquidi semi-solidi, o anche di sostanze del tutto liquide. Le maggiori applicazioni di questi polimeri sono basate sulla caratteristica degli idrogel di rigonfiarsi quando entrano in contatto con intorni idrofilici. I polimeri liquidi sono pertanto molto usati in oftalmologia, nella fabbricazione di lenti a contatto e per altre applicazioni oculistiche. Essi vengono anche usati come polimeri biodegradabili per il rilascio graduale e localizzato di farmaci. Inoltre in chirurgia plastica trovano impiego come semplici riempitivi inerti, assieme al silicone, per plastiche mammarie ed estetiche in generale. I polimeri miscibili con acqua possono trovare applicazione come diluenti e/o sostituenti del plasma sanguigno, allo scopo di regolare o ripristinare i parametri fisiologici del sangue.

Il seguente schema riassume quanto appena esposto.



Cap. 2 Normative che regolamentano le metodologie di test

2.1 Norme sui test attuabili

Gli Enti più noti tra quelli che si propongono di mettere d'accordo i diversi utilizzatori di metodi di misura sulle condizioni ed i procedimenti più validi e riproducibili sono:

I.S.O.	International Standard Organization
U.N.I.	Unificazione Italiana
D.I.N.	Deutsche Institut für Normung
B.S.I.	British Standard Institution
A.F.NOR	Association Française de Normalization
A.S.T.M.	American Standard for Testing Materials

L'International Standard Organization (ISO) opera a livello internazionale ed è costituita dai vari Enti nazionali che operano nel campo della formazione (specifiche dei prodotti e metodi di prova) di tutti i possibili materiali di uso tecnico (carta, petrolio, materie plastiche, materiali per siderurgia e per edilizia, etc.). Negli Enti nazionali operano tecnici della ricerca sia privata che pubblica, delle industrie produttrici, trasformatrici ed utilizzatrici.

In Italia l'Uniplast (federato dell' UNI) studia le norme per i plastici, i semilavorati ed i manufatti plastici, come foglie, lastre, contenitori, tubi e raccordi.

L'attività dei diversi Enti porta alla pubblicazione delle norme o di raccolte di norme; un elenco aggiornato delle norme UNI che interessano tutti coloro che operano nel campo dei polimeri è riportato in un opuscolo apposito. I titoli sono raggruppati per tipi di polimeri, per prodotti semilavorati e per metodi di misura (prove meccaniche, termiche, di invecchiamento, etc.).

Sono materia di formazione:

- la terminologia, perché l'uso errato di termini specializzati può portare ad interpretazione errata delle norme;
- la simbologia, perché non vi sia confusione nell'uso di sigle ed acronimi che indicano i polimeri (ad esempio il polivinilcloruro viene indicato con PVC e non con CPV o CVP);

- le unità di misura (o unità S.I.), raccomandando l'uso del Newton (N) invece del Kilogrammo-forza (Kgf), del Pascal (Pa) come unità di misura della pressione o dello sforzo, ed il suo multiplo MegaPascal (MPa) è pari ad $1 \text{ N/mm}^2 = 10 \text{ Kgf/cm}^2$, e così via;
- le modalità di preparazione dei campioni da sottoporre alle prove: si fissano con chiarezza e con la dovuta precisione le condizioni di stampaggio e di taglio delle provette di forma e misura prestabilite, stampaggio a compressione e ad iniezione, taglio con “fustella” e all'utensile.
- Il condizionamento: si precisa il tempo minimo che deve trascorrere dopo lo stampaggio e le condizioni ambientali di temperatura ed umidità in cui devono essere eseguite le prove, che normalmente sono di $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e di $50 \pm 5\%$ di umidità relativa.

Vengono anche chiaramente descritti i procedimenti di esecuzione delle prove, le caratteristiche più importanti da misurare, l'elaborazione dei risultati e le unità di misura dei valori da riportare, la precisione in termini assoluti o in percentuale ed eventualmente i più semplici calcoli statistici, come la media e la deviazione standard.

Esistono delle norme che valgono per tutti i test, tra queste la UNI EN ISO 291, le ASTM D 618 – 00 e D 5947 – 06.

2.1.1 Condizioni ambientali di test e preconditionamento dei provini

La UNI EN ISO 291(*Materie plastiche – Atmosfere normali di condizionamento e di prova*) stabilisce le specifiche relative al condizionamento e ai test per tutte le materie plastiche e per tutti i provini a condizioni atmosferiche costanti. Se un provino viene esposto ad una specifica condizione atmosferica o di temperatura, successivamente uno stato riproducibile di temperatura e/o un equilibrio di umidità viene raggiunto tra il provino e le condizioni atmosferiche o di temperatura.

Salvo diverse specifiche, si usi una delle condizioni date in tabella 2.1 come atmosfera standard.

Simboli per atmosfere standard	Temperatura dell'aria °C	Umidità relativa %	Commenti
23/50	23	50	Per paesi non tropicali
27/65	27	65	Per paesi tropicali

Tab. 2.1- Atmosfere standard.

I valori dati in tabella 2.1 sono usati ad altitudini con una pressione atmosferica compresa tra gli 86 KPa e i 106 KPa e con aria che circola ad una velocità $\leq 1\text{m/s}$.

La tabella 2.2 riporta le diverse classi di atmosfere standard corrispondenti alle varie tolleranze permesse per la temperatura e per l'umidità relativa.

Classi	Deviazioni di temperatura permesse °C	Deviazioni di umidità relativa permesse %	
		23/50	27/65
1	± 1	± 5	± 5
2	± 2	± 10	± 10

Tab. 2.2 - *Classi di atmosfere standard corrispondenti alle deviazioni permesse.*

Se l'umidità non ha nessuna influenza oppure un'influenza trascurabile sulle proprietà che devono essere esaminate, l'umidità relativa non deve essere controllata e i provini vengono sottoposti ad una temperatura di 23°C o 27°C. Se sia la temperatura che l'umidità non hanno alcuna influenza rilevante, non occorre controllarle. In questo caso la condizione atmosferica a cui i provini sono sottoposti prende il nome di "temperatura ambiente".

Il *periodo di condizionamento* varia a seconda del materiale. Salvo diversamente specificato, valgono queste regole:

- a. almeno 88h per le atmosfere 23/50 e 27/65;
- b. almeno 4h per temperature che vanno dai 18 °C ai 28 °C.

La lunghezza del tempo necessario per le materie plastiche per raggiungere un equilibrio di umidità, spesso è più lunga della lunghezza del tempo necessario per raggiungere un equilibrio di temperatura.

Se non viene specificato diversamente, i provini devono essere testati alla stessa atmosfera o alla stessa temperatura a cui sono stati condizionati. In ogni caso, la prova deve essere effettuata immediatamente dopo aver sottoposto i provini al condizionamento.

La normativa ASTM D 618 – 00 (*Condizionamento delle materie plastiche sottoposte a test*) definisce le procedure per il condizionamento delle materie plastiche e definisce le condizioni a cui devono essere testate. Infatti, per confrontare i vari materiali è necessario standardizzare le condizioni di umidità e di temperatura a cui sono sottoposti i provini prima e durante le prove.

Il condizionamento dei provini può essere fatto per lo scopo di portare il materiale ad un equilibrio, per ottenere semplicemente dei risultati che riguardano la storia del materiale o per sottoporre il materiale a condizioni anormali di temperatura e umidità e predire il suo comportamento al momento dell'uso. Le procedure per il condizionamento descritte in questa norma servono per ottenere risultati riproducibili e per assicurare un equilibrio sostanziale in condizioni normali di umidità e temperatura. Possono richiedere dai 20 ai 100 giorni o più a seconda dello spessore, del tipo di materiale e della sua storia.

Esistono diverse procedure per il condizionamento che deve esser fatto prima del test:

- A. condizione 40/23/50 per provini con spessore uguale o inferiore a 7 mm, 88/23/50 per provini con spessore superiore ai 7 mm – condizionare i provini con uno spessore minore o uguale a 7 mm in una atmosfera di laboratorio standard per almeno 48h immediatamente prima della prova. Lo stesso vale per i provini con uno spessore che supera i 7 mm, ma il tempo a cui devono essere sottoposti deve essere di almeno 88h. Fare in modo che l'aria circoli su tutti i lati dei provini mettendoli in contenitori adeguati e appendendoli con prese di metallo;
- B. condizione 40/50 – condizionare i provini per un tempo di 48h in un forno di ventilazione ad aria ad una temperatura di 50°C. Rimuovere i provini dal forno e raffreddare a temperatura ambiente in un essiccatore per almeno 5h i provini con spessore minore o uguale a 7mm e per almeno 15h i provini con uno spessore maggiore, immediatamente prima del test;
- C. condizione 96/35/90 – condizionare i provini per un periodo di 96h ad una atmosfera con il 90% di umidità relativa ad una temperatura di 35 °C.

La norma specifica anche le tolleranze da rispettare per questa procedura e sono le seguenti:

Tempo, h	±2
Temperatura, °C	±1
Umidità, %	±2

- D. condizione 24/23/acqua – condizionare i provini immergendoli in acqua distillata per 24h ± ½ h a 23 ± 1°C;

- E. condizione 48/50/acqua + 1/23/acqua – condizionare i provini immergendoli in acqua distillata per $48 \pm \frac{1}{2}$ h a 50 ± 1 °C, e raffreddarli in una quantità di acqua distillata sufficiente per ridurre e portare la temperatura a 23°C entro 1h;
- F. condizione _/23/96 (tempo quanto specificato nella norma a seconda del materiale) – condizionare i provini ad una atmosfera di $96 \pm 1\%$ di umidità relativa ad una temperatura di 23 ± 1 °C per un periodo di tempo che dipende dal materiale.

Successivamente si devono stabilire le condizioni per la prova.

Salvo diversamente specificato, vi sono diverse possibili condizioni di test:

- a. testare i materiali condizionati alla stessa atmosfera standard di laboratorio;
- b. testare i materiali condizionati secondo la procedura B in condizioni di temperatura ambiente. Iniziare il test il prima possibile, ma non permettere che passi più di $\frac{1}{2}$ h dalla rimozione dei provini dall'essiccatore all'inizio della prova;
- c. testare i materiali condizionati in accordo con le procedure C e F alla stessa atmosfera;
- d. asciugare con uno straccio i provini condizionati secondo le procedure D ed E e poi passarli immediatamente con uno straccio umido, e testarli a temperatura ambiente. I provini devono essere rimossi dall'acqua solo quando si è pronti per effettuare la prova. Iniziare e completare il test il prima possibile.

Quando i test devono essere effettuati ad altre temperature standard, si deve trasferire il materiale nelle condizioni di test entro $\frac{1}{2}$ h. E' preferibile farlo immediatamente dopo aver completato il pre-condizionamento. Tenere i provini alla temperatura di prova al massimo per 5h prima del test e in nessun caso per meno del tempo richiesto ad assicurare un equilibrio termico.

2.1.2 Test di trazione

Le prove di trazione trovano indicazioni procedurali nella ISO 527-1 (*Materie plastiche – Determinazione delle caratteristiche a trazione. Principi generali*), nella ISO 5893 (*Strumenti per prove in trazione, flessione e compressione - a velocità costante della traversa* -) e nella ASTM D 638 (*Metodi di prova standard per le proprietà a trazione delle materie plastiche*).

Nella prova di trazione la provetta viene allungata lungo il suo asse maggiore longitudinale a velocità costante finché non si rompe o finché il carico unitario (carico) o la deformazione

(allungamento) abbia raggiunto un valore predeterminato. Per tutto il tempo della prova vengono misurati il carico sostenuto dalla provetta e l'allungamento. Con prove di trazione si indaga il comportamento in trazione dei campioni e si determinano la resistenza a trazione, il modulo elastico a trazione e gli altri aspetti della relazione carico unitario di trazione/deformazione.

Apparecchiatura

L'apparecchiatura utilizzata conformemente alla ISO 5893 deve consentire una velocità di prova che va da 1 mm/min a 500 mm/min con tolleranze del $\pm 20\%$ per valori tra 1-10 mm/min e del $\pm 10\%$ per valori tra 20-500 mm/min. I morsetti sono tali da vincolare alla macchina la provetta prevenendo lo scivolamento della stessa e facendo sì che l'asse principale della provetta coincida con la direzione della forza passante per il centro di serraggio dei morsetti. E' presente un indicatore del carico con un meccanismo capace di segnalare il carico totale di trazione supportato dalla provetta sotto test e tale da avere un'accuratezza non minore dell'1% del valore reale. La variazione di lunghezza nel tratto utile del campione è misurata in ogni momento della prova mediante un estensimetro, tale da avere un'accuratezza non minore dell'1% o maggiore per il valore in questione, non deve esserci scivolamento tra estensimetro e provetta.

Provette

Se possibile le provette devono essere sagomate ad asse rettilineo dei tipi 1A e 1B come mostrato in figura 2.1. La provetta tipo 1A è raccomandata per provette ad uso multiplo stampate direttamente e quelle tipo 1B per le provette lavorate a macchina.

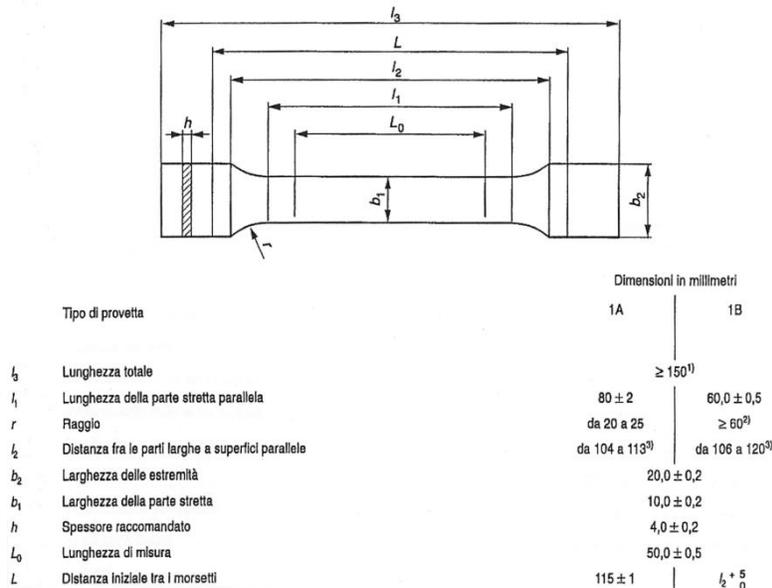


Fig. 2.1 - Provetta tipo 1A e 1B.

Se per un qualsiasi motivo non può essere utilizzata una provetta normalizzata tipo 1 (figura 2.1) possono essere utilizzate le provette tipo 1BA, 1BB (vedi figura 2.2), 5A o 5B (vedere figura 2.3) alla condizione che la velocità di prova sia regolata in base alla ISO 527 che fornisce il rateo di deformazione nominale per la provetta piccola più vicino a quello utilizzato per le provette con dimensioni normalizzate. Il rateo della deformazione nominale è il quoziente tra la velocità di prova e la distanza iniziale tra i morsetti.

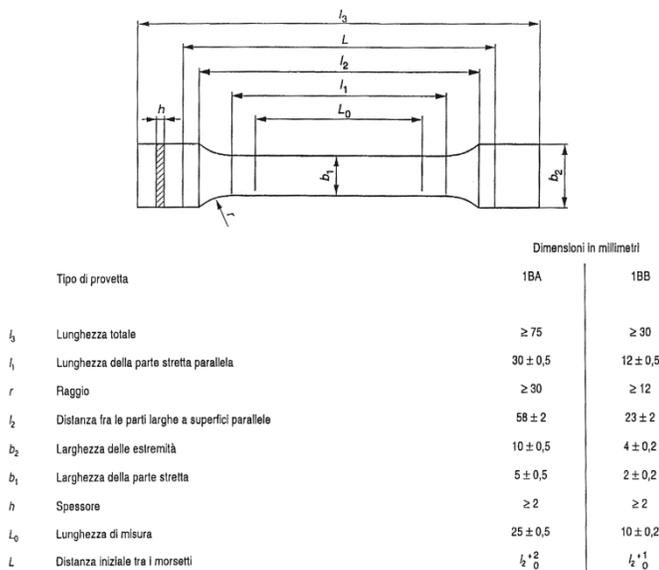


Fig. 2.2 - Provetta tipo 1BA e 1BB.

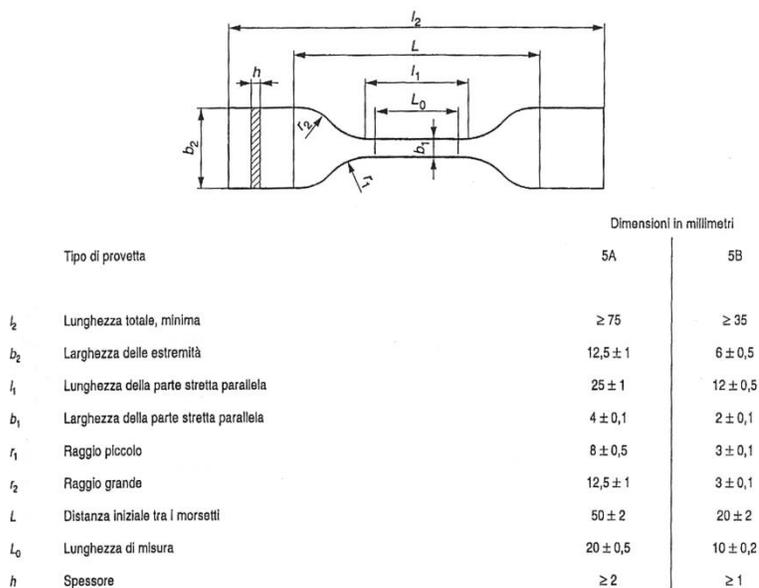


Fig. 2.3 - Provetta tipo 5A e 5B.

Le provette devono essere ottenute sia direttamente per stampaggio a compressione sia per stampaggio ad iniezione a partire dal materiale in questione in accordo con le ISO 293, ISO 294 e con la ISO 295, secondo il caso, o lavorate a macchina in accordo con la ISO 2818 da lastre stampate per compressione o per iniezione da composizioni.

Tutte le superfici delle provette devono essere esenti da difetti visibili, graffi ed altre imperfezioni. Tutte le sbavature esistenti sulle provette stampate devono essere tolte avendo cura di non danneggiare le superfici stampate.

Se durante la prova sono utilizzati estensimetri ottici, specialmente per lastre sottili e film, è necessario riportare dei segni di riferimento sulla provetta per definire la lunghezza di misurazione. Questi devono essere approssimativamente equidistanti dalla mezzaria e la distanza tra i segni deve essere misurata con accuratezza dell' 1% oppure maggiore.

I segni di riferimento non devono essere incisi, punzonati o impressi sulla provetta in modo tale da causare danno al materiale sottoposto a prova. Il mezzo di marcatura non deve avere effetto nocivo sul materiale sottoposto a prova e, nel caso di linee parallele, queste devono essere le più strette possibile.

Per quanto riguarda il numero di provette da utilizzare durante il test, la norma sancisce che:

- un minimo di 3 provette deve essere sottoposto a prova in ciascuna delle direzioni di prova richieste e per le proprietà considerate (modulo di elasticità, resistenza a trazione, ecc.). Il numero di misurazioni può essere maggiore di 3 se è richiesta una maggiore precisione per il valore medio;
- le provette sagomate ad asse rettilineo che non si rompono entro la zona a lati paralleli devono essere scartate ed ulteriori provette devono essere sottoposte a prova;
- dati riguardanti provette a lati paralleli per le quali si è prodotto uno scivolamento nei morsetti od una rottura entro 10 mm dai morsetti, o una rottura prematura dovuta al manifestarsi di un difetto, non devono essere inclusi nell'analisi. Prove di ripetizione devono essere effettuate con nuove provette;
- dati, anche se variabili, non devono essere esclusi dall'analisi per qualsiasi altra ragione poiché la variabilità di simili dati è funzione della natura variabile del materiale sottoposto a prova.

Condizionamento

La provetta deve essere condizionata come specificato nella norma dei materiali sottoposti a prova. In assenza di queste informazioni, la condizione più appropriata deve essere scelta dalla ISO 291.

Secondo la ASTM D – 638 per il condizionamento si devono condizionare i provini a 23 ± 2 °C e 50 ± 5 % di umidità relativa per almeno 40h prima del test in accordo con la procedura A della ASTM D – 618. Le stesse condizioni di Atmosfera Standard di Laboratorio devono essere mantenute in fase di prova e con le medesime tolleranze indicate in ASTM D – 638.

Procedimento

Effettuare la prova nella stessa atmosfera utilizzata per il condizionamento della provetta.

Misurare la larghezza b con accuratezza di 0,1 mm e lo spessore h con accuratezza di 0,02 mm al centro di ogni provetta ed entro 5 mm da ciascuna estremità della lunghezza di misurazione. Registrare il minimo ed il massimo dei valori per larghezza e spessore di ciascuna provetta ed accertarsi che essi siano entro le tolleranze indicate nella norma applicabile per il materiale dato.

Calcolare i valori medi per la larghezza e lo spessore di ciascuna provetta che devono essere usate per il calcolo.

Sistemare la provetta fra i morsetti in modo tale che il suo asse longitudinale coincida con la direzione di trazione della macchina di prova.

Stringere i morsetti in modo uniforme e fermamente per evitare ogni scivolamento delle provette.

La provetta non deve essere caricata in modo eccessivo prima della prova. Simili carichi possono essere generati durante il centraggio di una provetta ricavata da un film o possono essere causati da una pressione di serraggio in particolare con materiali meno rigidi.

Dopo aver equilibrato i precarichi, montare e regolare un estensimetro calibrato sulla lunghezza di misurazione della provetta od utilizzare degli estensimetri longitudinali. Misurare la distanza iniziale (lunghezza di misurazione se necessario). Per la misurazione del modulo di Poisson applicare due sistemi di misurazione degli allungamenti o delle deformazioni agenti contemporaneamente per la direzione longitudinale e quella normale.

Per misure ottiche di allungamento, porre i segni di riferimento sulla provetta.

Regolare la velocità di prova in accordo con la norma appropriata per il materiale sottoposto a prova.

Può essere necessario o preferibile adottare diverse velocità per determinare il modulo elastico o le proprietà carico unitario/deformazione fino al punto di snervamento e per la misurazione della resistenza a trazione e dell'allungamento massimo. Secondo la normativa ASTM D – 638 bisogna scegliere la velocità in base al tipo di provino e di materiale. Quando la velocità non è specificata si deve usare la velocità più bassa in base alla geometria del provino che presenta una rottura entro un intervallo di tempo che va da ½ min a 5 min del tempo della prova. Per ogni velocità di prova, devono essere usate provette separate.

Per la misurazione del modulo di elasticità la velocità di prova selezionata deve dare una velocità di deformazione la più vicina possibile all' 1% della lunghezza di misurazione al minuto.

Registrare la forza ed i corrispondenti valori di aumento della lunghezza di misurazione e della distanza tra i morsetti durante la prova. E' preferibile utilizzare un sistema automatico di registrazione che riproduce delle curve carico unitario/deformazione complete per questa operazione.

Determinare tutti i carichi unitari e le deformazioni necessarie a partire dalla curva carico unitario/deformazione oppure utilizzando altri mezzi adatti.

Risultati

Calcolo del carico unitario

Calcolare tutti i valori del carico unitario sulla base della sezione iniziale trasversale della provetta:

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

dove:

σ è il valore del carico unitario a trazione in questione, espresso in megapascal;

F è la forza in questione, misurata in newton;

A è l'area della sezione trasversale iniziale della provetta, espressa in millimetri quadrati.

Calcolo delle deformazioni

Calcolare i valori della deformazione sulla base della lunghezza di misurazione:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

$$\varepsilon (\%) = 100 \times \frac{\Delta L}{L_0}$$

dove:

ε è il valore di deformazione in questione, espresso come rapporto adimensionale o in percentuale;

L_0 è la lunghezza di misurazione sulla provetta espressa in millimetri;

ΔL è l'aumento della lunghezza della provetta tra i segni di misurazione, espresso in millimetri.

I valori della deformazione nominale a trazione devono essere calcolati sulla base della distanza iniziale tra i morsetti:

$$\varepsilon_t = \frac{\Delta L}{L}$$

$$\varepsilon_t (\%) = 100 \frac{\Delta L}{L}$$

dove:

ε_t è la deformazione nominale a trazione espressa come rapporto dimensionale o percentuale, %;

L è la distanza iniziale tra i morsetti, espressa in millimetri;

ΔL è l'aumento della distanza tra i morsetti, espressa in millimetri.

Calcolo del modulo

Calcolare il modulo di elasticità a trazione sulla base di due valori specificati di deformazione:

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

dove:

E_t è il modulo di elasticità a trazione, espresso in megapascal;

σ_1 è lo sforzo in megapascal misurato al valore di deformazione $\varepsilon_1 = 0,0005$;

σ_2 è lo sforzo in megapascal misurato al valore di deformazione $\varepsilon_2 = 0,0025$.

Coefficiente di Poisson

Se richiesto, calcolare il coefficiente di Poisson sulla base di due corrispondenti valori di deformazione perpendicolari l'uno all'altro:

$$\mu_n = \frac{\varepsilon_n}{\varepsilon}$$

dove:

- μ_n è il coefficiente di Poisson, espresso come un rapporto adimensionale con $n = b$ (larghezza) o h (spessore) indicante la direzione normale scelta;
- ε è la deformazione in direzione longitudinale;
- ε_n è la deformazione in direzione normale con $n = b$ (larghezza) o h (spessore).

2.1.3 DMA

Le prove DMA (Dynamic Mechanical Analysis) trovano riferimenti nella normativa ISO 6721-1 (*Determinazione delle proprietà dinamico-meccaniche. Principi generali.*), ASTM D 747-02 (*Metodi di prova standard per la determinazione del modulo di curvatura apparente mediante un Cantilever Beam*) e ASTM D 4065 (*Pratica standard per determinare le proprietà dinamico-meccaniche delle plastiche*), in cui viene specificato che questo tipo di prove sono intese a descrivere il metodo per determinare le proprietà dinamico-meccaniche di materie plastiche rigide nella regione lineare di comportamento viscoelastico. Questa procedura sperimentale deve essere considerata ad integrazione reciproca con le prove di trazione effettuate sui provini ottenuti mediante la procedura sopra indicata

considerando variazioni di velocità di deformazione e temperatura. I valori derivati da test di flessione saranno confrontabili con quelli derivati da test di trazione solo a certe velocità di deformazione dove la relazione tra tensione e deformazione è lineare e per provini che hanno una struttura omogenea.

In questo tipo di test un provino di geometria nota è soggetto ad una oscillazione meccanica, descritta dal tipo di vibrazione e dal tipo di deformazione.

Apparecchiatura

La funzione dell'apparato è quella di tenere un provino di plastica nella sua sezione trasversale cosicché il provino possa agire come elemento elastico e dissipativo in un sistema meccanicamente oscillante. Strumenti di questo tipo sono chiamati DMA (Dynamic Mechanical Analysis) o DMTA (Dynamic Thermo-Mechanical Analysis).

Essi di solito operano in uno dei sette modi oscillatori:

1. oscillazione torsionale con smorzamento libero;
2. oscillazione flessionale, risonante, con ampiezza costante forzata;
3. oscillazione di compressione, frequenza fissa, ampiezza costante forzata;
4. oscillazione flessionale, frequenza fissa, ampiezza costante forzata;

5. oscillazione di trazione, frequenza fissa, ampiezza costante forzata;
6. oscillazione torsionale, frequenza fissa, ampiezza costante forzata;
7. Dual Cantilever con frequenza variabile, frequenza fissa e ampiezza costante forzata.

L'apparato è costituito da morsetti, ovvero un sistema di bloccaggio che permette di far presa sul provino e da un sistema che consente di applicare al provino una deformazione oscillatoria. La deformazione può essere applicata e poi mollata o continuamente applicata. Comprende anche dei rivelatori, cioè dei mezzi che consentono di determinare parametri sperimentali come la forza (la tensione o la deformazione), la frequenza e la temperatura, e dei regolatori di temperatura che permettono, o attraverso il riscaldamento o con il raffreddamento, di mantenere delle condizioni ambientali costanti. La temperatura del provino non può variare più di $\pm 1^\circ\text{C}$ lungo tutta la sua lunghezza e il dispositivo che misura la temperatura dell'aria che circonda il provino non deve far variare la temperatura per più di $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Provette

I parametri misurati con questi metodi di prova sono sensibili alle dimensioni del provino e al suo stato fisico (grado di cristallinità, orientamento e tensioni interne). Questi fattori devono essere considerati quando si scelgono le dimensioni, le tolleranze, i metodi di preparazione e le procedure di condizionamento di un materiale particolare.

I provini possono essere lavorati e prodotti da piatti modellati da compressione, da prodotti finiti o essere ricavati mediante stampaggio ad iniezione e devono avere una sezione trasversale rettangolare.

A causa dei numerosi tipi di strumenti dinamico-meccanici, la grandezza dei provini non è fissa, ma, in ogni caso, devono avere una superficie levigata. La larghezza dei provini deve essere tra i 5,0 e i 25,4 mm. La profondità minima deve essere di 0,5 mm e i provini testati devono essere almeno 5.

Nel caso più generale, si può usare un provino di 0,75 per 9,5 per 5 mm e almeno tre provini devono essere usati per ogni singola misurazione. Se la temperatura e/o la frequenza varia in un ampio intervallo, è sufficiente un provino. In tutti gli altri casi, almeno due provini devono essere testati.

Condizionamento

Condizionare i provini a 23 ± 2 °C e 50 ± 5 % di umidità relativa per almeno 40 h prima del test ed eseguire le prove alla stessa temperatura e con la stessa percentuale di umidità relativa.

I provini che devono essere testati a temperature inferiori o superiori devono essere condizionati almeno 2 h prima del test solo se si è raggiunto un equilibrio in un tempo più breve.

L'apparecchio stesso deve essere condizionato 2 h prima della prova.

Procedura

Prima del test ciascun campione richiede una misura in spessore, larghezza, e lunghezza con un errore di $\pm 0,5$ % in 5 punti lungo la sua lunghezza. Conseguentemente i campioni con irregolarità visibili o con variazioni in spessore e/o larghezza maggiori del 3% devono essere scartati. L'ampiezza della deformazione deve essere dentro l'intervallo viscoelastico lineare del materiale.

Se la temperatura è la variabile indipendente, la frequenza di prova può variare da 0,01 a 500 Hz, fissata o facendola variare come variabile dipendente. Variare, quindi, la temperatura del provino dalla più bassa alla più alta temperatura di interesse mentre si misurano le sue proprietà elastiche e viscosi. La temperatura alla quale si svolge la prova meccanica in esame deve essere mantenuta costante con scarti ammissibili di ± 1 ° C durante lo svolgimento della prova.

Se la frequenza è la variabile indipendente, la temperatura di prova deve essere fissata al valore desiderato. Variare la frequenza applicata ai provini mentre si misurano le sue proprietà elastiche e viscosi.

Risultati

Questo tipo di prove sono intese a descrivere il metodo per quantificare il modulo reale ed immaginario di polimeri in considerazione delle proprietà del materiale e del loro variare con la temperatura e la frequenza. Il modulo elastico (storage modulus) e il loss modulus dei provini vengono misurati finché il tempo, la temperatura e la frequenza di oscillazione variano.

Questa procedura può essere usata per individuare temperature di transizione, cioè cambiamenti molecolari, di materie plastiche. Lo storage modulus e il loss modulus sono

indicativi del comportamento viscoelastico delle materie plastiche e variano a temperature e frequenza particolari. E' proprio nelle regioni di transizione che si manifestano cambiamenti rapidi di questi moduli.

I moduli dei polimeri sono influenzati dallo stato di invecchiamento del provino al momento della misurazione e tale stato dipende dalla storia termica.

Questa procedura può essere usata effettuando un confronto con un materiale di riferimento, per valutare il grado di separazione in sistemi con più componenti, effetti di certi processi di trattamento, la rigidità di componenti polimerici e il grado di cristallinità di un polimero.

2.1.4 DSC

Le prove DSC (Differential Scanning Calorimetry) trovano riferimenti nella normativa ISO 11357 – 1 (*Materie plastiche – Calorimetria differenziale a scansione. Principi generali*), ASTM D 3417 – 97 (*Metodi di prova standard per la determinazione delle entalpie di fusione e cristallizzazione mediante DSC*) e ASTM D 3418 – 03 (*Metodi di prova standard per determinare le temperature di transizione di polimeri mediante DSC*). Le presenti norme internazionali prescrivono un metodo per l'analisi termica dei polimeri sia termoplastici sia termoindurenti, compresi i materiali per stampaggio e i compositi per mezzo della calorimetria differenziale a scansione. E' una tecnica secondo la quale si misura la differenza tra il flusso termico (potenza) che entra nella provetta in esame ed una provetta di riferimento in funzione della temperatura e/o del tempo, mentre queste provette sono sottoposte ad un preciso predisposto programma di temperature. Usualmente viene registrata, per ciascuna misurazione, la curva in cui la temperatura o il tempo è riportato sull'asse x ed il flusso termico è riportato sull'asse y. La provetta di riferimento è una provetta riconosciuta come generalmente inerte nel campo delle temperature e dei tempi considerati. Si utilizza come provetta di riferimento una cella vuota identica a quella che contiene la provetta sottoposta a prova.

Apparecchiatura

Il calorimetro differenziale a scansione ha una velocità lineare di riscaldamento e di raffreddamento compresa tra i 0,5 °C/min e 20 °C/min e la possibilità di mantenere una temperatura di prova costante a $\pm 0,5$ °C per almeno 60 min, con capacità di riscaldamento a gradini o in altro modo. Ha la possibilità di fornire i valori della temperatura con una risoluzione di 0,1 °C con un rumore minore di 0,5 °C. E' dotato di un dispositivo di

registrazione in grado di registrare automaticamente la curva DSC in modo da permettere l'integrazione della superficie delimitata dalla curva e dalla linea di base virtuale, con un errore minimo del 2%. E' in grado di registrare automaticamente la differenza di flusso di calore fra il provino e il materiale di riferimento con la sensibilità e la precisione richiesta. Il funzionamento di questo strumento è possibile con un minimo di provette aventi massima minima di 1 mg o di quantità più ridotte se richiesto per certe applicazioni. E' costituito da un porta provette con una o più supporti per le celle. Le celle, per le provette e le provette di riferimento, sono fatte con lo stesso materiale e della medesima massa. Devono essere fisicamente e chimicamente inerti nelle condizioni di misurazione sia rispetto alle provette sia alle atmosfere. Le celle dovrebbero essere fabbricate preferibilmente con un materiale ad alta conduttività termica. Esse devono poter essere munite di coperchi e chiuse ermeticamente in modo da poter resistere alle sovrappressioni che possono prodursi durante le misurazioni. Il DSC è anche provvisto di una bilancia in grado di misurare la massa delle provette con una accuratezza di $\pm 0,01$ mg e gas di qualità analitica.

Provetta

La provetta può essere allo stato liquido o solido. Allo stato solido, può essere in forma di polvere o granuli, o può essere ritagliata da pezzi del campione. La provetta deve essere rappresentativa del campione in esame e deve essere preparata e maneggiata con cura. Se la provetta è ricavata da pezzi del campione per taglio, si deve avere cura di evitare un riscaldamento, il riorientamento del polimero o qualsiasi altra azione che possa alterarne le proprietà. Se sono impiegati aggregati o polveri, devono essere prelevate due o più provette. Una preparazione scorretta della provetta può influenzare le proprietà del polimero in esame.

Condizionamento e condizioni di prova

Condizionare le provette prima delle misurazioni come specificato nella norma relativa al materiale o dal metodo concordato tra le parti interessate. Se non sono specificate altre condizioni, si raccomanda che le provette siano condizionate secondo la ISO 291. I risultati ottenuti con la DSC possono essere molto influenzati dal condizionamento.

Prima di ogni prova, accendere l'attrezzatura per almeno 1h per permettere agli elementi di raggiungere l'equilibrio termico alla temperatura. Mantenere e fare funzionare lo strumento in un'atmosfera specificata nella ISO 291.

Procedimento

Si comincia mettendo l'apparecchio in funzione per almeno 1h prima della prova, per permettere ai componenti elettrici di raggiungere l'equilibrio termico.

Disporre le celle vuote, della stessa massa nominale, nei supporti del porta provette. Regolare le condizioni secondo quelle utilizzate per l'effettiva determinazione. La curva DSC dovrebbe essere una retta nel campo di temperatura richiesto. Successivamente si devono posizionare le provette nelle celle scegliendo celle di volume adeguato, assicurandosi che siano pulite. Usare due celle identiche, una per la provetta e l'altra (vuota o no) come provetta di riferimento. Pesare la cella delle provette nella cella campione e, se richiesto, chiudere le celle con coperchi. Pesare nuovamente la cella campione. Disporre le celle nel portaprovette dell'apparecchio utilizzando pinze o un altro utensile appropriato, assicurandosi che le provette, la cella e il portaprovette siano bene in contatto l'una con l'altra. Chiudere il coperchio del porta provette.

Misurazione per scansione delle temperature

Programmare l'apparecchio per effettuare il ciclo termico richiesto. Sono utilizzabili due programmi, programma continuo o a gradini.

Incominciare la determinazione. Riportare la temperatura del portaprovette alla temperatura ambiente ed estrarre la cella contenente la provetta. Pesare la cella contenente la provetta. Se si osserva una perdita di massa, questa potrebbe essere stata prodotta da una variazione supplementare di entalpia. Se si pensa che si sia prodotta una trasformazione chimica, aprire la cella ed esaminare la provetta. Le celle danneggiate non devono più essere usate.

Le misurazioni dell'analisi calorimetrica differenziale effettuate sui polimeri sono considerevolmente influenzate dai precedenti termici e dalla morfologia del campione e della provetta. Si raccomanda di

effettuare la determinazione due volte, effettuando la seconda analisi dopo raffreddamento ad una velocità per assicurare risultati costanti.

Misurazione isotermica

Secondo il tipo di strumentazione usato, sono effettuabili due differenti procedimenti isotermi, introducendo la provetta a temperatura ambiente o a una temperatura di prova specificata.

Nel caso di *provette introdotte a temperatura ambiente* si devono introdurre le celle nei porta provette e programmare l'apparecchio per raggiungere rapidamente la temperatura di "prestadio" specificata. Quando si è ottenuta una linea di base stabile, portare la temperatura

alla temperatura di misurazione specificata, il più rapidamente possibile. Mantenendo la temperatura a tale valore, registrare la curva DSC in funzione del tempo. Lasciare funzionare l'apparecchio, in condizioni di prova costanti, dopo la fine della reazione della transizione endo/esotermica fino che si ottenga una linea di base stabile (5 min sono generalmente sufficienti). Raffreddare l'apparecchio alla fine della determinazione e togliere le celle e pesare la cella contenente la provetta. Trattare i dati ottenuti secondo le istruzioni del fabbricante dell'apparecchio.

Nel caso di *provette introdotte ad una temperatura di misurazione qualsiasi* si deve programmare lo strumento per raggiungere la temperatura di misurazione specificata e attendere che lo strumento raggiunga una temperatura stabile. Mettere le celle nel portaprovette a questa temperatura e registrare la curva DSC in funzione del tempo. Lasciare che lo strumento continui a funzionare, a condizioni di prova costanti, dopo che la reazione di transizione endo/esotermica è terminata e si è ottenuta nuovamente una linea di base stabile (5 min sono generalmente sufficienti). Raffreddare lo strumento alla fine della determinazione e togliere le celle. Pesare la cella contenente la provetta. Trattare i dati in conformità alle istruzioni del fabbricante dell'apparecchio. Se la provetta deborda durante la determinazione, pulire l'insieme dei porta provette seguendo le istruzioni del fabbricante.

Nel caso particolare della *determinazione delle transizioni di cristallizzazione e fusione* si deve seguire questa procedura: si deve usare una massa appropriata di provino in base al materiale che deve essere studiato. Nella maggior parte dei casi una massa di provino di 5mg è soddisfacente. Misura il peso del provino con una accuratezza di 10 µg. Il contatto termico fra il recipiente e il provino è essenziale per i risultati. Per assicurare un trasferimento di calore ottimale si deve chiudere il recipiente contenente il provino con un coperchio metallico e assicurarsi della piattezza della base del recipiente. Eseguire e registrare il ciclo termico iniziale che consiste nel riscaldamento della provetta ad una velocità di 10°C/min da 50°C sotto la temperatura di fusione a 30°C sopra la temperatura di fusione per eliminare la storia termica precedente. Mantenere la temperatura per 5 min. Successivamente si deve raffreddare la provetta fino a raggiungere i 50°C sotto la temperatura di picco di cristallizzazione ad una velocità di 10°C/min e registrare la curva di raffreddamento. Mantenere la temperatura per 5 min. Ripetere il riscaldamento ad una velocità di 10°C/min e registrare la curva di

riscaldamento. Usare questa curva per determinare le transizioni e i cambiamenti di entalpia. Dalle curve misurare le varie temperature.

Nel caso della *transizione vetrosa*: usare una massa appropriata di provino in base al materiale che deve essere studiato. Nella maggior parte dei casi una massa di provino compresa tra i 10 e i 20 mg è soddisfacente. Il contatto termico fra il recipiente e il provino è essenziale per i risultati. Misura il peso del provino con una accuratezza di 10 µg. Eseguire e registrare il ciclo termico iniziale che consiste nel riscaldamento della provetta ad una velocità di 20°C/min da 50°C sotto la temperatura di fusione a 30°C sopra la temperatura di fusione per eliminare la storia termica precedente. Mantenere la temperatura per 5 min. Successivamente si deve raffreddare la provetta fino a raggiungere i 50°C sotto la temperatura di transizione di interesse. Mantenere la temperatura per 5 min. Ripetere il riscaldamento ad una velocità di 20°C/min e registrare la curva di riscaldamento finché tutte le transizioni desiderate si sono completate. La transizione vetrosa è più pronunciata a maggiori velocità di riscaldamento, infatti si usa una velocità di riscaldamento pari a 20°C per la misura della temperatura di transizione vetrosa.

Risultati

Questo metodo di prova è un metodo rapido per determinare i cambiamenti entalpici accompagnati dalle transizioni di primo ordine del materiale. Con questa tecnica si possono determinare il calore di fusione e il calore di cristallizzazione dei polimeri riscaldando o raffreddando il materiale in una atmosfera controllata confrontando le aree sotto la curva di cristallizzazione esotermica o di fusione endotermica della provetta con le rispettive aree della provetta di riferimento ben caratterizzata. Se questo metodo grafico non funziona, allora si deve calcolare il calore di cristallizzazione o fusione con la seguente formula:

$$H = \frac{ABT}{W} \cdot \frac{H_s W_s}{A_s B_s T_s}$$

dove:

- H = calore di fusione o di cristallizzazione dei provini, J/g,
- H_s = calore di fusione o cristallizzazione della provetta di riferimento, J/g,
- A = area di picco del provino, cm²,
- A_s = area di picco della provetta di riferimento, cm²,

W	=	peso del provino, mg,
W _s	=	peso del provino di riferimento, mg,
T	=	sensibilità dell'asse Y del provino, mW/cm,
T _s	=	sensibilità dell'asse Y del provino di riferimento, mW/cm,
B	=	sensibilità dell'asse X del provino, min/cm,
B _s	=	sensibilità dell'asse X del provino di riferimento, min/cm.

Con la DSC si possono evidenziare punti di fusione, di transizione ed ogni altra alterazione dei materiali che avvenga con sviluppo o assorbimento di calore. Una transizione viene segnalata attraverso l'assorbimento o la liberazione di energia dal provino corrispondente ad un picco endotermico o esotermico o ad uno shift della curva di riscaldamento o raffreddamento.

2.1.5 Reometri

Le prove con i reometri trovano riferimenti nella normative ASTM D 3835 – 02 (*Metodi di prova standard per determinare le proprietà dei materiali polimerici mediante reometro a capillare*) e ASTM D 2196 – 05 (*Metodi di prova standard per determinare le proprietà reologiche di materiali non-Newtoniani mediante reometro rotazionale*). Queste spiegano come determinare le proprietà reologiche dei materiali polimerici a varie temperature e velocità, in particolare per polimeri termoplastici rinforzati o non rinforzati.

Apparecchiatura

Prendendo in considerazione il solo reometro a capillare, il polimero termoplastico fuso viene spinto all'interno di uno stampo capillare, dove la temperatura, la forza applicata e la velocità di fuoriuscita vengono controllate. Il capillare è contenuto all'interno di una specie di barile che deve essere liscio e diritto con un diametro compreso tra i 6,35 e 19 mm e sensori di temperatura devono essere piazzati sulle pareti per controllarne la sua temperatura.

Il capillare deve essere liscio e diritto con un diametro tenuto dentro $\pm 0,00762$ mm e una lunghezza tenuta dentro $\pm 0,025$ mm. Non deve esserci nessun foro o segni visibili di altri strumenti.

Provette

Il provino può essere di qualsiasi forma che si possa introdurre nel cilindro, ad esempio polvere, pellets, ecc.

Condizionamento e condizioni di prova

Tanti materiali termoplastici non richiedono un condizionamento prima del test. I materiali che contengono componenti volatili sono chimicamente reattivi e hanno altre caratteristiche particolari che richiedono procedure speciali per il condizionamento. In molti casi l'umidità accelera la degradazione e questo può influenzare i risultati.

La temperatura da mantenere durante il test cambia a seconda del materiale che deve essere studiato, ad esempio per gli elastomeri termoplastici saturi si può scegliere una temperatura compresa tra i 180 e i 260 °C, per il polietilene una temperatura di 190 °C, ecc.

Procedura

Si deve selezionare la velocità di taglio (shear rate) e la tensione di taglio (shear stress) in accordo alle specifiche dei materiali. Prima di iniziare si deve controllare e pulire il reometro e controllare che le sue dimensioni non siano cambiate dopo la pulizia o dopo il suo ultimo funzionamento. Far raggiungere a tutti i componenti dello strumento uno stato di equilibrio termico ed iniziare la prova.

Nel caso particolare del reometro capillare, dei dispositivi misurano il diametro del provino che fuoriesce dallo stampo capillare ad una distanza di 25 mm dalla fine dell'uscita dello stampo. Almeno 8 provini devono essere usati per poter fare una media del diametro del materiale espulso.

Risultati

I reometri servono per misurare la viscosità di fusione, la sensibilità, o la stabilità della viscosità di fusione (melt viscosity) rispetto alla temperatura e al tempo in cui il polimero risiede nel reometro. Questi metodi sono sensibili al peso molecolare del polimero, alla distribuzione del peso molecolare e alla stabilità (termica e reologica) del polimero e possono essere usati per confrontare materiali di composizioni differenti.

2.2 Norme sui materiali

2.2.1 Polimeri in generale

Le principali normative che fanno riferimento ai polimeri sono la UNI EN ISO 1043-1 (*Materie plastiche. Simboli ed abbreviazioni. Polimeri di base e loro caratteristiche*) e la UNI CEN/TR 15351 (*Guida per il vocabolario nel campo dei polimeri e dei prodotti di materia plastica degradabili e biodegradabili*). Le presenti norme forniscono termini abbreviati per i polimeri di base utilizzati per le materie plastiche, e simboli per caratteristiche speciali delle materie plastiche per prevenire l'introduzione di più termini abbreviati per una materia plastica e per evitare che gli stessi termini abbreviati siano interpretati in maniera diversa. Essi non sono intesi come guida per la scelta di materiali, ma sono utili per indicare il tipo del polimero di base di un materiale o di un prodotto, ad esempio: film di PA, tubo di PVC. Per i simboli ed i termini abbreviati devono essere utilizzati solamente lettere maiuscole. Esempi: CA (acetato di cellulosa), PA (poliamide), PE (polietilene), PVC (policloruro di vinile), ecc.

Spesso si possono trovare dei numeri subito dopo il termine abbreviato del polimero di base, ad esempio: PA11, PA12, PA66, ecc. PA indica la poliammide e le cifre si riferiscono al numero di atomi di carbonio nell'unità monomerica.

Il rapporto tecnico UNI CEN/TR 15351 fornisce il vocabolario da utilizzare nel campo dei polimeri e delle materie plastiche e dei prodotti di materia plastica degradabili e biodegradabili e questo vocabolario proposto è in accordo anche con una terminologia utilizzabile in vari ambiti per applicazioni relative alle materie plastiche limitate nel tempo, biomediche, farmaceutiche, ambientali.

La presente norma spiega quali sono i vari passi che portano ad una alterazione di un materiale polimerico in contatto con un sistema vivente. Questi vari livelli sono mostrati in figura 2.4.

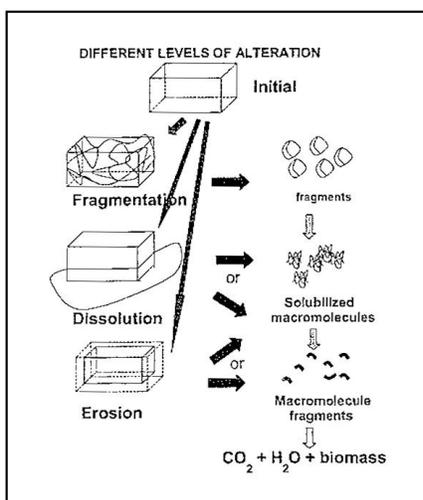


Fig. 2.4 - Livelli di alterazione per un dispositivo polimerico.

Da questa rappresentazione schematica si può notare come la formazione di piccoli frammenti o il processo di dissoluzione non comportino la rottura delle macromolecole. Nell'ambiente, frammenti solidi di un materiale polimerico possono resistere ed essere ostili alla degradazione. La rottura delle macromolecole in piccole molecole "biostabili" si ha al terzo stadio della degradazione e si possono generare molecole di basso peso molecolare che possono essere più tossiche rispetto a quelle di partenza. Questo è sicuramente un problema quando i materiali polimerici sono a contatto con sistemi viventi. Nel campo biomedico questo problema è risolto con l'uso del termine "biocompatibilità". Nel caso di equivalenti applicazioni ambientali non vi è un termine adatto. E' possibile estendere l'uso del termine "biocompatibilità" per dire che i materiali polimerici degradabili e i loro prodotti di degradazione non sono nocivi nei sistemi viventi.

Questo ultimo livello di degradazione comporta la formazione di biomassa, di $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ e a volte anche di altri compound, ad esempio di CH_4 nel caso della degradazione anaerobica.

Quindi, in generale, ci può essere l'alterazione di un materiale polimerico senza la rottura di macromolecole dovuta o alla formazione di piccoli frammenti solidi, o alla dissoluzione di macromolecole. Viceversa, l'alterazione di un materiale polimerico con la rottura di macromolecole può essere dovuta a fenomeni chimici non enzimatici, per azione di enzimi, o per degradazione mediata da cellule, e questi portano alla formazione di residui biostabili.

Tutti questi processi portano a dare delle definizioni ben precise sulla base degli eventi che si verificano.

Per “degradazione” si intende l’alterazione di macromolecole dovute a rotture chimiche della catena principale. Per i tecnologi questo significa “deterioramento delle performance tecniche”, mentre per gli scienziati significa “diminuzione della massa molare in seguito ad una rottura chimica della catena principale”, che non è necessariamente correlata alle performance tecniche.

Da qui, la “biodegradazione” è definita come l’alterazione di macromolecole con la rottura della catena principale, causata da cellule indipendentemente dal tipo (cellule dell’uomo, cellule animali, vegetali, microbi o funghi). La biodegradazione può essere il risultato sia dell’attività di cellule enzimatiche, sia di reazioni chimiche che si possono verificare localmente nel punto in cui la cellula aderisce alla superficie del dispositivo.

La “frammentazione” è una specie di degradazione che si osserva a livello fisico che produce frammenti del materiale di partenza. Se la frammentazione è causata da cellule, allora si parla di “bioframmentazione”. La “disintegrazione” invece, consiste nella formazione di frammenti ancora più piccoli e, se questo è causato da cellule, il processo prende il nome di “biodisintegrazione”.

Se l’alterazione di un particolare solido è più veloce a livello della superficie che all’interno, la parola “erosione” è il termine che meglio designa questo processo. La “bioerosione” riflette l’attacco mediato da cellule sulla superficie di un materiale.

Altre terminologie vengono associate in modo specifico a particolari condizioni, quali: “biomassa” che designa un materiale di origine biologica, escludendo quelli di formazione geologica o derivati da risorse fossili; “mineralizzazione” che illustra la trasformazione di un compound organico in CH_4 o CO_2 e H_2O e altri minerali); “biodisponibilità” che si riferisce alla proprietà di essere fisicamente e chimicamente accessibile all’azione di cellule ed enzimi da loro liberati; ecc.

2.2.2 Biopolimeri

Le principali normative che fanno riferimento ai biopolimeri sono la UNI CEN/TR 15932 (*Raccomandazioni per la terminologia e la caratterizzazione dei biopolimeri e delle bioplastiche*), la UNI EN 13432 (*Requisiti per imballaggi recuperabili mediante compostaggio e biodegradazione. Schema di prova e criteri di valutazione per l’accettazione*

finale degli imballaggi) e la EN 14995 (*Materie plastiche. Valutazione della compostabilità. Schema di prova e specificazioni*).

La ragione principale del grande e recente interesse per i biopolimeri e le bioplastiche sta nelle loro origini (materiali naturali, grezzi) o nella biodegradabilità del prodotto finale. L'uso di materiali naturali potrebbe risolvere due importanti problemi: l'esaurimento di risorse fossili e il cambiamento climatico. Oggigiorno dobbiamo tenere a freno l'uso del carbone in modo tale da evitare che si accumuli nell'atmosfera. L'uso corretto di tutte le risorse disponibili e l'utilizzo responsabile di carbone rinnovabile è un modo per partecipare a questa riduzione. Le plastiche sono materiali importanti che contribuiscono alla protezione ambientale.

La disponibilità attuale di biomassa è consumata in modi diversi: produzione di alimenti e mangimi, generazione di calore e di potenza e applicazioni industriali. Secondo alcuni scienziati, sarebbe più corretto usare materiali grezzi provenienti dall'agricoltura, invece di bruciarli in fornaci o lavorarli. Questo significa, per esempio, produrre una bioplastica direttamente dalla biomassa: possono essere prodotte dalle 2 alle 10 t per ettaro di bioplastica. In questo modo le bioplastiche immagazzinano CO₂ in forma di carbone vegetale e lo rimuovono dall'atmosfera.

Infine, dopo l'utilizzo massimo che consiste nel riciclaggio del materiale, se possibile, il polimero può essere usato come risorsa energetica.

Per assicurare un uso responsabile di risorse naturali (fossili e rinnovabili), è necessaria una terminologia chiara e non ambigua. Questa è fornita dalle normative sopra elencate.

Il prefisso "bio-" è usato per indicare la derivazione da "biomassa" o da "materiali naturali rinnovabili".

Il termine biopolimero identifica tutti quei polimeri che derivano da sostanze organiche che costituiscono gli organismi viventi e i loro residui. La biomassa è considerata come una risorsa rinnovabile. Una risorsa rinnovabile è rifornita da processi naturali ad una velocità paragonabile alla sua velocità di sfruttamento.

Lo stesso polimero può derivare sia dalla biomassa che da risorse fossili, ma i polimeri derivanti da biomassa possono essere biodegradabili e possono avere un tempo di vita maggiore.

I polimeri derivanti da biomassa possono essere naturali o prodotti per sintesi e alcune bioplastiche possono essere la combinazione sia di polimeri naturali che sintetici.

Nel caso di polimeri naturali ricavati da biomassa, i biopolimeri sono polimeri sintetizzati da organismi viventi (animali, piante, alghe, microorganismi). I biopolimeri che più sono abbondanti in natura sono i polisaccaridi. La cellulosa e l'amido sono polimeri di glucosio e sono estremamente abbondanti nella biosfera. Anche le proteine e i batteri polioidrossialcanoati sono polimeri. Tutti questi polimeri sono naturali, cioè sono sintetizzati da organismi viventi, nella forma in cui verranno utilizzati. L'utilizzo industriale diretto è possibile dopo estrazione e purificazione, cioè dopo alcuni processi fisici.

Nel caso di polimeri sintetici ricavati da biomassa, il termine biopolimero è usato per definire quei polimeri che derivano da risorse rinnovabili invece che da risorse fossili, anche se la trasformazione del polimero coinvolge trasformazioni chimiche. In linea di principio, molti polimeri possono essere sintetizzati a partire da materie prime. Tra queste il PLA. In questo caso il polimero è rinnovabile perché le materie prime da cui è ricavato provengono dall'agricoltura, ma non è naturale: non è estratto da piante o batteri, ma sintetizzato in un impianto chimico.

I biopolimeri possono essere usati per le applicazioni mediche e in questo caso il prefisso "bio-" è usato per indicare la biocompatibilità con le cellule e i tessuti.

Biocompatibile significa che il polimero non danneggia il corpo o il suo metabolismo finché svolge la sua funzione (ad esempio anca o ginocchio artificiale). In medicina il termine biopolimero è usato come sinonimo di polimero biocompatibile o bioassorbibile.

Il termine biopolimero è usato per designare quei polimeri che sono usati in prodotti biodegradabili. In questo caso, l'attenzione è rivolta sulla biodegradabilità e sul recupero di rifiuti organici. La biodegradabilità è strettamente correlata alla struttura della catena polimerica e non dipende dalle origini del materiale naturale. Quindi, ci sono diversi materiali ricavati da risorse fossili che possono essere biodegradabili e ci sono anche polimeri ricavati da biomassa che invece resistono alla biodegradazione. Quindi sono possibili diverse combinazioni e queste vengono mostrate in tabella 2.3.

Origine del materiale	Performance ambientale	Esempio
Rinnovabile	Biodegradabile	PHA (poliidrossialcanoato)
Non - Rinnovabile	Biodegradabile	PCL (policaprolattone)
Rinnovabile	Non - Biodegradabile	PE (polietilene) da canna da zucchero
Non - Rinnovabile	Non - Biodegradabile	PEEK (Poli-Eter-Eter-Chetone) per applicazioni biomediche

Tab. 2.3 - *Uso del termine “biopolimero”.*

Il prefisso “bio-” è spesso considerato anche come sinonimo di bene per l’ambiente o per la salute. In alcuni casi il prefisso “bio-”, quando è associato alle plastiche, può essere percepito dai consumatori come una indicazione di biodegradabilità. Cioè, da un lato ci si aspetta che un biopolimero degradi (sparisca in natura), dall’altro il termine biopolimero dà un’idea dell’origine naturale del materiale.

Le normative relative a questa tipologia di materiali specificano molte altre definizioni, ad esempio il termine “bioplastiche” può esser riferito a molti tipi di materiali:

- plastiche derivanti da biomasse, se derivate da risorse naturali;
- plastiche biodegradabili;
- plastiche biocompatibili, quando ci si riferisce alla biocompatibilità con il corpo umano o animale.

Le normative UNI EN 14995 e UNI EN 13432, specificano i requisiti e le procedure per la determinazione della compostabilità o il trattamento anaerobico dei materiali plastici con riferimento alle seguenti caratteristiche: biodegradabilità, disintegrazione durante il trattamento biologico, effetto sulla qualità del composto risultante.

Cap. 3 Caratterizzazione meccanica di un polimero

3.1 Test di trazione

La *prova di trazione* consente di valutare la resistenza meccanica e la deformabilità dei principali materiali (in particolare quelli non fragili) per applicazioni d'ingegneria. Essa viene eseguita con una particolare apparecchiatura (fig.3.1 e fig. 3.2) costituita essenzialmente da due traverse orizzontali, una fissa e l'altra mobile, alle quali sono ancorate le estremità di un provino del materiale.

Durante la prova la traversa mobile viene progressivamente allontanata dalla traversa fissa ad una velocità costante, e di conseguenza il provino viene tirato fino a rottura in un tempo relativamente breve. La forza che agisce sul provino tramite una *cella di carico* viene registrata graficamente con continuità assieme al corrispondente allungamento, che viene misurato da un estensimetro il quale è collegato al provino ed invia un segnale ad un registratore.

Il provino ha una forma opportuna secondo quanto stabilito dalla normativa e dalla procedura sperimentale progettata.



Fig. 3.1 – Multispecimen tester (Macchina a trazione).

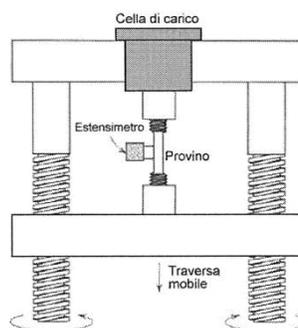


Fig. 3.2 – Schema di funzionamento di una apparecchiatura per prove di trazione.

I carichi della prova di trazione registrati graficamente possono essere convertiti nei corrispondenti valori di sforzo nominale (forza applicata/area iniziale della sezione trasversale), così da costruire un diagramma (curva di trazione, fig. 3.3) che riporta lo sforzo nominale in funzione della deformazione nominale (allungamento/lunghezza iniziale) dal momento della applicazione del carico fino alla rottura finale.

La prova di trazione consente di ricavare le seguenti proprietà meccaniche:

- Modulo di elasticità di Young
- Sforzo di snervamento
- Allungamento percentuale a rottura
- Strizione percentuale a rottura
- Resilienza
- Tenacità

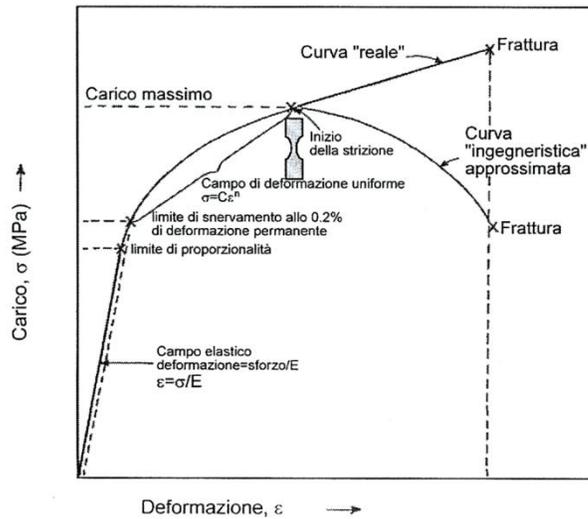


Fig. 3.3 – Curva di trazione tipica di un campione di metallo duttile: sono evidenziati i due diversi modi di riportare i risultati (curva approssimata, con i valori nominali, e curva reale, con i valori effettivi) e i punti più significativi (limite di proporzionalità, ove ci si scosta dalla linearità della legge di Hooke); sforzo di snervamento allo 0,2% di deformazione permanente residua; punto di inizio della strizione (ove finisce il campo della deformazione uniforme), in corrispondenza al massimo carico applicato.

Modulo elastico

I materiali solidi mostrano un comportamento elastico solo per piccole deformazioni, generalmente inferiori allo 0,2% per i metalli. La deformazione elastica iniziale di tali materiali è in genere lineare, in quanto soddisfa alla legge di Hooke:

$$\sigma = E\varepsilon$$

in cui E rappresenta il *modulo elastico di Young*, σ rappresenta lo sforzo ed ε la deformazione. Pertanto in un diagramma $\sigma|\varepsilon$ (sforzo/deformazione) E è dato dalla pendenza della retta di carico nella regione in cui il materiale presenta un comportamento elastico lineare. Il modulo di elasticità dipende direttamente ed esclusivamente dalle forze di legame interatomiche ed intermolecolari del materiale e ne misura la *rigidità*.

Sforzo di snervamento

Il valore dello sforzo a cui termina la deformazione elastica ed inizia quella plastica (permanente) è denominato sforzo (o limite) di snervamento e nel diagramma sforzo-deformazione è ben individuato solo nel caso dei polimeri termoplastici.

Lo si fissa allora convenzionalmente come quel valore dello sforzo in corrispondenza al quale si ha una deformazione permanente residua pari allo 0,2%. In tal modo si accetta un certo grado, anche se minimo, di deformazione permanente, per poter effettuare una costruzione grafica sul diagramma della prova di trazione che consenta con facilità di determinare il carico cercato. Tale costruzione è la seguente (fig. 3.4). Si traccia sul diagramma $\sigma|\varepsilon$ una retta parallela al tratto elastico lineare partendo da un valore di deformazione percentuale dello 0,2%, e si trova il punto di intersezione di tale retta con la curva di carico; si legge quindi sull'asse delle ordinate il valore dello sforzo corrispondente a tale punto.

La costruzione grafica descritta si basa sul fatto che se nel corso della prova di trazione prima di arrivare a rottura si scarica il provino, questo mostra una deformazione permanente ottenibile tracciando dal punto della curva di carico a cui si era arrivati una retta parallela al tratto elastico lineare iniziale. Tale retta infatti non torna a zero sull'asse delle ascisse, ma incontra tale asse in un punto la cui ascissa rappresenta la deformazione residua (non recuperata, in quanto plastica).

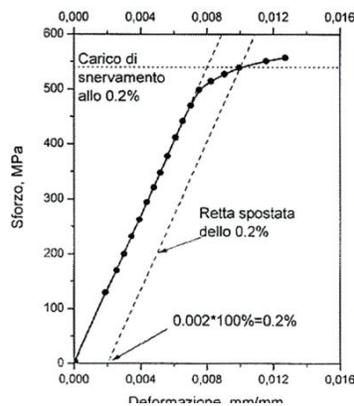


Fig. 3.4 – Determinazione dello sforzo di snervamento allo 0,2 % di deformazione permanente residua.

Sforzo di rottura

Dopo lo snervamento, il materiale entra nel campo delle deformazioni plastiche e subisce un progressivo *incrudimento*, cioè diventa sempre più duro e meno deformabile via via che viene deformato. Per continuare a deformato è quindi necessario applicare carichi continuamente crescenti, e quindi la curva sale finché raggiunge un massimo, che si assume per convenzione come *sforzo di rottura* del materiale, ovvero come sua resistenza a trazione. Tale valore può essere calcolato secondo la formula:

$$(\sigma_R = F_{\max}/A_0)$$

Nel campo plastico, se togliamo il carico applicato in corrispondenza ad un qualsiasi valore dello sforzo raggiunto fino a quell'istante, possiamo – come già detto – recuperare solo la deformazione elastica e non quella plastica (irrecuperabile per definizione). Se ora si torna a caricare il materiale, questo si comporterà elasticamente fino al valore dello sforzo a cui era stato tolto il carico, mostrando così un carico di snervamento molto più elevato di quello originario: ciò appunto in quanto il materiale si è incrudito per effetto della precedente deformazione plastica.

Dopo il massimo la curva di trazione presenta un andamento decrescente, che termina con la rottura del campione. Il fatto che il campione si rompa in corrispondenza ad uno sforzo minore di quello massimo (σ_R) raggiunto in precedenza è dovuto al fatto che mentre fino a σ_R il campione si deforma uniformemente, in corrispondenza a σ_R nella parte centrale del provino inizia a formarsi un collo, cioè un restringimento della sezione trasversale (fenomeno detto “*strizione*”), e la successiva deformazione si localizza prevalentemente in questa zona. La contrazione della sezione trasversale è massima al momento della rottura.

Duttilità

Questa importantissima proprietà si ottiene misurando sia l'allungamento percentuale a rottura (A%) subito dal provino, sia la riduzione percentuale (strizione) dell'area della sua sezione trasversale (RA%). Queste grandezze sono così definite:

$$A\% = [(l_f - l_0) / l_0] \times 100$$

$$RA\% = [(A_0 - A_f) / A_0] \times 100$$

La lunghezza finale del provino l_f può essere misurata congiungendo con precisione i due tronconi del provino rotto. L'allungamento si può anche leggere direttamente sull'asse delle ascisse del diagramma $\sigma|\epsilon$ tirando dal punto finale della curva una parallela al tratto elastico

lineare. Ciò equivale a sottrarre dall'intera deformazione conseguita la componente puramente elastica. Infatti al momento della rottura il provino recupera tutta la deformazione elastica, e il suo allungamento residuo è puramente elastico.

Resilienza e tenacità

Due proprietà meccaniche aggiuntive che si possono definire con riferimento all'area sottostante alla curva $\sigma|\epsilon$ sono la resilienza e la tenacità.

La *resilienza* misura la capacità del materiale di assorbire (e rilasciare) energia di deformazione elastica. Il modulo di resilienza, E_R , è una proprietà del materiale definita come l'area al di sotto del tratto elastico della curva sforzo|deformazione.

La *tenacità* è definita come l'area sottostante all'intera curva sforzo/deformazione (tratto elastico + tratto plastico) fino alla frattura ed è perciò utile anche a valutare la duttilità del materiale. Essa è definita dalla verticale condotta dal punto finale della curva fino all'asse delle ascisse. La tenacità riflette la capacità del materiale di assorbire energia dall'inizio della deformazione fino alla rottura e dipende dalle condizioni di prova (ad esempio della velocità di deformazione) e dai difetti presenti nel campione (ad esempio intagli).

3.4 DMA

L'analisi dinamico meccanica tramite DMA (fig. 3.5) è una tecnica di caratterizzazione volta a studiare principalmente le proprietà visco-elastiche dei materiali polimerici. Le proprietà dinamico-meccaniche vengono studiate quantitativamente applicando una sollecitazione sinusoidale al provino e una rampa di temperatura ed è misurata la deformazione sinusoidale risultante.



Fig. 3.5: DMA e accessori: 1-forno o camera di prova, 2-accessorio che contiene un umidificatore e dei componenti elettronici, che continuamente monitorano e controllano la temperatura e l'umidità della camera del campione, 3- linea di trasferimento riscaldata a vapore mantenuta ad una temperatura al di sopra del punto di condensazione del gas in modo da evitare la condensa e di fornire risultati accurati.

Il campione viene sottoposto ad una sollecitazione che può essere a trazione, flessione o torsione.

Quando il materiale è soggetto ad una deformazione sinusoidale del tipo

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

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

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

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

- $\delta = 0^\circ$, cioè la deformazione è in fase con lo sforzo applicato, se il materiale si comporta come un solido perfettamente elastico. Per un materiale perfettamente elastico la risposta è in fase con la deformazione ed è rispettata la legge di Hooke: $\sigma = E\varepsilon$ dove E , modulo elastico di Young (nelle prove tensili) rappresenta la resistenza del materiale alla deformazione. I materiali perfettamente elastici immagazzinano tutta l'energia utilizzata per deformatarli e la restituiscono istantaneamente e completamente una volta cessata la sollecitazione.
- $\delta = 90^\circ$, cioè la deformazione è in opposizione di fase rispetto allo sforzo applicato, se il materiale si comporta come un fluido perfettamente viscoso. Per i liquidi viscosi vale la legge di Newton $\sigma = \eta d\varepsilon/dt$ dove η , viscosità del liquido, è una misura della

resistenza che il materiale offre alla deformazione. La deformazione è completamente irreversibile in quanto tutta l'energia utilizzata per deformare il materiale viene dissipata sotto forma di calore.

- δ variabile tra 0° e 90° quando il materiale è un sistema viscoelastico come generalmente sono i polimeri.

In figura 3.6 viene rappresentata la differenza di fase tra sforzo e deformazione applicata.

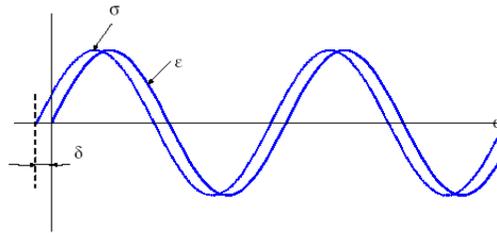


Fig. 3.6 – Differenza di fase δ fra curva sinusoidale di sforzo σ e deformazione ε .

Sviluppando, con le comuni relazioni trigonometriche la (2), si ottiene un'espressione del tipo:

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

Dalla quale si vede che la sollecitazione agente sul provino è la somma di due contributi, uno in fase con la deformazione e uno in quadratura: si evidenziano, quindi, i due tipi di risposta del materiale viscoelastico, quello tipico del solido elastico e quello proprio del fluido viscoso.

Se si considerano

- $E' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \cos \delta$: descrive la capacità del campione ad immagazzinare reversibilmente l'energia elastica in un ciclo. E' prende il nome di *Storage modulus* o *modulo conservativo*.
- $E'' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \sin \delta$: descrive la capacità del campione di dissipare l'energia attraverso lo scorrimento viscoso delle macromolecole. Dato che questa energia non è recuperabile, E'' prende il nome di *Loss modulus* o di *modulo dissipativo*.

Si può definire un parametro importante e facilmente ricavabile, detto $\tan \delta$, pari al rapporto fra il Loss modulus e lo Storage modulus:

$$\tan \delta = E'' / E'$$

Il suo valore è una misura del rapporto tra l'energia dissipata sotto forma di calore e l'energia potenziale immagazzinata nel corso di un ciclo completo di sollecitazione.

Per questo motivo, $\tan \delta$ è nota come *fattore di dissipazione* o *tangente di perdita* (meccanica) e l'intensità del segnale di $\tan \delta$ è proporzionale alla frazione di energia meccanica dissipata da un materiale ad una data temperatura e frequenza di sollecitazione.

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

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$$

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

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

$$\hat{E} = \hat{\sigma} / \hat{\varepsilon} = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) e^{i\delta} = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE''$$

La rappresentazione sul piano complesso delle grandezze E' , E'' e $\tan \delta$ è fornita come esempio in fig. 3.7.

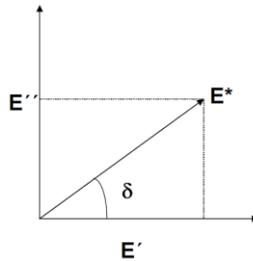


Fig. 3.7 – Storage modulus, loss modulus e angolo di sfasamento δ rappresentati su un piano complesso.

L'analisi DMA permette di ricavare i valori dello storage modulus, del loss modulus e della $\tan \delta$ i cui andamenti, al variare della temperatura, sono in stretta relazione con le variazioni di fase e di struttura del polimero.

Informazioni ricavabili dall'analisi dinamico meccanica dei polimeri

Con questa tecnica di analisi è possibile studiare particolari moti di catene polimeriche. Modulando la temperatura si riesce, infatti, a vedere come varia il modulo elastico e a risalire a importanti temperature di transizione, in particolare la T_g .

Quando un polimero viene sottoposto ad analisi dinamico meccanica, in corrispondenza della attivazione di ogni fenomeno di rilassamento, legato ad uno specifico moto molecolare, vi è dissipazione di energia meccanica. Il modulo dissipativo E'' e la $\tan\delta$ mostrano un massimo, mentre il modulo conservativo elastico, E' subisce una variazione a scalino più o meno brusca. Nella Figura 3.8 è rappresentato un tipico esempio di spettri dinamico meccanici registrati per un polimero amorfo e uno semicristallino.

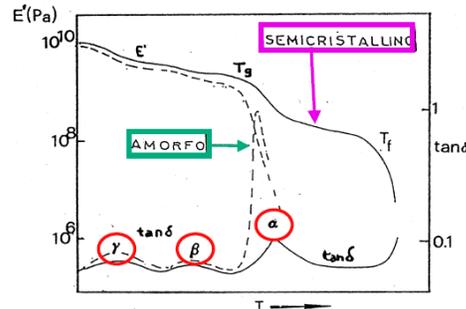


Fig. 3.8 – Rilassamenti tipici osservabili tramite analisi dinamico meccanica.

Oltre alla transizione vetrosa si possono ricavare altre transizioni che non sono rilevabili mediante DSC. Queste sono essenzialmente transizioni secondarie che avvengono nello stato vetroso e che sono indicate nello spettro dinamico-meccanico con le lettere greche β, γ, δ ecc. in ordine decrescente di temperatura. La transizione vetrosa è invece indicata comunemente con la lettera α .

Nello stato vetroso, benché le catene si considerino congelate in quanto non sono possibili moti cooperativi di lunghi tratti della macromolecola, permane tuttavia una qualche mobilità a livello locale che consente moti di piccola entità di gruppi molecolari specifici.

Si identificano tre tipi di moto locale che danno luogo a rilassamenti secondari nei polimeri (fig. 3.9).

Tipo A: moto locale della catena macromolecolare, dovuta a riarrangiamenti conformazionali di piccola entità.

Tipo B: rotazione incompleta della intera catena laterale.

Tipo C: moto interno della catena laterale.

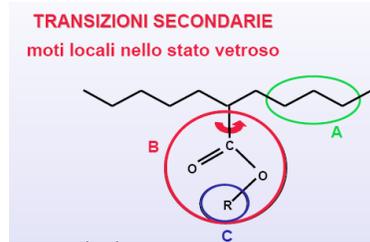


Fig. 3.9 – Rilassamenti gruppi secondari osservabili tramite DMA.

Tecniche DMA

Si possono usare diverse geometrie di sollecitazione del campione utilizzando differenti teste di sollecitazione (fig. 3.10). A seconda della geometria del campione, delle sue applicazioni e del suo presunto modulo elastico si può scegliere la geometria di sollecitazione più idonea.

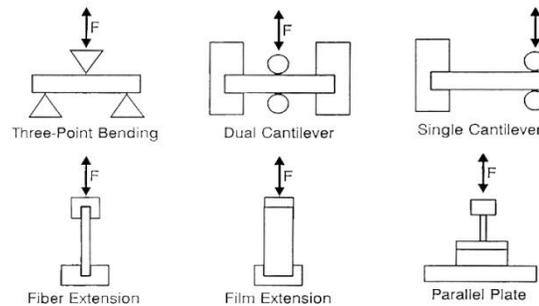


Fig. 3.10 – Rappresentazione schematica delle tecniche DMA.

3.3 DSC

Questa tecnica di analisi è una tra le più usate per la determinazione delle proprietà termiche dei materiali.

La Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC, Differential Scanning Calorimetry, vedi fig. 3.11) è un metodo termico nel quale si misura la differenza di temperatura e la differenza tra i flussi termici nella sostanza in esame ed in un riferimento, mentre entrambi sono sottoposti ad un programma controllato di variazione di temperatura.



Fig. 3.11 - DSC.

Il flusso di calore è associato alle transizioni che possono avvenire in un materiale al variare del tempo o della temperatura. Quando in un composto chimico avviene un cambiamento di fase si ha sempre assorbimento od emissione di energia in quantità proporzionale al peso del campione in esame. La variazione energetica si presenta il più delle volte come effetto esotermico o endotermico. E' importante sottolineare come la temperatura a cui avviene la variazione sia costante e caratteristica per ogni sostanza.

Il compito specifico della DSC è di quantizzare il calore in gioco nelle trasformazioni a cui è soggetto il campione. Questo avviene confrontando il campione in esame con un riferimento inerte (cioè che non subisce alcuna variazione durante il processo): il sistema fornisce al campione, durante la trasformazione, la quantità di energia necessaria per mantenerlo alla stessa temperatura del riferimento. Ogni modificazione termica del sistema provoca uno squilibrio, che viene immediatamente corretto per ristabilire l'eguaglianza termica con il riferimento. L'energia elettrica necessaria per ristabilire l'equilibrio è la misura diretta dell'energia sviluppata o assorbita durante il processo. La quantità di calore (dQ/dT) è misurata in funzione della temperatura.

Esistono due principali tipi di calorimetro DSC: 1) DSC a flusso di calore

2) DSC a compensazione di calore

1) *DSC a flusso di calore*

Il DSC a flusso di calore schematizzato nella fig. 3.12

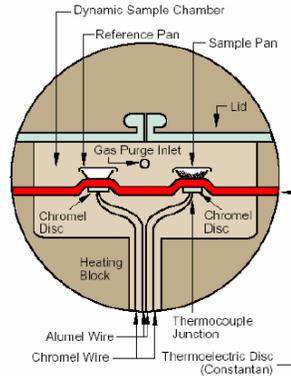


Fig. 3.12 – Schema del DSC a flusso di calore.

misura la differenza di calore tra il campione e il riferimento. Entrambi sono posti all'interno del medesimo forno, su una lastra sensibile caratterizzata da una resistenza nota. Questa lastra determina il flusso di calore dalla parete ai crogioli: tra i due compartimenti si instaura una differenza di temperatura dovuta alle differenti capacità termiche. Tale differenza di temperatura viene misurata da due termocoppie collegate ad entrambi gli alloggiamenti.

2) *DSC a compensazione di calore*

Nel calorimetro a compensazione di calore (fig. 3.13) il campione e il riferimento sono mantenuti alla stessa temperatura da elementi riscaldanti distinti. Questo calorimetro misura la potenza necessaria a compensare le differenze di temperatura tra campione e riferimento. Sono inoltre presenti due distinte termocoppie in platino e le fornaci sono tenute separate.

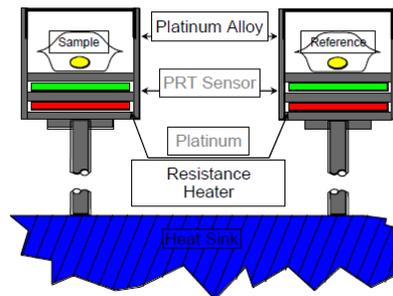


Fig. 3.13 – Schema del DSC a compensazione di potenza.

I campioni (di circa 1 – 20 mg) sono depositati in crogioli materiali inerti (allumina) o metallici (platino o alluminio). Il crogiolo può essere aperto o chiuso a seconda della possibile formazione di gas durante l'analisi.

I grafici sono uguali anche se gli strumenti sono diversi e avranno sull'asse delle ascisse la temperatura e sull'asse delle ordinate la differenza di calore rispetto ad una data temperatura (dQ/dT). Le variabili che influenzano l'andamento di un termogramma DSC sono molteplici. Alcune di queste sono: la velocità di riscaldamento, la quantità e le caratteristiche chimico-fisiche del campione. Ad esempio, la *velocità di riscaldamento* ha un'elevata influenza sulla forma del picco che può essere più o meno alto mentre la sua area totale rimane costante.

Gli eventi termici si presentano nel termogramma come picchi o come inflessioni della linea di base a seconda della loro natura.

Polimeri analizzati tramite DSC

La calorimetria differenziale è una tecnica usata per studiare cosa succede al polimero quando viene riscaldato, quindi per studiare le transizioni termiche.

Le curve DSC riflettono le variazioni energetiche del polimero esaminato. Le variazioni strutturali subite dal polimero sono accompagnate da effetti energetici in modo da avere grafici caratteristici per transizioni vetrose, fusioni e cristallizzazioni.

Con questo metodo possono essere studiati:

- T_g , (temperatura di transizione vetrosa) di materiali amorfi e semicristallini;
- la cristallizzazione di polimeri semicristallini;
- entalpia (ΔH);
- purezza del materiale e identificazione di materiali incogniti;
- Capacità termica C_p .

Polimeri semicristallini

La transizione avviene a T costante ed è evidenziata da un picco endotermo (la convenzione endo e eso è arbitraria, quindi il picco può essere rivolto verso il basso o verso l'alto) ed è posizionato a cavallo della temperatura di fusione T_m (fig. 3.14). L'area di picco è proporzionale alla massa, all'entalpia di fusione e alla percentuale di cristallinità del campione.

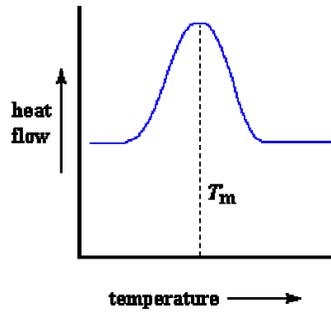


Fig. 3.14 – Picco che evidenzia la transizione nei polimeri semicristallini.

Polimeri amorfi

Questi polimeri si possono trovare in tre stati fisici diversi: vetroso, gommoso, viscofluido. Nello stato vetroso si hanno movimenti vibrazionali degli atomi attorno alle posizioni di equilibrio. Nello stato gommoso si possono avere vibrazioni di torsione delle unità macromolecolari e le catene sono rese relativamente flessibili.

Nello stato viscofluido si ha elevata mobilità delle catene che assumono conformazioni disordinate.

Il passaggio tra stato vetroso e gommoso è chiamata transizione vetrosa ed è caratterizzata da un flesso nel tracciato DSC in corrispondenza della T_g (fig. 3.15), dovuto a una modesta variazione nella capacità termica in funzione di T .

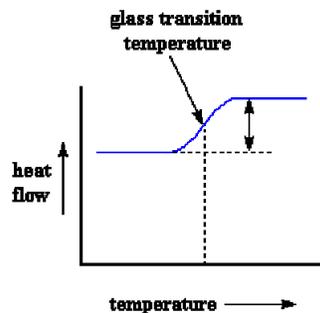


Fig. 3.15 – Transizione vetrosa nei polimeri amorfi.

Forma generale di un tracciato DSC

Un tracciato DSC schematizzato nella figura sottostante (fig. 3.16) riporta:

- T_g : temperatura di transizione vetrosa;
- T_c : temperatura di cristallizzazione;
- T_m o T_f : temperatura di fusione;

- T_o : temperatura di ossidazione;
- T_d : temperatura di decomposizione alla quale si ha la rottura dei legami covalenti tra gli atomi del polimero.

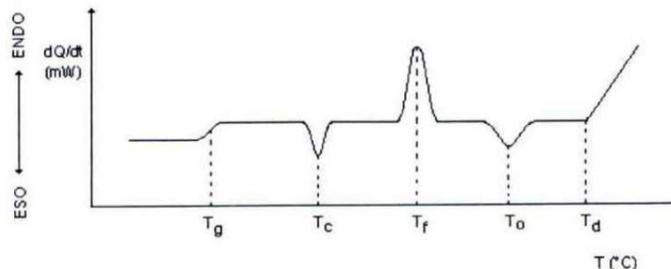


Fig. 3.16 – Forma generale di un tracciato DSC.

3.2 Reometri

La reologia è la disciplina che studia i fenomeni connessi al flusso e alla deformazione di materiali complessi che non obbediscono, cioè, a delle leggi semplici di comportamento. Studia la deformazione di un corpo sotto l'azione di uno sforzo.

I solidi ideali si deformano elasticamente. L'energia di deformazione viene recuperata interamente alla cessazione dello sforzo.

I fluidi ideali (liquidi e gas) si deformano irreversibilmente. L'energia di deformazione viene dissipata all'interno dei fluidi sotto forma di calore e non può essere recuperata alla cessazione dello sforzo.

Nella realtà non troviamo né solidi ideali, né fluidi ideali. Solo pochi liquidi si avvicinano nella realtà, come comportamento, a quello dei liquidi ideali. La maggior parte dei liquidi mostrano reologicamente un comportamento che li classifica nella regione tra i liquidi e i solidi: essi sono sia elastici che viscosi e possono essere definiti "viscoelastici".

I solidi possono essere soggetti a sforzi sia di trazione che di taglio, mentre i fluidi possono subire solo sforzi di taglio (tangenziali).

I solidi ideali (elastici) soggetti a sforzo di taglio reagiscono con una deformazione:

nella deformazione a taglio, ad un cubetto elementare di materiale appoggiato su di un piano viene applicata una forza F tangenziale alla superficie superiore di area A . Tale superficie si sposta, rispetto a quella inferiore, di una quantità ΔL e l'angolo alla base risulta distorto di una quantità α . Lo spostamento ΔL è tanto più grande quanto più grande è F , mentre diminuisce

all'aumentare dell'area A ed aumenta con lo spessore L . Introducendo un coefficiente di proporzionalità G si può scrivere:

$$\gamma = \tan \alpha = \frac{\Delta L}{L} = \frac{1}{G} \cdot \frac{F}{A}$$

dove $\tan \alpha$ è la misura della *deformazione a taglio* γ che, per angoli molto piccoli si identifica con α . F/A rappresenta lo *sforzo tangenziale* o *di taglio*, τ , e la relazione fra sforzo di taglio e deformazione è

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (1)$$

dove G è il *modulo di rigidità a taglio* o *modulo elastico tangenziale* o *modulo di Young tangenziale*.

L'eq. (1) è un'espressione della legge di Hooke e spesso si trova scritta nella forma

$$\tau = G\gamma$$

Il modulo di Young in questa equazione è un fattore legato principalmente alla natura chimico-fisica del solido. Esso definisce la resistenza del solido rispetto alla deformazione.

Una proprietà caratteristica di un materiale liquido è la sua *viscosità*. La viscosità può essere definita come la *resistenza al flusso opposta da un fluido*. Essa è *dovuta all'attrito interno tra le sue unità costituenti (atomi o molecole)*.

Consideriamo il flusso laminare di un liquido (fig. 3.17). Una forza tangenziale F agisce sul piano α in un punto a . Il piano α si muove rispetto al piano stazionario β , trascinando con sé gli strati paralleli di liquido compresi nello spazio tra i piani α e β . La velocità del liquido in ogni strato è funzione della distanza l tra α e β . Cioè i piani paralleli al piano su cui è applicata la forza tangenziale vengono trascinati con velocità decrescente.

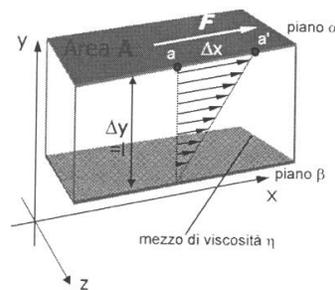


Fig. 3.17 – Flusso laminare.

Si evidenzia un attrito allo scorrimento reciproco di uno strato di particelle sull'altro, per il quale vale la *legge di Newton*:

$$F = \eta A dv/dl$$

e poiché $\tau = F/A$ (forza applicata sull'area A), si ottiene

$$\tau = \eta dv/dl$$

dove η è una misura dell'attrito interno e τ è lo sforzo tangenziale applicato.

Il flusso laminare nei liquidi si ha già per piccolissimi valori di sollecitazione tangenziale. Tutti i fluidi che obbediscono alla legge di Newton si dicono *fluidi Newtoniani*.

Se una particella si muove con velocità v , nel tempo t avrà percorso uno spazio $\Delta x = vt$ (il punto a diventa il punto a'). D'altra parte si è già trovato il valore della deformazione tangenziale $\gamma = \Delta x/l$, per cui $\tau = \eta(d/dl)(dx/dt) = (d/dt)(dx/dl) = \eta \frac{d\gamma}{dt}$.

Si ha così un altro modo di esprimere la legge di Newton, in cui compare la *velocità di deformazione tangenziale*. In un diagramma sforzo tangenziale ÷ velocità di deformazione tangenziale, i fluidi newtoniani sono rappresentati (fig. 3.18) da una retta, la cui pendenza vale η , coefficiente di viscosità. Si definisce *fluidità* il reciproco della viscosità del fluido, cioè $1/\eta$.

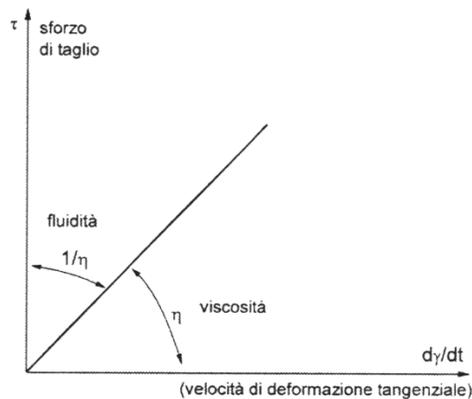


Fig. 3.18 – *Fluido newtoniano.*

La relazione tra lo sforzo di taglio applicato ad un fluido e la velocità di deformazione da esso acquisita è lineare: la pendenza della retta è la viscosità del fluido.

Da notare che le leggi del flusso viscoso valgono non solo per i liquidi, ma anche per solidi amorfi quali vetri e polimeri termoplastici in determinati campi di temperatura. Si noti ancora che mentre per i solidi elastici esiste (legge di Hooke) una proporzionalità diretta tra sforzo e deformazione (espressa tramite il modulo di rigidità G secondo la $\tau = G\gamma$), per i corpi viscosi si ha proporzionalità diretta tra sforzo e velocità di deformazione. Inoltre, mentre una deformazione elastica è completamente e istantaneamente recuperabile annullando lo sforzo applicato, una deformazione viscosa è totalmente irreversibile.

A temperatura costante la viscosità deve rimanere costante: se questo non si verifica il fluido si definisce *non newtoniano*. Per questi fluidi la viscosità è funzione dell'entità della sollecitazione applicata e della conseguente velocità di deformazione acquisita.

In essi la viscosità può variare in due modi (fig. 3.19): si può avere una curva propria dei *fluidi pseudoplastici*, in cui la viscosità diminuisce continuamente (fluido che si assottiglia se sottoposto ad uno sforzo di taglio) oppure una curva propria dei *fluidi dilatanti*, in cui la viscosità aumenta continuamente.

Questo secondo tipo di comportamento si riscontra molto più raramente. Per i fluidi non newtoniani anziché la legge di Newton si usa una *legge di potenza*:

$$\tau = \eta(d\gamma/dt)^n$$

ove n ($= 1$ per un fluido newtoniano) è < 1 per un fluido pseudoplastico e > 1 per un fluido dilatante.

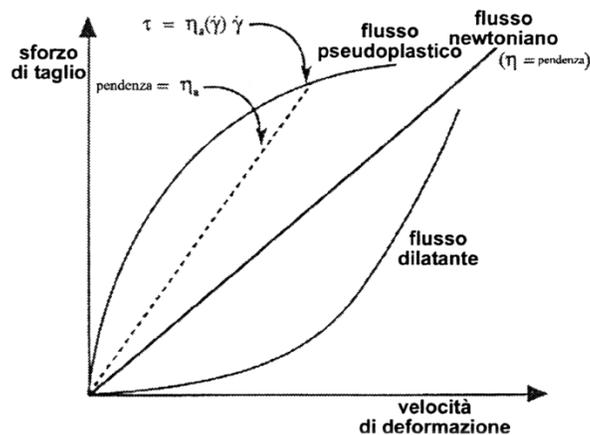


Fig. 3.19 – Fluidi newtoniani e non newtoniani.

La *reometria* è il capitolo della reologia che si occupa della misura delle proprietà e delle costanti reologiche, ossia della determinazione delle curve di flusso. A tal fine si impiegano i *viscosimetri* o *reometri* e con tali strumenti si determinano le caratteristiche in regime di taglio, tipicamente la viscosità η .

In tutte le misure di viscosità viene sempre misurata *la resistenza che un fluido oppone a lasciarsi deformare* quando viene sottoposto ad una sollecitazione tangenziale. Ciò che cambia nei diversi metodi di misura è il modo in cui questa forza viene applicata e in cui la resistenza viene misurata. Poiché la determinazione della viscosità è basata sulla misura di una forza che

agendo sulla superficie dei fluidi ne provoca lo spostamento, il reometro deve adottare la geometria di applicazione della forza idonea a generare il flusso laminare da misurare.

Le condizioni per il test sono:

- a) *moto laminare*: il taglio applicato deve portare solo ad un moto laminare (il flusso laminare è quello più frequente per i fluidi polimerici a causa delle loro elevatissime viscosità);
- b) *flusso stazionario*: nella legge di Newton lo sforzo di taglio applicato è correlato al gradiente di velocità. Lo sforzo di taglio deve essere tale da mantenere una velocità di flusso costante. La misura deve essere fatta dopo un certo tempo dall'applicazione della τ ;
- c) *assenza di slittamento*;
- d) *il campione deve essere omogeneo*: il campione deve reagire uniformemente allo sforzo di taglio applicato;
- e) *durante la prova non si devono avere variazioni chimico-fisiche nel campione*: i fenomeni di indurimento e degradazione devono essere evitati;
- f) *assenza di elasticità*: molti campioni, come i fusi polimerici o le soluzioni polimeriche, danno una risposta viscosa e una risposta elastica di taglio. Quando l'elasticità prende il sopravvento i risultati del test non possono più essere valutati in termini di viscosità.

La misura della viscosità viene effettuata da reometri di tipo *non rotazionale* o di tipo *rotazionale*.

Reometri a capillare a pressione variabile

- 1) *Reometri di tipo generale* (fig. 3.20)

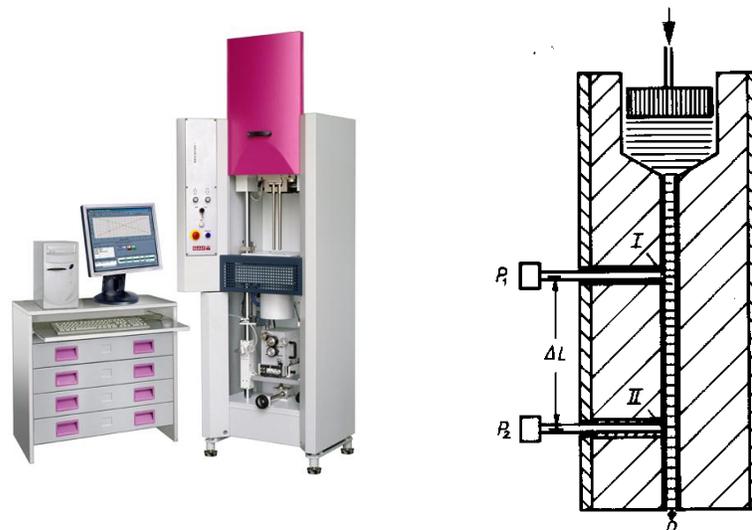


Fig. 3.20 – Reometro a capillare di tipo generale.

Il reometro a tubo capillare permette lo studio di materiali sottoposti a gradienti di scorrimento molto elevati. Inoltre, la possibilità di imporre forze estremamente elevate permette la misura di fluidi con viscosità molto elevate.

Il liquido viene spinto (generalmente mediante un pistone o un compressore a vite) attraverso un canale di dimensioni trasversali relativamente piccole (necessario per poter rispettare l'ipotesi di flusso laminare). Viene misurata la variazione di pressione tra l'imbocco e l'uscita del condotto (dove la pressione è generalmente quella atmosferica). Nota la portata che attraversa il condotto (determinata dalla velocità di avanzamento del pistone), è possibile misurare la viscosità del fluido.

Nel caso in cui la sezione del capillare sia circolare, la viscosità è data per fluidi Newtoniani da:

$$\eta_N = \left(\frac{\pi R^4}{8L} \right) \cdot \left(\frac{\Delta P}{Q} \right)$$

Per fluidi non Newtoniani l'equazione si modifica così:

$$\eta = \eta_N \cdot \left(\frac{4n}{(3n + 1)} \right) = \left(\frac{\pi R^4}{8L} \right) \cdot \left(\frac{\Delta P}{Q} \right) \cdot \left(\frac{4n}{(3n + 1)} \right)$$

dove:

- L = lunghezza del capillare
- Q = portata volumetrica del fluido;
- ΔP = differenza di pressione fra l'imbocco e l'uscita del condotto;
- R = raggio del capillare;
- n = pendenza della curva dello sforzo alla parete in funzione del gradiente di scorrimento Newtoniano.

2) Reometri a capillare a gravità (fig. 3.21)

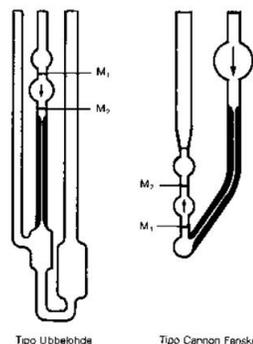


Fig. 3.21 – Tipologie di reometri a capillare a gravità.

Il campione scorre nel capillare a causa del suo stesso peso. Il liquido viene posto in una camera superiore che conduce all'entrata del capillare. Il peso della colonna di liquido è eguale all'energia potenziale del campione stesso che costringe il liquido a scorrere nel capillare. Le misure di viscosità di un modello come l'Ubbelohde richiedono la conoscenza dell'intervallo di tempo Δt necessario perché una certa quantità di liquido passi attraverso il capillare, o che il livello del liquido scenda dal punto M_1 al punto M_2 .

3) Viscosimetri per fusi (fig. 3.22)

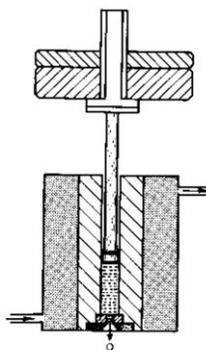


Fig. 3.22 – Viscosimetro per fusi.

Sono viscosimetri a capillare relativamente semplici usati per la determinazione della viscosità di fusi polimerici. Il polimero viene fuso in una camera cilindrica e poi estruso per mezzo di un'asta. La bocca di uscita è costituita da un capillare molto corto ($L/D = 10/1$). Questa lunghezza di capillare è ovviamente insufficiente per garantire le condizioni di stato stazionario e moto laminare tra l'entrata e l'uscita. Una considerevole aliquota dell'energia potenziale del sistema deve essere impiegata per far uscire il campione dall'orifizio terminale e per vincere la turbolenza all'entrata del capillare. Anche gli effetti di uscita devono essere presi in considerazione in quanto, l'estruso possiede un'energia cinetica che non era presente all'entrata del campione nel capillare. La misura della viscosità si basa sulla determinazione della quantità di campione estruso in un certo intervallo Δt .

Quando si usano fusi polimerici i risultati delle prove possono differire del 30% dai valori ottenuti con viscosimetri del tipo a capillare lungo.

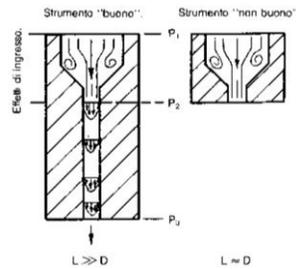
4) *Viscosimetri ad orifizio* (fig. 3.23)

Fig. 3.23 – *Tipologie di viscosimetri ad orifizio.*

Come principio di funzionamento anche questi sono viscosimetri a capillare che sfruttano la forza di gravità. Il capillare è però molto corto ed in certi casi si riduce ad un foro. Se una tazza contenente il fluido si svuota attraverso un foro praticato, il tempo impiegato a svuotarsi è proporzionale alla viscosità del fluido stesso.

Reometri rotazionali

Un metodo alternativo è quello utilizzato nel *reometro rotante* (vedi fig. 3.24).



Fig. 3.24: *Reometro rotazionale.*

Il principio del reometro rotante consiste nel far muovere la parete del recipiente in cui il fluido è contenuto piuttosto che far muovere il fluido in un dispositivo in cui le pareti rimangono fisse. Per dare continuità al movimento, le pareti sono normalmente circolari e concentriche, di cui la più esterna viene messa in rotazione e l'altra rimane fissa. Il fluido posto tra le pareti esercita una forza resistente sulla parete in movimento proporzionale alla sua viscosità.

Con i reometri rotazionali si misurano la velocità di rotazione (velocità angolare) dell'elemento rotante e il momento torcente (M) per avere una data velocità di rotazione.

1) *Reometro a cilindri coassiali (Couette)* (fig. 3.25)

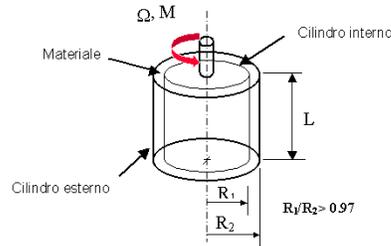


Fig. 3.25 – *Reometro a cilindri coassiali.*

E' molto versatile e necessita abbondanti volumi di campione.

E' costituito da una tazza cilindrica contenente un secondo cilindro coassiale. Uno dei due cilindri, solitamente quello interno (con raggio R_1), è posto in rotazione rispetto a quello fermo, esterno (con raggio R_2). Il fluido è sottoposto a moto di scorrimento nell'intercapedine h ($R_2 - R_1$), fra la tazza e il cilindro. I valori di viscosità sono dati dall'equazione

$$\eta = M(R_2 - R_1) / (2\pi R_2^3 \Omega L)$$

dove: M = coppia
 L = altezza del cilindro
 Ω = velocità angolare

I fluidi a viscosità elevata sono di difficile impiego nel reometro Couette, soprattutto per la difficoltà di caricamento ed adesione.

2) *Reometro piatto-piatto o cono-piatto*

Nel caso si debbano misurare elevate viscosità si utilizza più frequentemente il reometro piatto-piatto o cono-piatto. In questo caso il fluido è compreso tra due utensili circolari, uno dei quali è posto in rotazione. Le superfici di scorrimento sono in questo caso piatte o coniche.

Il *reometro piatto-piatto* (fig. 3.26) è necessario quando si ha un campione poco viscoso.

La viscosità nel reometro piatto-piatto è data da:

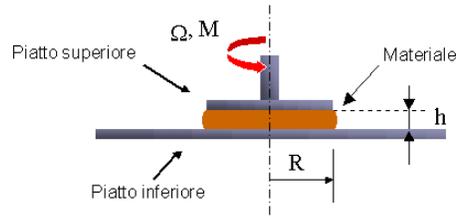


Fig. 3.26 – Reometro piatto-piatto.

$$\eta = \frac{2Mh}{\pi R^4 \Omega}$$

- dove: M = coppia
 h = intercapedine tra i due piatti
 Ω = velocità angolare del piatto rotante
 R = raggio del piatto

Il *reometro cono-piatto* (fig. 3.27) è utilizzabile quando il campione è disponibile in quantità limitata.

La viscosità nel reometro cono-piatto è data da:

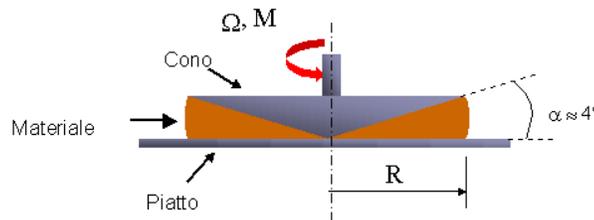


Fig. 3.27 – Reometro piatto-cono.

$$\eta = \frac{3M\alpha}{2\pi R^3 \Omega}$$

- dove: M = coppia
 α = angolo del cono
 Ω = velocità angolare del cono rotante
 R = raggio del cono-piatto

3.5 Tecniche per la degradazione dei materiali per la valutazione delle variazioni delle proprietà meccaniche in seguito ad invecchiamento

Il termine *degradazione*, che di solito è impiegato per indicare la demolizione della struttura molecolare di un composto, nel caso dei materiali polimerici è usato in senso più ampio per definire *processi che comportano modificazioni chimiche di entità limitata, il cui effetto è però rilevante sulle proprietà fisico-meccaniche caratteristiche del materiale*. Quindi, in generale, consiste nel *deterioramento delle proprietà di un polimero*.

I materiali polimerici organici subiscono facilmente processi di degradazione per effetto di agenti fisici quali calore (in questo caso si parla di degrado termico), luce, radiazioni ad elevata energia, raggi ultravioletti presenti nella luce solare, fuoco (degrado per combustione) deformazioni meccaniche, ecc. e di agenti chimici quali ossigeno, ozono, acqua, inquinanti atmosferici, ecc.

Tutti i materiali polimerici sono esposti a processi di degradazione in due fasi della loro vita:

1. nella trasformazione per stampaggio, estrusione, filatura, ecc., a causa dell'azione combinata di sollecitazione meccaniche, del calore e dell'ossigeno (cioè durante le operazioni tecnologiche che lo trasformano in un prodotto finito);
2. nell'impiego, per l'azione della luce, dell'ossigeno, di inquinanti atmosferici e di eventuali agenti specifici che dipendono dal tipo di applicazione (cioè si ha un attacco da parte dell'ambiente in cui il polimero si trova ad operare). Quando il processo di degradazione delle proprietà del polimero avviene nel tempo, si parla di *invecchiamento*.

Nella maggioranza dei casi il *degrado si manifesta con perdita di colore e ingiallimento, ma il fenomeno più preoccupante è l'infragilimento del materiale*.

In generale tutti i materiali polimerici devono essere protetti dall'azione dei processi di degradazione mediante sistemi stabilizzanti, ma, purtroppo lo studio dei processi di degradazione è reso difficile dalla loro complessità dovuta alla concomitanza di meccanismi diversi nel caso dell'azione combinata di più agenti di degradazione. Inoltre, la natura chimica delle strutture anomale o delle impurezze promotrici di fenomeni di degradazione, nella maggior parte dei casi non può essere individuata perché la loro concentrazione è al di sotto del limite di rivelazione da parte dei metodi analitici oggi disponibili.

Lo studio dei fenomeni di degradazione può essere affrontato in due modi diversi a seconda che l'obiettivo sia la loro descrizione (studio tecnologico) o la comprensione del meccanismo

con cui essi avvengono (studio scientifico). Nel caso dello studio tecnologico si studia e si valuta l'evoluzione di una o più proprietà che condizionano l'uso del materiale, in funzione del tempo di esposizione agli agenti di degradazione. Lo studio tecnologico fornisce il limite di tempo al di là del quale tali proprietà sono scese al di sotto del limite minimo richiesto per l'impiego del materiale (tempo di vita utile).

Questo parametro è indispensabile per la progettazione di strutture e manufatti in materiali polimerici ma non fornisce indicazioni sulle cause del fenomeno di degradazione e quindi sui possibili metodi per rallentarlo e prolungare la vita del materiale che devono perciò essere elaborati su basi empiriche.

Lo studio scientifico si propone di identificare i meccanismi chimici e fisici che avvengono a livello molecolare durante il processo di degradazione e che sono responsabili del deterioramento delle proprietà del materiale a livello macroscopico. La conoscenza dei meccanismi di degradazione fornisce una base razionale per la messa a punto di metodi di protezione del materiale.

Un problema comune agli studi di tipo sia tecnologico che scientifico dei fenomeni di degradazione e stabilizzazione dei materiali polimerici, riguarda la loro durata nel tempo che, a seconda delle applicazioni, può arrivare anche fino a 10, 20 o 30 anni. Per poter utilizzare i risultati dello studio è quindi necessario che esso sia effettuato in condizioni in cui il fenomeno di degradazione avvenga ad una velocità molto più elevata di quella del fenomeno da studiare. Queste condizioni, dette condizioni "accelerate" devono essere tuttavia scelte accuratamente in modo tale da accelerare i fenomeni chimici e fisici che avvengono nel processo di degradazione da studiare, senza modificarne il meccanismo.

3.5.1 Degradazione per uso esterno (UV, umidità, cicli di caldo e freddo)

La maggior parte dei materiali polimerici sono soggetti a reazioni di degradazione o ossidazione quando sono esposti alla radiazione solare. Fra tutti i materiali, i polimeri sono i più sensibili al danno da radiazioni. La radiazione UV può apportare profonde modifiche alla struttura molecolare del polimero attraverso la rottura di un legame covalente in catena ed una successiva reticolazione. La degradazione inizia con la formazione di radicali che attaccano altre catene polimeriche, creando ramificazioni, reticolazioni o ulteriore formazione di radicali. Man mano che aumenta il grado di reticolazione il polimero diventa fragile, cambia colore e le sue proprietà si modificano. Si può riscontrare che all'aumentare del tempo di

esposizione alla luce solare (e quindi alle radiazioni UV) la resistenza meccanica (intesa sia come carico di rottura che modulo elastico) inizialmente cresce, in quanto la degradazione iniziale aumenta alquanto la densità dei legami trasversali. Successivamente l'attacco continuo dei radicali liberi indebolisce ed infrangilisce il materiale polimerico, e la resistenza diminuisce rapidamente.

Come indici del degrado termico dei materiali polimerici si possono considerare la temperatura alla quale il materiale perde il 50% del proprio peso in 30 min oppure la percentuale di perdita di peso in un minuto a 350°C. In generale ai materiali polimerici vengono aggiunti degli additivi stabilizzanti che consentono di aumentare la resistenza ad alta temperatura.

I materiali polimerici hanno in genere una buona resistenza ad acidi e basi inorganiche, ma possono interagire con solventi organici. La solubilità di un polimero dipende dall'affinità dei gruppi caratteristici della macromolecola con il solvente. I fenomeni di degrado non danno la completa dissoluzione del polimero, ma comportano la diffusione delle molecole del solvente (molto più piccole delle catene polimeriche) all'interno del polimero. Ciò porta alla diminuzione della sua temperatura di transizione vetrosa (plasticizzazione). Se il polimero ha gruppi polari e buone affinità con l'acqua, come nel caso delle poliammidi, anche l'umidità ambientale può provocare fenomeni analoghi.

Tutti questi meccanismi di degradazione stanno alla base di quella che è la chimica della stabilizzazione, differenziata negli specifici eventi degradativi (luce, temperatura, umidità, ossigeno, polvere, ecc.).

L'esigenza che si verifica è quella di predire questi meccanismi di degradazione. Per ciò si cerca di "velocizzare" questi meccanismi, simulando il più possibile le condizioni di esposizione del manufatto/materiale.

Partendo dal presupposto che una simulazione precisa è impossibile si sono sviluppate nel tempo alcune procedure standard per l'esposizione di materiali in modo tale che, almeno tra loro, possa esserci una accettabile riproducibilità dei risultati.

Esistono delle strumentazioni e delle metodologie che vengono generalmente utilizzate per sottoporre i materiali a cicli di invecchiamento "accelerati" rispetto all'esposizione naturale. Queste tecniche sono utilissime per paragonare il comportamento di diversi materiali, ma tutte le variabili devono essere attentamente valutate se si può predire la degradazione nel tempo. Partendo dal presupposto che non si possano riprodurre esattamente tutte le variabili esterne,

anche perché è proprio lo stesso “invecchiamento naturale” che non è riproducibile, sono stati sviluppati degli apparecchi e delle metodologie che consentono il controllo delle variabili più importanti, quali lo spettro di emissione delle lampade, la potenza emessa, la temperatura, l’umidità, ecc. Possiamo quindi dire che un materiale esposto in una macchina di invecchiamento accelerato, se tutte le variabili sono tenute sotto controllo, degrada allo stesso modo per lo stesso numero di ore di esposizione.

Un buon laboratorio per studiare l’invecchiamento dei polimeri dovrebbe disporre di:

- **postazione per invecchiamento naturale esterno:**

l'invecchiamento naturale, anche se non riproducibile, dovrebbe essere tenuto sempre in considerazione.

I portacampioni non devono interferire con la degradazione, e quindi essere di materiale inerte.

E' bene decidere se ripulire i campioni a intervalli periodici o no.

L'ideale sarebbe avere una stazione climatica che registri i dati in continuo (umidità, temperatura, etc.);

- **degradazione termica: stufe termoventilate capaci di lavorare in aria, sotto vuoto e con correnti di gas specifici:**

sono state sviluppate diverse tecniche per lo studio dei meccanismi di degradazione termica dei polimeri e tutte sono basate sull’analisi dei prodotti volatili che vengono generati dalla degradazione. Tutte le tecniche di pirolisi sono essenzialmente costituite da una fase o da un sistema per la separazione della miscela più o meno complessa di prodotti di pirolisi e da una fase di analisi strutturale. Le tecniche che fino ad ora sono state utilizzate sono l’analisi termica di volatilizzazione, la pirolisi-gas cromatografica e la pirolisi diretta nello spettrometro di massa. Per fare un esempio, l’analisi termica di volatilizzazione è una tecnica in cui la pirolisi viene condotta sotto vuoto e i prodotti di decomposizione vengono raccolti ed analizzati successivamente alla degradazione termica;

- **strumenti per lo studio della foto-ossidazione di materiali polimerici:**

il fotoinvecchiamento naturale dei materiali polimerici è influenzato da un gran numero di variabili dettate dalle condizioni atmosferiche. Alcune di queste sono:

l'esposizione alla luce solare (dipendente dalla posizione geografica), la temperatura (escursione giorno-notte), l'umidità, inquinanti presenti in atmosfera ecc.

Esiste una molteplicità di apparecchiature per la foto-ossidazione accelerata, che utilizzano durante la simulazione diverse sorgenti luminose, diverse controlli della temperatura e dell'umidità.

Alcuni tra gli apparecchi più diffusi sono: *UVCON*[®] che utilizza lampade a fluorescenti, *Fadeometer*[®] che utilizza la radiazione UV-visibile sviluppata da un arco tra elettrodi e carbone, *Weatherometer*[®] che utilizza sorgenti luminose a Xenon filtrati a 290 nm in condizioni molto simili a quelle naturali, *Xenotest*[®] 1200 che ha caratteristiche molto simili al weatherometer e il *Sepap 12.24*[®] che utilizza come sorgenti luminose 4 lampade da 400W a vapori di Hg ad alta pressione.

Tutti questi apparecchi da laboratorio sono progettati per avere un buon controllo ed una elevata riproducibilità dell'intensità e dello spettro della radiazione emessa dalle lampade utilizzate, della temperatura, del flusso d'aria che raggiunge i campioni e del grado di umidità relativa.

Gli apparecchi di tipo Xenotest 1200 riproducono bene lo spettro della radiazione solare, necessitano però di un maggior controllo nel mantenere costante l'intensità e lo spettro della radiazione incidente su campioni. Invece, le apparecchiature che usano lampade ad alta pressione di mercurio come sorgenti luminose presentano minori inconvenienti sul controllo della temperatura e della radiazione UV per lunghezze d'onda inferiori a 290 nm, ma rispetto alle lampade a Xenon riproducono meno bene nella regione spettrale tra 370 e 450 nm la radiazione solare.

Con l'utilizzo di altri strumenti e tecniche, quale la spettroscopia d'assorbimento e di riflessione UV-visibile, si possono registrare spettri su materiali polimerici, registrare spettri UV-visibile in riflessione seguendo la variazione di colore di parti di manufatti. L'elaborazione degli spettri di riflettanza con l'utilizzo di software permette il calcolo sia dell'indice di rifrazione sia dell'indice di giallo e/o di bianco di materiali polimerici in funzione del tempo di foto-ossidazione accelerata.

Inoltre, tutti i processi radicalici indotti in condizioni foto-ossidative in polimeri possono essere direttamente seguiti con spettroscopia ESR. Con questa tecnica spettroscopica gran parte dei radicali a breve tempo di vita può essere identificata.

Nel caso della degradazione da raggi UV, per aumentare la vita del polimero, si aggiungono ad esso prima del processamento, degli additivi stabilizzanti in grado di reagire coi radicali appena formati, bloccandoli.

Alternativamente, si possono aggiungere al polimero dei pigmenti di sostanze che impediscono la penetrazione della radiazione, assorbendola in corrispondenza allo strato più esterno del materiale.

Cap. 4 Caratterizzazione mediante test di trazione e DMA e analisi dei risultati per un materiale d'interesse.

4.1 Tipologie di polimeri studiati

Il materiale testato e studiato prende il nome di Pebax[®], il cui produttore è il gruppo francese Arkema, nato nell'Ottobre del 2004 e che oggi conta più di 18.600 impiegati in tutto il mondo per creare una società che mira all'innovazione, alla crescita e al miglioramento delle performance dei materiali sviluppati e prodotti.

Il polietere blocco amide Pebax[®] è un elastomero termoplastico o un poliammide flessibile senza plasticizzanti appartenente alla famiglia dei tecnopolimeri (materie plastiche ad elevate prestazioni) e consiste di una catena lineare regolare di segmenti rigidi di poliammide e di segmenti flessibili di polietere (fig. 4.1). Sono facili da processare per stampaggio ad iniezione ed estrusione di forme o film e possono essere fatti fondere facilmente e poi miscelati con altri polimeri.

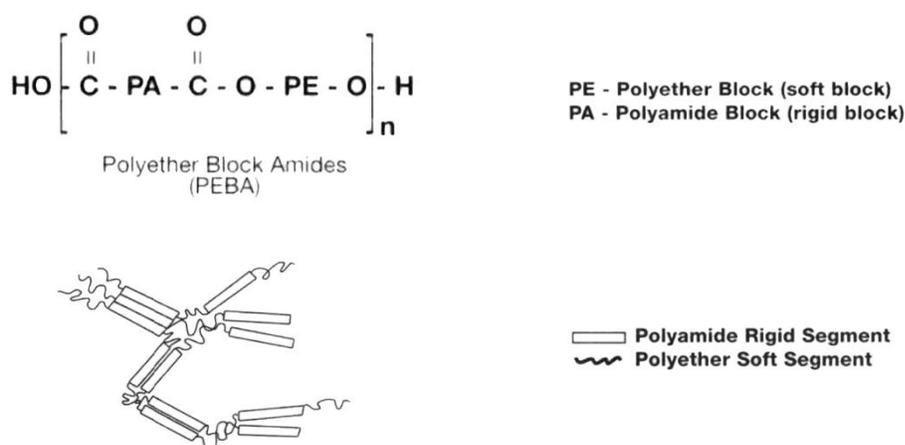


Fig. 4.1 – Formula chimica del Pebax[®] e disposizione dei segmenti rigidi e flessibili.

Grazie alla loro composizione chimica particolare si può ottenere una vasta gamma di proprietà fisiche e meccaniche variando i diversi tipi di blocchi monomerici e i loro rapporti, ottenendo così diversi tipi di Pebax[®] le cui proprietà possono avvicinarsi a quelle dei poliammidi o essere più simili alle proprietà degli elastomeri.

Esistono due categorie di Pebax[®] che si differenziano per la loro derivazione e sono il Pebax[®] Standard e il Pebax[®] Rnew, rispettivamente, le cui proprietà e caratteristiche dichiarate dall'azienda produttrice vengono riportate di seguito.

4.1.1 Pebax[®] Standard

Il Pebax[®] Standard (polietere ammidato a blocchi) è un polimero termoplastico costituito da blocchi di copolimeri che consistono in una sequenza di segmenti di poliammide e di segmenti di polietere. I blocchi di poliammide sono di PA12, mentre i segmenti di polietere sono segmenti di politetrametilene glicolico (PTMG). Questa composizione conferisce al materiale le seguenti proprietà:

- leggerezza: i materiali Pebax[®] hanno una densità molto bassa che permette di creare componenti leggere;
- grande flessibilità: offre la massima resistenza quando si ha bisogno di supporto, ma offre flessibilità quando si ha bisogno di muoversi. Combinando alcuni tipi di Pebax in un unico componente si offre rigidità, ma allo stesso tempo flessibilità;
- elevata resistenza alla deformazione e alla compressione;
- eccezionali proprietà a basse temperature (flessibilità, resistenza all'impatto, basso irrigidimento): i Pebax[®] non irrigidiscono in acqua fredda;
- facile processabilità: il Pebax[®] ha un'eccellente processabilità in ognuna delle maggiori tecnologie di processo dei materiali termoplastici (stampaggio ad iniezione, estrusione, assemblaggio);
- proprietà di barriera: i film estrusi dal Pebax[®] sono completamente impermeabili, pur mantenendo la loro permeabilità al vapore acqueo. Poiché i film Pebax[®] non sono porosi, sono usati come barriera di protezione dai microbi. Tutti questi vantaggi rendono il Pebax[®] un materiale traspirante;
- buone proprietà elettriche e chimiche: possiedono proprietà antistatiche usate per prevenire l'attrazione della polvere, indipendentemente dalle condizioni atmosferiche di umidità relativa. Grazie alla loro struttura chimica, possono assorbire e controllare la liberazione di molecole volatili (fragranze, olii, insetticidi, ecc.). I prodotti Pebax[®] in generale possiedono una buona resistenza agli agenti chimici. Essi possono gonfiarsi ed ingrossare in alcuni solventi e questo vale soprattutto per i Pebax[®] più soffici;

- capacità di assorbire aromi e profumi;
- offrono resistenza agli UV: utilizzando degli additivi UV selezionati in base alla richieste e al futuro utilizzo del materiale;
- il Pebax[®] è eccezionale in due cose: nel tempo di vita e nella consistenza del colore che dura nel tempo.

Ciò che differenzia il Pebax[®] Standard da quello rinnovabile è la sua derivazione, infatti, il Pebax[®] Standard, è un polietere ammidico a blocchi dove i blocchi di poliammide sono di PA12. Il PA12 è un poliammide prodotto dalla stessa azienda Arkema nel 1942 e il suo nome commerciale è *Rilsan[®] poliammide 12* e presenta queste principali proprietà:

- eccellente resistenza termo-meccanica e una buona resistenza all'impatto a basse temperature e a temperatura ambiente. La transizione da fragile a duttile si ha ad una temperatura di 50°C.
- è di facile processabilità: fornito in polvere o a forma di pellet, può essere processato mediante stampaggio ad iniezione, estrusione, estrusione di film soffiati, ecc. il PA12 è disponibile in forma rigida, semi-flessibile, flessibile e anche rinforzato. E' adatto in modo eccellente alla rilavorazione e al recupero. Manufatti difettosi oppure scarti di produzione possono essere rilavorati e recuperati;
- resistenza ad agenti chimici: è resistente in linea generale ad una molteplicità di solventi organici ed alcali.
- più resistente all'idrolisi in confronto al PA6 e PA66. La matrice è meno idrofila, assorbe meno acqua anche a temperature più elevate e resiste perciò meglio ad un attacco idrolitico. Ha un basso assorbimento di umidità e a causa della sua bassa concentrazione di amido, può essere usato in ambienti umidi.
- buona resistenza ad alte temperature;
- basso coefficiente d'attrito e una buona resistenza all'abrasione;
- bassa densità (~ 1,01 g/cm³) e questo è un vantaggio economico sia per i costi che per le performance.

4.1.2 Pebax[®] Rnew

Oggi, uno dei grossi problemi da risolvere è quello delle emissioni ambientali ed è proprio per questa ragione che molte aziende si stanno sempre più orientando verso l'utilizzo

di tecnologie che consentono di avviare uno sviluppo responsabile (considerando il problema dell'energia, dei rifiuti e tenendo conto delle risorse rinnovabili) ed anche scegliendo di utilizzare un prodotto ricavato da risorse rinnovabili. Il Pebax[®] Rnew è considerato il primo elastomero termoplastico completo e, diversamente dal Pebax[®] Standard, è formato da blocchi di copolimeri costituiti da sequenze di PA11 e segmenti di polietere.

Il Pebax[®] Rnew permette di colmare quel gap esistente tra i materiali termoplastici e le gomme e può essere usato da puro, come un additivo o miscelato con altri polimeri o gomme e può anche essere rinforzato con dei riempitivi.

E' uno dei primi materiali che non necessita di compromessi per avere elevate performance. Le sue proprietà meccaniche, fisiche e chimiche offrono flessibilità in molte applicazioni.

Usando il Pebax[®] Rinnovabile tutte le proprietà intrinseche dei Pebax[®] Standard sono assicurate, anzi, in certe condizioni il suo comportamento è migliore. Infatti, il Pebax[®] Rnew ha una migliore resistenza all'impatto al freddo, una migliore flessibilità a basse temperature e una migliore resistenza a fatica a flessione. Inoltre presenta una più elevata resistenza termica. Ciò che contraddistingue il Pebax[®] Rinnovabile da tutti gli altri, è che esso è il primo elastomero termoplastico ricavato da risorse rinnovabili.

Le risorse rinnovabili sono risorse naturali organiche e il materiale che ne deriva può essere rinnovato alla stessa velocità con cui viene consumato. Il Pebax[®] Rnew ha più atomi di Carbonio nella sua catena proveniente dalle risorse rinnovabili, e riduce le emissioni di CO₂ e il consumo di energia, rendendolo la soluzione ideale per proteggere l'ambiente. Si riduce del 29% l'utilizzo di energia fossile e del 32% l'emissione di CO₂.

In questo modo si ripristina il bilancio del ciclo di CO₂ con la cattura di CO₂ e si riducono anche i costi essendo più leggero di altri materiali.

Questo materiale si adatta perfettamente al concetto di eco-design dei prodotti dedicati a rispondere alla volontà dei consumatori di rispettare l'ambiente, ma offre anche una resistenza imbattibile che permette di conservare lo stato estetico e una maggiore durata del prodotto.

Il fattore che differenzia il Pebax[®] Rnew dai restanti Pebax[®] è la sua derivazione dal PA11.

Negli ultimi 60 anni, il gruppo francese Arkema è stato il leader nel mondo nella chimica dell'acido 11-aminoundecanoico, che è prodotto da una risorsa vegetale, l'olio di ricino, usato per realizzare il PA11, il cui nome commerciale è *Rilsan[®] PA11*. Non rilascia nessun componente organico e la sua composizione non prevede la presenza di pigmenti ad alta

componente metallica, né di agenti vulcanizzanti. Gli agenti vulcanizzanti, in particolare, sono responsabili della reticolazione dei compound. Lo Zolfo è il principale agente vulcanizzante per quelle basi elastomeriche contenenti un numero sufficiente elevato di doppi legami nella loro struttura. Gli elastomeri saturi non possono essere reticolati dai tradizionali sistemi allo Zolfo a causa dell'assenza di doppi legami nelle macromolecole della base elastomerica. Essi vengono quindi vulcanizzati utilizzando perossidi organici, eventualmente assistiti da co-agenti o promotori per incrementare l'efficienza dei perossidi stessi.

Questo polimero garantisce una corretta soluzione di rivestimento che contribuisce alla salvaguardia dell'ambiente.

Il PA11 è usato in numerose applicazioni grazie alle sue proprietà:

- è facile da processare;
- si può usare in un ampio intervallo di temperature (-40°C / $+130^{\circ}\text{C}$);
- bassa densità ($\sim 1,03 \text{ g/cm}^3$), ed è circa 3-6 volte più leggero dei metalli;
- assorbe poco l'umidità e questo permette l'uso di questi materiali in ambienti umidi. Assorbe poco anche gli alcoli, gli acidi e gli esteri;
- offre una maggiore stabilità termica rispetto al PA12;
- la sua matrice può ospitare numerosi additivi, riempitivi, quali plasticizzanti, coloranti, lubrificanti, fibra di carbonio, ecc.
- dimostra una ottima resistenza all'impatto sia a temperatura ambiente che a temperature molto basse. La resistenza all'urto del PA11 a basse temperature è due volte quella del PA12. La resistenza all'urto non viene influenzata dal tenore di umidità assorbita.
- il PA11 mostra una buona resistenza all'abrasione (maggiore del PA12) e una buona resistenza alla propagazione di cricche;
- ha un'elevata resistenza all'invecchiamento. Per quanto riguarda la resistenza agli agenti atmosferici, il PA11 ha elevate performance in un ampia varietà di condizioni climatiche ed è particolarmente resistente alla degradazione dovuta ai raggi solari o alle piogge;
- ha un'elevata resistenza agli agenti chimici rispetto al PA12, rendendolo un materiale ideale per le applicazioni delle industrie petrolifere e del gas. Il PA11 offre una

barriera ai gas e ai liquidi migliore rispetto a quella offerta da ogni altro materiale termoplastico o gomma.

Una caratteristica fondamentale del Rilsan[®] PA11 è il suo minor impatto ambientale, infatti riduce le emissioni di gas serra e il consumo di risorse non rinnovabili ed ha una maggiore resistenza termica.

L'unico difetto del PA11 è che, avendo tutte le ottime caratteristiche delle poliammidi senza il loro difetto principale, l'igroscopicità, è reale il fatto che il costo superiore ne freni spesso l'utilizzo.

Nel settore medico, il PA11, soprattutto grazie alla sua stabilità chimica, la sua bassa permeabilità all'O₂ e alla CO₂, è usato per realizzare attrezzature mediche, cateteri, sacche contenenti soluzioni di nutrimento (flebo), involucri alimentari, ecc.

Nel settore sportivo, soprattutto grazie alla leggerezza, alla rigidità, alla resistenza all'abrasione e ai graffi, alla trasparenza, alla resistenza d'urto, alla capacità di resistere a tecniche di trattamento sulla superficie e alla stabilità è usato nei volani da badminton, negli strati superiori degli sci, nelle soles delle scarpe e in parti meccaniche di sci, calzature, racchette, ecc.

Trova impiego anche nel settore alimentare, tessile, automobilistico e in molte altre industrie.

4.1.3 Applicazioni

Il Pebax[®] è un materiale che trova impiego in numerosi settori, ad esempio, è impiegato anche nella realizzazione di attrezzature sportive in quanto: offre massima resistenza, ma allo stesso tempo flessibilità, non si irrigidisce a basse temperature, ha una densità molto bassa e questo permette di progettare componenti più leggere, è resistente a stress ripetuti, a deformazioni, a distorsioni e per questo ideale per la realizzazione di soles (fig. 4.2)



Fig. 4.2 – Soles realizzate in Pebax[®].

E' utilizzato per realizzare soles di scarpe (per il football americano, calcio, rugby, baseball, ecc.), ma anche per altri componenti delle calzature sportive, negli scarponi da sci e nelle palline da golf.

Esempi di aziende che producono attrezzature sportive e che hanno scelto il Pebax® Rnew sono Scarpa e Mizuno.

Questo materiale si è dimostrato in grado di assorbire vibrazioni e colpi e per questo viene utilizzato anche per la produzione di racchette da tennis.

È usato in molte applicazioni mediche grazie alla sua:

- biocompatibilità: le poliammidi sintetiche, in generale, sono materiali che possono essere degradati in ambiente biologico per il fatto che il legame ammidico è del tutto simile a quello peptidico presente nelle proteine (poliammidi naturali): su di esso possono pertanto agire i "normali" enzimi proteolitici. Inoltre il Pebax®, secondo le normative dell'USP, appartiene alla classe VI. In campo medico può essere usato per realizzare dispositivi che sono in contatto con superfici che risultano essere danneggiate e compromesse, per dispositivi a contatto con il sangue e che sono destinati a rimanervi in modo permanente e per dispositivi di impianto;
- sterilizzabilità: può essere sterilizzato mediante un processo di ossidazione dell'etilene, vapore, radiazioni gamma (sopra i 10Mrads);
- eccezionali proprietà meccaniche: leggerezza, flessibilità, resistenza chimica e di facile processabilità;
- traspirabilità;
- nel settore medico è utilizzato per produrre cateteri (per angiografia, angioplastica e urologia, vedi fig. 4.3), per il rivestimento del filo interdentale, per materiali chirurgici monouso, camici, guanti, coprimaterassi, medicazioni e adesivi medici (fasciature).

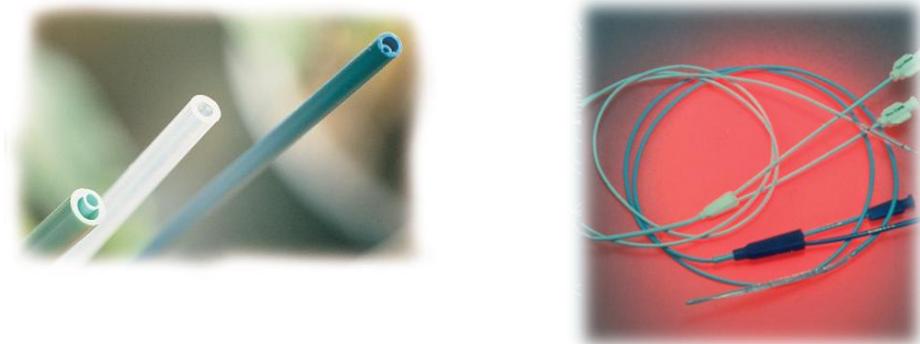


Fig. 4.3 – *Cateteri realizzati in Pebax®.*

Grazie alla sua traspirabilità, non è usato solamente per applicazioni mediche e per attrezzature sportive, ma è usato anche per la realizzazione di imballaggi e per l'imballaggio di alimenti.

Inoltre, la sua eccellente processabilità permette di produrre e realizzare parti molto piccole e precise come gli ingranaggi silenziosi degli orologi.

4.2 Test effettuati e risultati ottenuti

4.2.1 Individuazione dei materiali

I materiali da analizzare sono stati individuati sulla base dei materiali di uso comune nell'ambito della produzione degli scafi di scarponi ed in particolare si è cercato di individuare un materiale che fosse utilizzato sia nella sua versione standard che nella sua versione rinnovabile. Il Pebax[®] si è dimostrato essere un materiale adatto allo scopo in questo lavoro, poiché vengono prodotti scafi di scarponi da sci dalla medesima azienda sia con il Pebax[®] nella sua configurazione standard che quella Rnew. Su tali materiali è stata effettuata una caratterizzazione meccanica e una analisi dell'influenza dell'invecchiamento a causa di UV e umidità. I materiali analizzati sono tutti della categoria Pebax[®] (PEBA):

- Pebax[®] 7033
- Pebax[®] MX 1205
- Pebax[®] 72R53
- Pebax[®] 40R53

Come visto nel terzo capitolo, sui provini si possono effettuare diverse tipologie di test meccanici e termici al fine di caratterizzarne il materiale. In particolar modo, mi è stata data la possibilità di assistere, presso i laboratori del CMBM, alle prove di trazione e DMA di cui di seguito ne vengono riportati i risultati ottenuti.

4.2.2 Realizzazione dei provini

Preparazione stampi

La produzione dei provini è stata effettuata presso il Laboratorio dell'Università degli studi di Padova. Sulla base di indicazioni normative (ISO 527-2 e ISO 6721-4) e ai vincoli derivanti dalle specifiche attrezzature sperimentali adottate per la caratterizzazione meccanica dei materiali è stata definita la forma dei provini. È stato quindi necessario progettare e produrre degli stampi per poter ottenere tramite stampaggio ad iniezione i provini di materiale

da utilizzarsi per le prove meccaniche previste (gli stampi sono stati ottenuti da una lamiera adatta a resistere alle temperature di esercizio e con taglio laser che garantisce una precisione di $\pm 0,02\text{mm}$ in tutte le dimensioni). Il processo produttivo viene effettuato, con una pressa ad iniezione orizzontale a ginocchiera di EGEL. Si riportano quindi le immagini di progetto delle geometrie realizzate per i provini ad osso di cane e per quelli rettangolari.

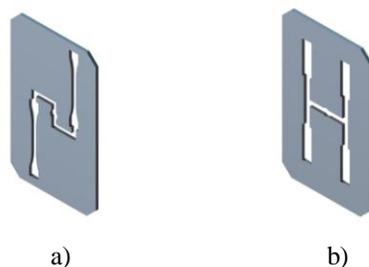


Fig. 4.4 - a) stampo per provini ad osso di cane per prove di trazione; b) stampo per provini rettangolari di dimensione $10\text{mm} \times 35\text{mm}$ atti allo sviluppo di prove DMA.

In particolare, per le prove meccaniche di trazione gli stampi sono progettati in modo tale da produrre provini classificati per normativa secondo il codice 1BA, di lunghezza complessiva pari a 75 mm (vedi fig. 4.5); per le prove DMA sono stati prodotti stampi tali da ricavare provini rettangolari di dimensioni 10 mm x 35 mm (vedi fig. 4.6). Entrambe le tipologie di provini hanno uno spessore di 3 mm.



Fig. 4.5 - Esempio di provino per test a trazione di Pebax[®] 40R53.



Fig. 4.6 - Esempio di provino per test DMA di Pebax[®] 72R53.

Produzione dei provini mediante stampaggio ad iniezione

Lo stampaggio ad iniezione è il processo tecnologico più usato per i materiali termoplastici ed è avvenuto utilizzando la pressa orizzontale a ginocchiera Engel e-Motion

440-100. La pressa a iniezione (fig. 4.7), è costituita essenzialmente da due parti: il gruppo di plastificazione-iniezione, ed il gruppo stampo con i meccanismi di apertura, chiusura ed estrazione. Il materiale viene fornito dall'azienda sottoforma di pellets, ma prima di essere usato deve essere fatto deumidificare. Successivamente i pellets vengono caricati nella *tramoggia* e portati nel gruppo di plastificazione. La vite ruota spingendo in avanti il materiale solido all'interno di un cilindro mantenuto, almeno nella zona vicina allo stampo, ad una temperatura maggiore di quella di fusione o di transizione vetrosa del polimero.

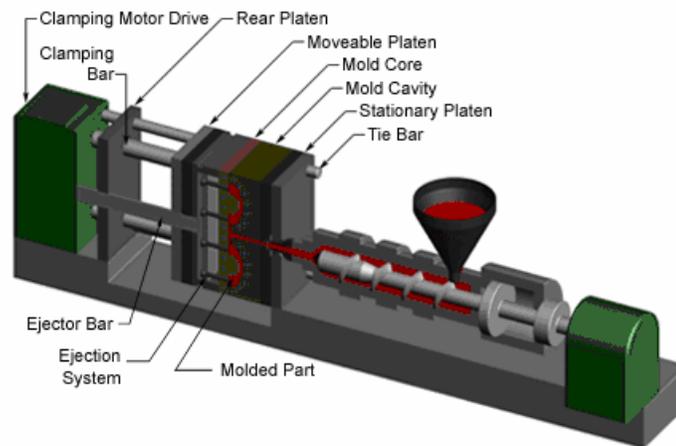


Fig. 4.7 - Schematizzazione del processo a iniezione.

Il polimero fuso si accumula, quindi, nella *camera di iniezione* e, quando il volume di materiale accumulato è diventato sufficiente per il riempimento dello stampo, viene spinto attraverso un ugello nella cavità dello stampo da una traslazione in avanti della vite stessa. La vite viene portata in avanti alla massima velocità in modo da sbrogliare i nodi delle lunghe molecole polimeriche.

Lo stampo, mantenuto a temperatura più bassa, è costituito da una parte fissa e da una o più parti mobili le quali vengono allontanate automaticamente per poter estrarre il manufatto alla fine del ciclo. Il polimero fuso raggiunge la cavità (che ha la forma del manufatto desiderato) attraverso opportuni canali, dei quali spesso il primo (detto *materozza*) è a geometria cilindrica con sezione crescente lungo la direzione del flusso. Prima di entrare nella cavità, il fuso percorre un breve tratto di sezione notevolmente minore detto “*gate*”. La fase in cui lo stampo viene riempito prende il nome di *fase di iniezione* o di *riempimento*.

Riempita la cavità, inizia la fase *di mantenimento* o *di impaccamento* durante la quale il polimero viene tenuto sotto pressione elevata. Ciò allo scopo di forzare in cavità altro materiale per compensare l'aumento di densità, e quindi il ritiro del manufatto, connesso con la diminuzione di temperatura e con la solidificazione, che avvengono sia durante la stessa fase di mantenimento che successivamente. La solidificazione del polimero al "gate" che, essendo la sezione di passaggio del materiale più piccola avviene prima che nello stampo vero e proprio, dà inizio alla fase di *raffreddamento*. Dopo il raffreddamento e il rilassamento del materiale lo stampo viene aperto ed il manufatto staccato dallo stampo per mezzo di estrattori automatici, pur non essendo stati usati in questo caso per la particolare geometria dello stampo che è stato fatto appositamente per questo studio.

Trattamenti

I provini da testare possono presentarsi secondo due differenti varietà: non-trattati e trattati. Il trattamento è necessario al fine di valutarne la resistenza agli UV e l'assorbimento di umidità. L'apparecchiatura per esposizione UV e umidità è stata programmata per sottoporre ogni gruppo di provini ad un ciclo complessivo di 50 ore di esposizione UV e di 25 ore di immersione in acqua, con dei cicli successivi di durata indicata nella Tab.4.1. Si è utilizzata l'apparecchiatura SUNTEST CPS adottando una lampada allo Xenon con intervallo spettrale di irraggiamento 300÷800 nm e potenza irradiante di 250 W/m². È stata utilizzata acqua deionizzata per il trattamento di umidità e i provini sono stati inseriti in una sorta di griglia come in figura 4.8.

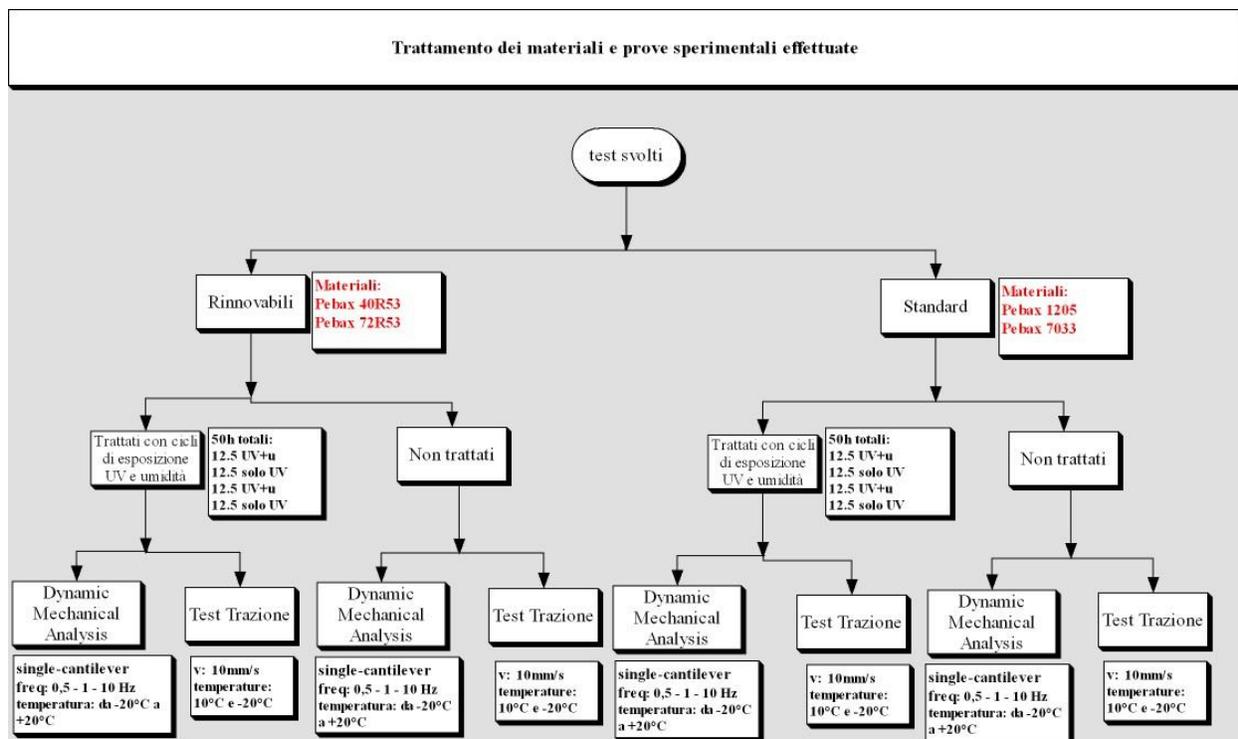


Fig. 4.8 – Griglia in PMMA dove i provini vengono inseriti durante il trattamento di umidità.

	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4
Tempo (h)	12.5	12.5	12.5	12.5
Temperatura (°C)	35	35	35	35
Potenza (W/m ²)	250	250	250	250
Immersione in acqua	si	no	si	no

Tab. 4.1 - Descrizione dei cicli di trattamento.

Il seguente schema riassume quanto appena esposto in merito ai trattamenti effettuati sui provini prodotti ed illustra la procedura sperimentale attuata e la sequenza di test effettuati.



4.2.3 Test di trazione

La procedura sperimentale

Prima di effettuare il test vero e proprio, provini aventi le medesime qualità sono inseriti in due differenti camere climatiche alla temperatura di 10°C e -20°C rispettivamente. Essi sono inoltre avvolti lungo il tratto utile da materiale coibentato: è una sorta di “calzino” che, al momento dell'estrazione dalla camera, riduce gli scambi di calore tra il provino e l'ambiente circostante che possono alterarne la temperatura, senza tuttavia vincolarlo in fase sperimentale.

Poiché in passato, durante alcuni test, ci si è accorti che la presa del *Multispecimen tester* era insufficiente a reggere saldamente le estremità dei provini, che finivano così con lo scivolare nel corso della deformazione, le morse sono state recentemente modificate per aumentarne il grip e l'attrito al fine di evitare tale inconveniente. Dei due morsetti, quello inferiore è fisso, l'altro è collegato ad una cella di carico biassiale con portata massima di 1000 N in grado di effettuare la trazione del provino, portandolo eventualmente a rottura (vedi figura 4.9).



Fig. 4.9 - *Provino sottoposto a trazione e portato a rottura.*

Su ciascuno dei provini a temperature differenti è applicata una velocità di deformazione di 10 mm/s (deformazione del 20%/s). La deformazione è valutata come:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L}$$

dove L è la lunghezza del tratto utile corrispondente anche alla distanza tra i morsetti.

La tensione considerata è quella nominale data dal rapporto:

$$\sigma = \frac{\text{Carico}}{A}$$

dove A è la sezione del provino.

Grafici e risultati ottenuti per il Pebax® Standard

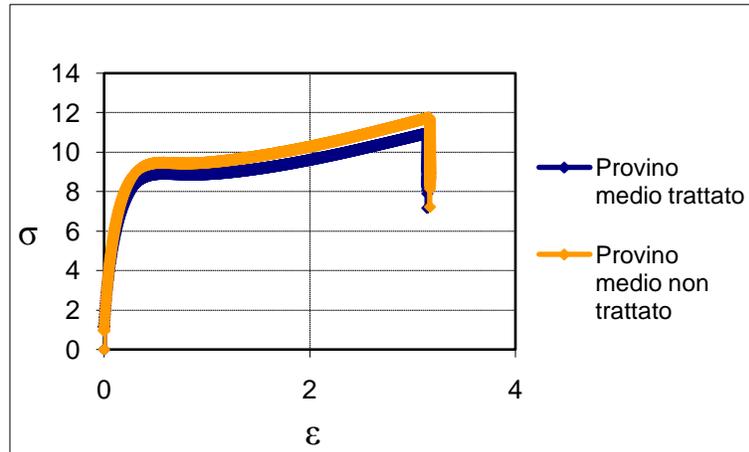


Fig. 4.10 - Pebax® 1205 a 10°C.

In figura 4.10 sono riportati gli andamenti del comportamento medio di tre provini di Pebax® 1205 a 10°C trattato e non, durante i test di trazione. Durante la fase elastica essi presentano un andamento pressoché simile. Dall'analisi della fase plastica, il lieve picco di tensione e la deformazione del 300% a fine corsa, suggeriscono che il materiale non subisce un necking vero e proprio e non giunge a rottura nel corso del test. L'unica differenza rilevante è che il provino medio trattato raggiunge le stesse deformazioni applicandovi tensioni inferiori.

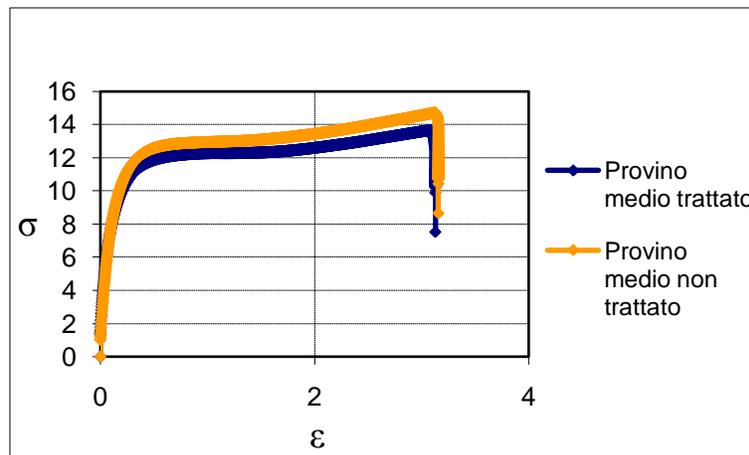


Fig. 4.11 - Pebax® 1205 a -20°C.

In figura 4.11 sono riportati gli andamenti del comportamento medio di tre provini di Pebax® 1205 a -20°C trattato e non, durante i test di trazione. L'andamento delle curve e il comportamento del materiale sono molto simili a quelli per il Pebax® 1205 a 10°C. Tuttavia,

la principale differenza è che per raggiungere le medesime deformazioni si devono esercitare tensioni maggiori. Questo è dovuto al fatto che le basse temperature lo rendono meno duttile.

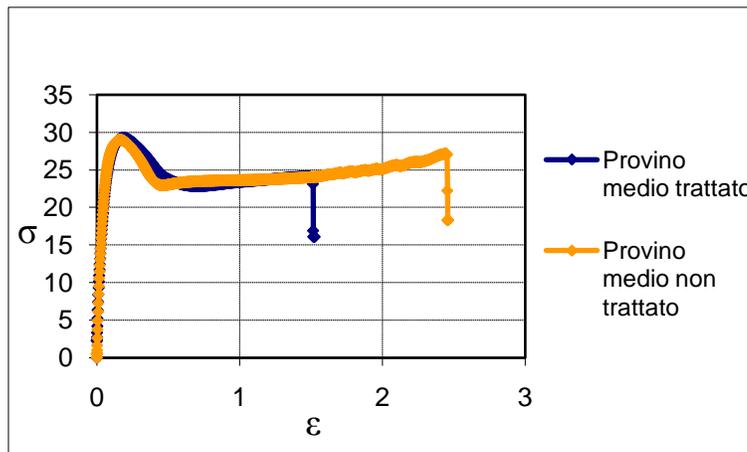


Fig. 4.12 - *Pebax*[®] 7033 a 10°C.

In figura 4.12 sono riportati gli andamenti del comportamento medio di tre provini di *Pebax*[®] 7033 a 10°C trattato e non, durante i test di trazione. Nella fase elastica l'andamento delle due curve è pressoché lo stesso. Si verifica la strizione, la cui successiva propagazione è resa evidente da un plateau nel grafico. Il provino medio trattato giunge a rottura prima di quello non trattato.

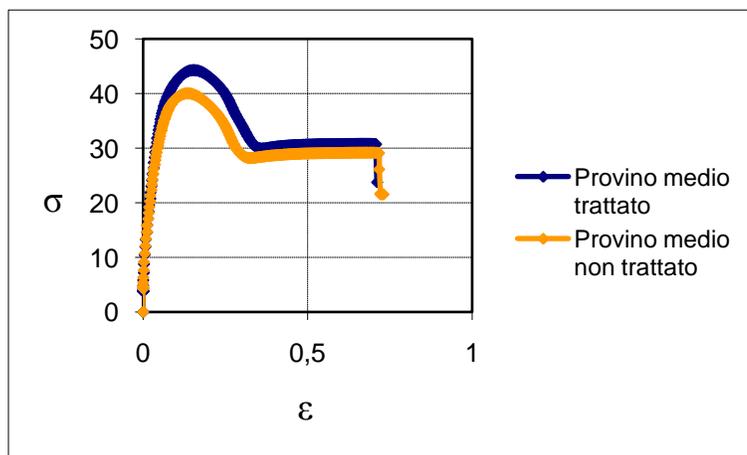


Fig. 4.13 - *Pebax*[®] 7033 a -20°C.

In figura 4.13 sono riportati gli andamenti del comportamento medio di tre provini di *Pebax*[®] 7033 a -20°C trattato e non, durante i test di trazione. Anche in questo caso la fase elastica ha lo stesso andamento per i due materiali. Sia per quello trattato che per quello non trattato vi è il fenomeno della strizione, però la percentuale di deformazione, a parità di tensione applicata, è inferiore per quello non trattato. Entrambi giungono a rottura alla stessa percentuale di deformazione. Dal confronto con i grafici relativi al *Pebax*[®] 7033 a 10°C, emerge che esso si

rompe ad una percentuale di deformazione maggiore (150% / 240%) mentre quello alla temperatura di -20°C giunge a rottura in corrispondenza di una deformazione inferiore (70%).

Grafici e risultati ottenuti per il Pebax® Rnew

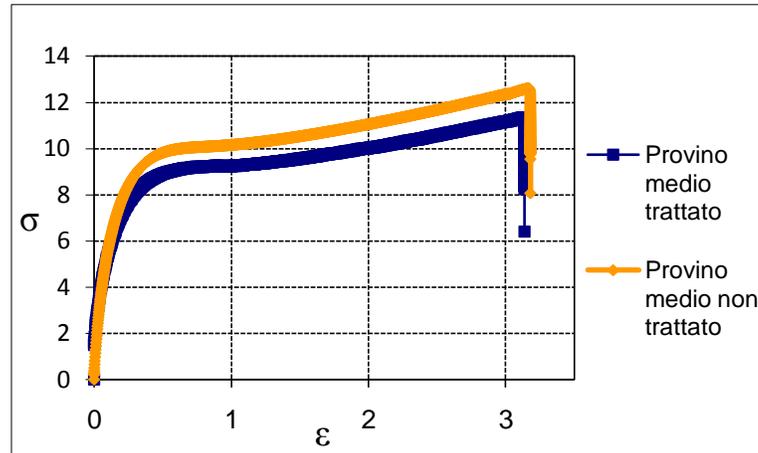


Fig. 4.14 - Pebax® 40R53 a 10°C.

In figura 4.14 sono riportati gli andamenti del comportamento medio di tre provini di Pebax® 40R53 a 10°C trattato e non, durante i test di trazione. Questo materiale non giunge a rottura, infatti si ha una deformazione del 300% a fine corsa e la strizione è minima.

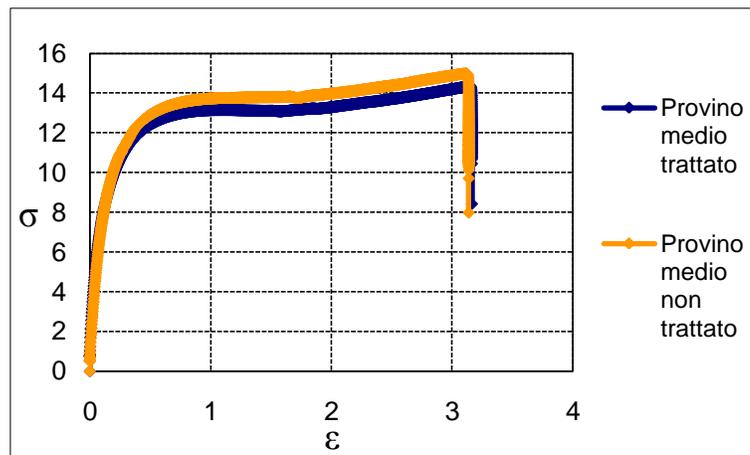


Fig. 4.15 - Pebax® 40R53 a -20°C.

In figura 4.15 sono riportati gli andamenti del comportamento medio di tre provini di Pebax® 40R53 a -20°C trattato e non, durante i test di trazione. Questo materiale non giunge a rottura, infatti si ha una deformazione del 300% circa a fine corsa e la strizione è minima. Se confrontato con il comportamento del Pebax® 40R53 a 10°C, si può notare che a parità di deformazione, la differenza delle tensioni applicate ai provini medi trattati e non trattati,

risulta minore nel caso del Pebax[®] a -20°C. Nel complesso le tensioni sono più elevate in quest'ultimo. Ad esempio, a -20°C, nel Pebax[®] non trattato, la tensione massima raggiunta è all'incirca 15 MPa, mentre a 10°C raggiunge i 13 MPa.

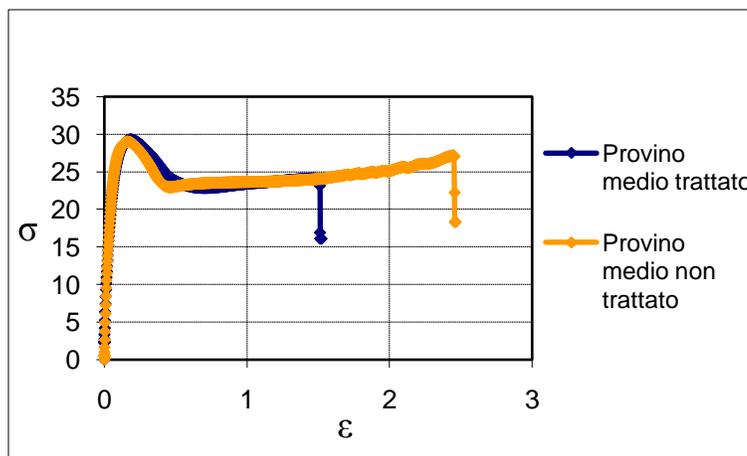


Fig. 4.16 - Pebax[®] 72R53 a 10°C.

In figura 4.16 sono riportati gli andamenti del comportamento medio di tre provini di Pebax[®] 72R53 a 10°C trattato e non, durante i test di trazione. Il comportamento elastico del materiale nella fase elastica non presenta sostanziali differenze nella forma trattata e non. In questo caso si ha il fenomeno della strizione ma la sua successiva propagazione è ridotta per il provino medio trattato che giunge a rottura in corrispondenza di una deformazione inferiore.

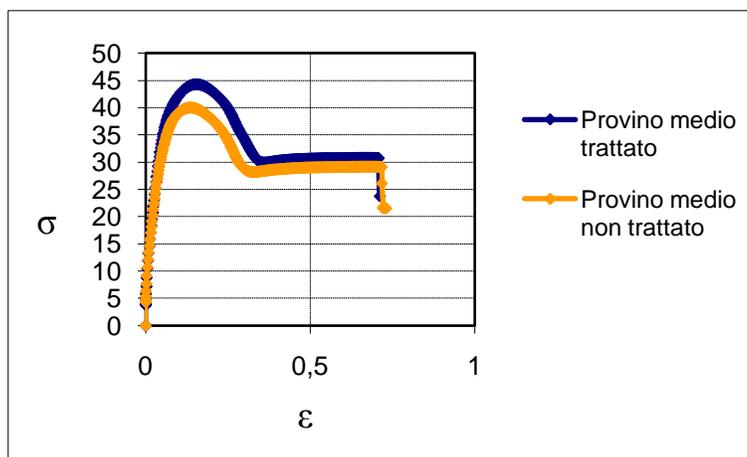


Fig. 4.17 - Pebax[®] 72R53 a -20°C.

In figura 4.17 sono riportati gli andamenti del comportamento medio di tre provini di Pebax[®] 72R53 a -20°C trattato e non, durante i test di trazione. Nel corso della prova i materiali

hanno comportamento simile sia in fase elastica che plastica. Sono soggetti a strizione e arrivano a rottura ad una deformazione del 70%.

Rispetto al Pebax[®] 72R53 a 10°C, in questo caso, a parità di deformazione, occorre applicare una tensione più elevata. Inoltre, durante la strizione, la sezione del Pebax[®] a -20°C subisce una deformazione inferiore.

Confronto tra Pebax[®] Standard e Pebax[®] Rnew

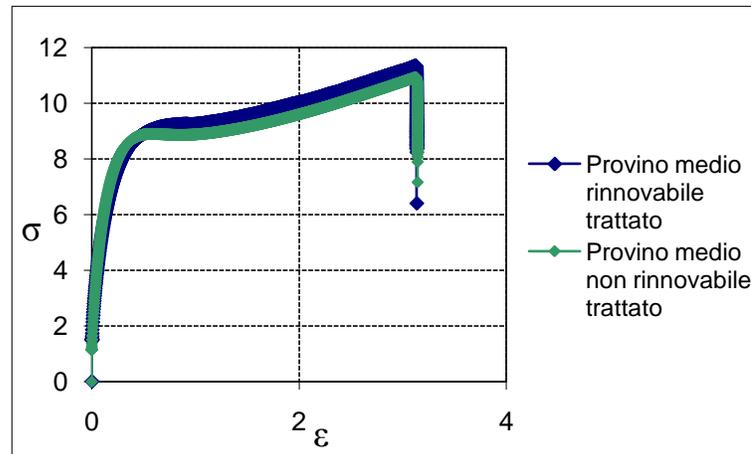


Fig. 4.18 - Confronto tra i Pebax[®] 1205 e i 40R53 a 10°C trattati.

In figura 4.18 sono riportati gli andamenti del comportamento medio di tre provini di Pebax[®] 1205 e di Pebax[®] 40R53 a 10°C, trattati. Entrambi non si rompono ed a fine corsa la deformazione è del 300%. Nel Pebax[®] rinnovabile, il 40R53, per ottenere la stessa percentuale di deformazione si deve applicare una tensione maggiore. Il modulo elastico (osservando l'andamento nella fase elastica) di quello rinnovabile è inferiore, questo significa che è più duttile. Inoltre, il rinnovabile entra in fase plastica quando subisce una maggiore deformazione rispetto a quello non rinnovabile.

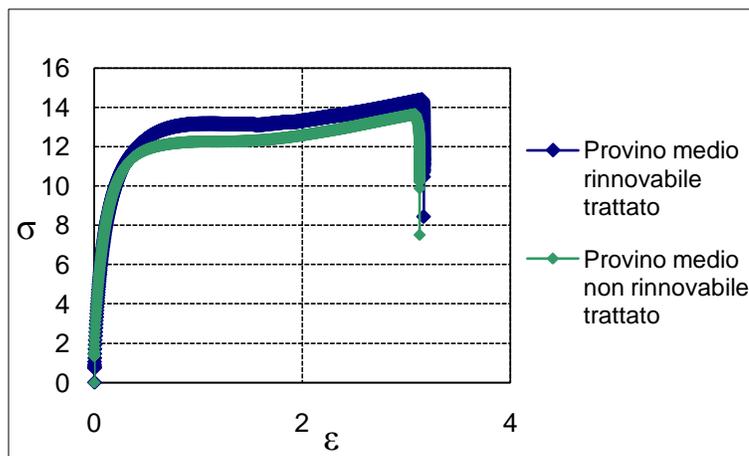


Fig. 4.19 - Confronto tra i Pebax[®] 1205 e 40R53 a -20°C trattati.

In figura 4.19 sono riportati gli andamenti del comportamento medio di tre provini di Pebax[®] 1205 e di Pebax[®] 40R53 a -20°C, trattati. Entrambi non si rompono ed a fine corsa la deformazione è del 300%. Nel Pebax[®] rinnovabile, il 40R53, per ottenere la stessa percentuale di deformazione si deve applicare una tensione maggiore. Il modulo elastico (osservando l'andamento nella fase elastica) di quello rinnovabile è inferiore, questo significa che è più duttile. Inoltre, il rinnovabile entra in fase plastica quando subisce una maggiore deformazione rispetto a quello non rinnovabile.

Rispetto al caso precedente, a questa temperatura, si devono applicare tensioni maggiori per ottenere la stessa percentuale di deformazione.

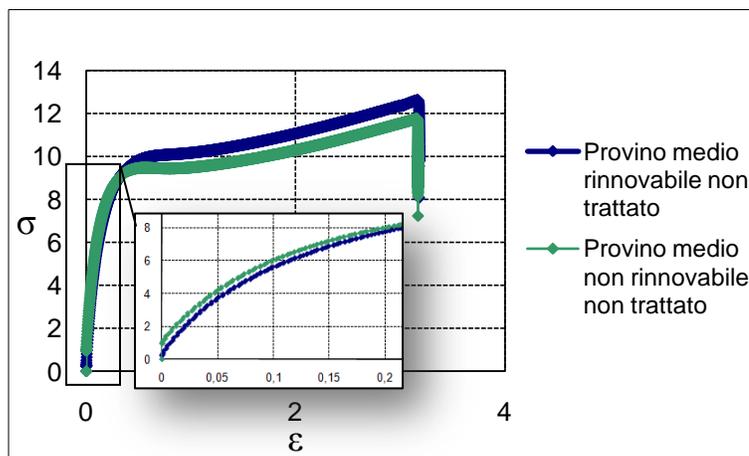


Fig. 4.20 - Confronto tra i Pebax[®] 1205 e 40R53 a 10°C non trattati.

In figura 4.20 sono riportati gli andamenti del comportamento medio di tre provini di Pebax[®] 1205 e di Pebax[®] 40R53 a -20°C, non trattati. Entrambi non si rompono ed a fine corsa la deformazione è del 300%. Nel Pebax[®] rinnovabile, il 40R53, per ottenere la stessa percentuale

di deformazione si deve applicare una tensione maggiore. Il modulo elastico (osservando il dettaglio in figura che mostra l'andamento nella fase elastica) di quello rinnovabile è inferiore, questo significa che è più duttile. Inoltre, il rinnovabile entra in fase plastica quando subisce una maggiore deformazione rispetto a quello non rinnovabile. Confrontando tale grafico con quelli inerenti agli stessi Pebax[®] ma trattati, per deformare quelli non trattati a 10°C servono tensioni maggiori.

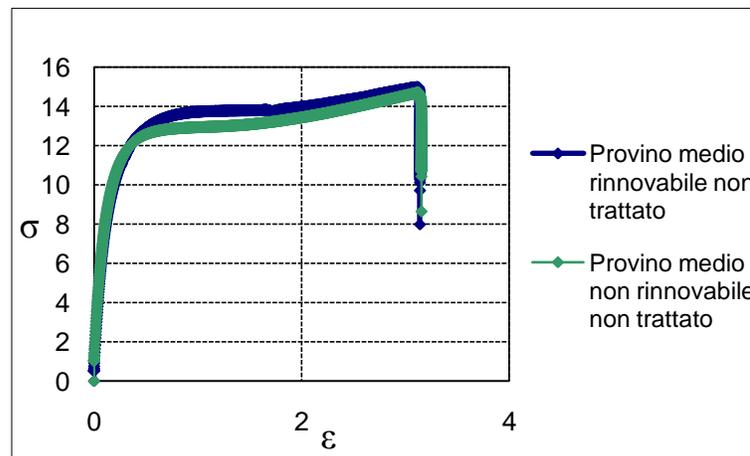


Fig. 4.21 - Confronto tra i Pebax[®] 1205 e 40R53 a -20°C non trattati.

In figura 4.21 sono riportati gli andamenti del comportamento medio di tre provini di Pebax[®] 1205 e di Pebax[®] 40R53 a -20°C, non trattati. Entrambi non si rompono ed a fine corsa la deformazione è del 300%. Inoltre al rinnovabile devono essere applicate tensioni maggiori per ottenere la stessa deformazione. Il loro comportamento a trazione, è simile per valori di deformazione e tensione a quello dei Pebax[®] a -20°C trattati.

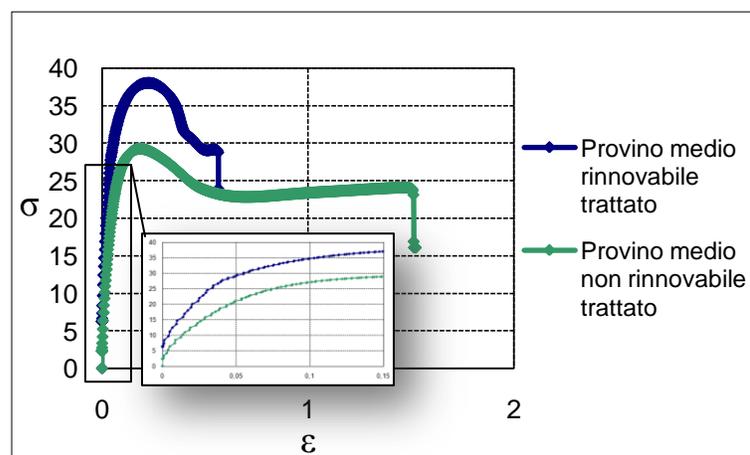


Fig. 4.22 - Confronto tra i Pebax[®] 7033 e 72R53 a 10°C trattati.

In figura 4.22 sono riportati gli andamenti del comportamento medio di tre provini di Pebax[®] 7033 e di Pebax[®] 72R53 a 10°C, trattati. Il modulo elastico (vedi dettaglio in figura) del 72R53 è maggiore (quindi è più rigido) e la sua strizione si verifica a tensioni maggiori, ma giunge prima a rottura rispetto al 7033. In quest'ultimo, il necking si propaga fino alla rottura del provino.

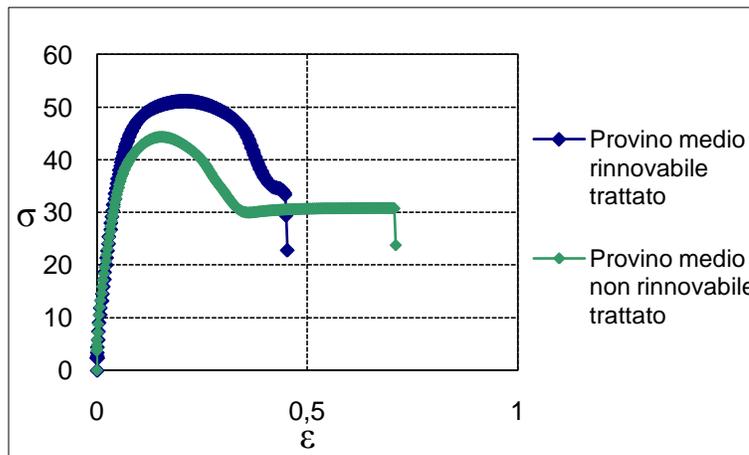


Fig. 4.23 - Confronto tra i Pebax[®] 7033 e 72R53 a -20°C trattati.

In figura 4.23 sono riportati gli andamenti del comportamento medio di tre provini di Pebax[®] 7033 e di Pebax[®] 72R53 a -20°C, trattati. Il modulo elastico dei campioni è all'incirca il medesimo. In quello rinnovabile la strizione provoca un restringimento maggiore della sezione e poi giunge subito a rottura. Viceversa, in quello non rinnovabile la strizione si propaga e giunge a rottura al 70% della deformazione.

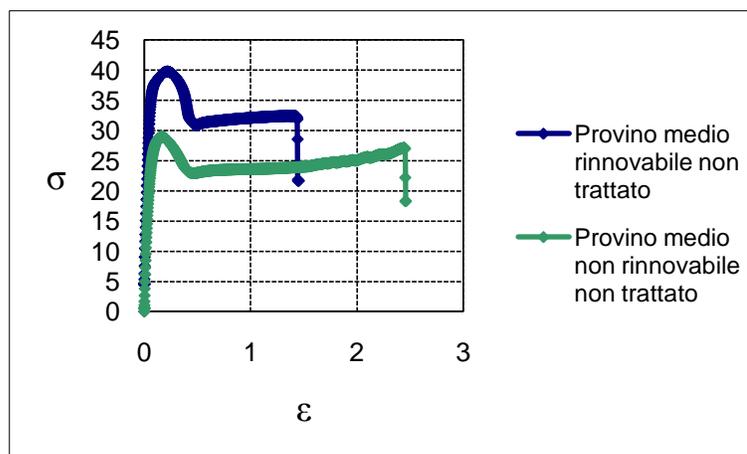


Fig. 4.24 - Confronto tra i Pebax[®] 7033 e 72R53 a 10°C non trattati.

In figura 4.24 sono riportati gli andamenti del comportamento medio di tre provini di Pebax[®] 7033 e di Pebax[®] 72R53 a 10°C, non trattati. Il Pebax[®] rinnovabile presenta modulo elastico maggiore e per arrivare alla stessa percentuale di deformazione si devono applicare tensioni maggiori. Ad esempio, per giungere al 18% di deformazione nel rinnovabile è necessario applicare uno sforzo di 40 MPa, in quello non rinnovabile 28 MPa. Per entrambi la deformazione provocata dalla strizione è simile ma in quello rinnovabile si propaga meno prima della rottura definitiva.

Rispetto a quelli trattati, il fenomeno della strizione provoca una deformazione della sezione del provino maggiore.

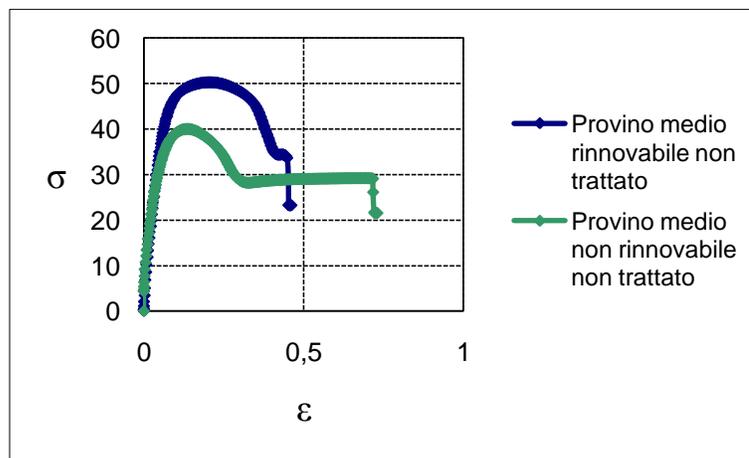


Fig. 4.25 - Confronto tra i Pebax[®] 7033 e 72R53 a -20°C non trattati.

In figura 4.25 sono riportati gli andamenti del comportamento medio di tre provini di Pebax[®] 7033 e di Pebax[®] 72R53 a -20°C, non trattati. Il modulo elastico del Pebax[®] rinnovabile e non è circa uguale. La strizione per il materiale rinnovabile provoca deformazioni maggiori e si giunge subito a rottura.

A confronto con i Pebax[®] a -20°C trattati, le curve hanno andamento simile con all'incirca i medesimi valori di deformazione e corrispondente tensione.

Conclusione sull'analisi dei grafici

In tutti i casi, i Pebax[®] rinnovabili, trattati e non trattati, alla temperatura di 10°C e alla temperatura di -20°C, a parità di deformazione se confrontati con i provini non rinnovabili, mostrano di resistere a tensioni superiori prima di entrare in campo plastico. Questo significa che a parità di deformazioni, lo sforzo che possono sostenere, prima di avere plasticizzazione e deformazioni residue, è superiore.

I Pebax[®] rinnovabili alla temperatura di -20°C tendono a diventare meno duttili e sono necessari sforzi maggiori per portarli a rottura. Rispetto a quelli alla temperatura di 10°C inoltre, giungono prima a rottura. Pertanto l'abbassamento della temperatura comporta un infragilimento del materiale.

In generale, quelli trattati si deformano sotto l'azione di sforzi minori in quanto precedentemente sottoposti a tecniche di degradazione ed invecchiamento accelerato.

Dei due Pebax[®] rinnovabili analizzati, il 40R53 evidenzia un comportamento gommoso ed è più duttile, infatti arriva a fine corsa senza rompersi ed ha modulo elastico maggiore, mentre il 72R53 è meno duttile (quindi più rigido) e si spezza prima del termine della prova. Questi aspetti vanno ovviamente ben considerati al momento della scelta della tipologia di Pebax[®] da adottare in una particolare applicazione.

Anche nella scelta di utilizzare eventualmente due materiali accoppiati è importante capire il comportamento del singolo materiale in talune specifiche condizioni e come l'interazione dei materiali si comporti alle medesime condizioni. Una ulteriore attività di tipo sperimentale può essere quella di valutare come si comportano a trazione i due materiali accoppiati.

4.2.4 Test DMA

La procedura sperimentale

Le prove DMA sono state fatte a tre diverse frequenze fisse 0.5 Hz, 1 Hz, 10 Hz ed è stato studiato un intervallo di temperature da -20°C a +20°C con uno step di rilevamento di 2°C. Il tipo di sollecitazione è a Single Cantilever. Impiegando un solo provino per volta, si studia il comportamento ad ogni frequenza variando la temperatura. Il provino viene messo sulla morsa ad un capo e resta orizzontale, all'altro capo un attrezzo fa la sollecitazione: è una sorta di piccola mensola attaccata al lato più corto che viene piegata con una frequenza fissa.

Grafici e risultati ottenuti per il Pebax[®] Standard

I grafici ottenuti dai test DMA rappresentano l'andamento di tre possibili parametri e sono esattamente $\tan\delta$, E' ed E'' , i quali permettono la caratterizzazione del materiale. Di seguito sono riportati i grafici di confronto più significativi dello stesso materiale trattato e non trattato sollecitati a diverse frequenze, in dettaglio: 0,5 Hz, 1Hz, 10 Hz.

Nell'analisi dei grafici verranno tenuti in considerazione soprattutto gli andamenti di E' , parametro che indica l'energia accumulata in modo reversibile dal materiale, di E'' , che indica

l'energia dissipata per processi viscosi, e di $\tan\delta$, che è il rapporto E''/E' . Altrettanto importanti sono i picchi di $\tan\delta$ ed E'' che danno una stima di dove si collochi la temperatura di transizione vetrosa (T_g).

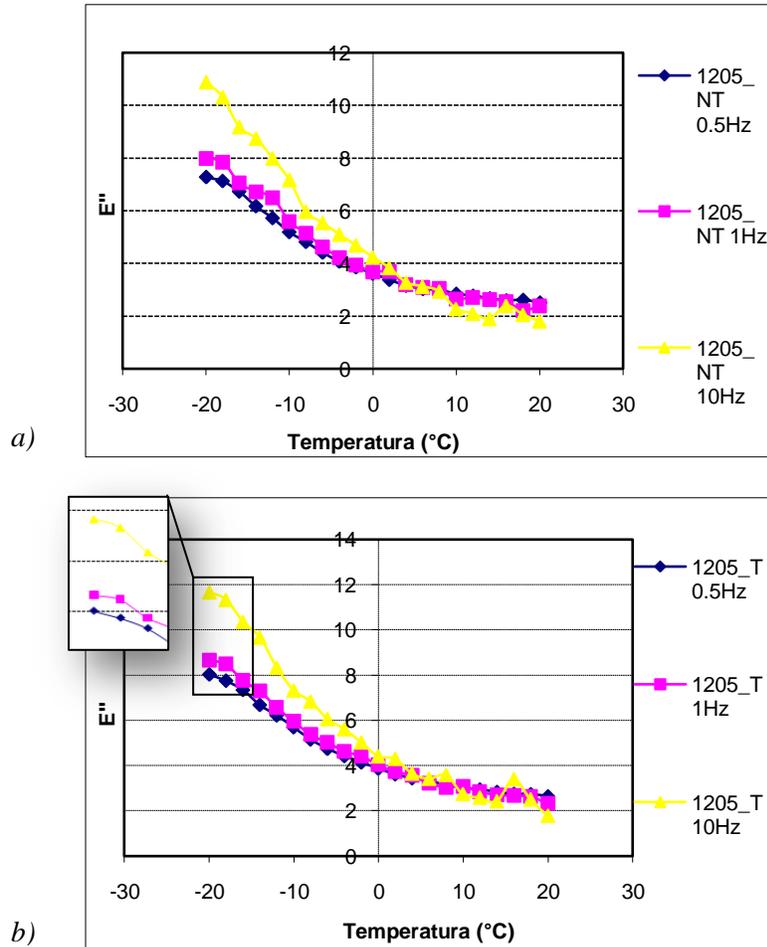


Fig. 4.25 – Confronto del Loss modulus del Pebax[®] 1205 NT (a) e 1205 T (b) a tre diverse frequenze di sollecitazione.

In figura 4.25 sono riportati gli andamenti del modulo di Loss, E'' , del Pebax[®] Standard 1205 non trattato e trattato, rispettivamente. Osservando il grafico di sinistra si vede che alle frequenze 0,5 Hz e 1 Hz la transizione vetrosa si ha in corrispondenza di un valore di temperatura di -20°C. Risulta essere così determinata la T_g a queste due frequenze. Se invece il Pebax[®] 1205 non trattato viene sollecitato alla frequenza di 10 Hz, nell'intervallo di temperatura considerato, la sua T_g non si può valutare. La T_g è di solito identificata dal massimo dell'andamento di E'' , ma in questo caso la curva non presenta nessun massimo, infatti, al diminuire della temperatura, la curva continua a crescere.

Osservando attentamente il grafico di destra ci si accorge che la situazione è capovolta. È proprio alla frequenza di 0,5 Hz che il materiale trattato non raggiunge mai la T_g (vedi dettaglio in fig. 4.25), mentre alle altre due frequenze la T_g vale -20°C .

Il materiale Pebax[®] 1205 nelle due configurazioni, a qualsiasi frequenza e temperatura, non subisce nessuna transizione secondaria.

Si può notare come l'andamento di E'' alla frequenze di 0,5 e 1 Hz sia pressoché simile sia nel caso trattato e non, e che a 10 Hz assume valori maggiori. Quando il Pebax[®] è trattato il suo modulo di Loss raggiunge valori più elevati e, guardando in dettaglio i valori di E'' nel caso del Pebax[®] 1205 trattato, si nota che all'aumentare della frequenza aumenta anche E'' : a 0,5 Hz il valore massimo di E'' è 8 MPa, a 1 Hz vale 8,6MPa e a 10 Hz vale 11,6MPa. Questo significa che all'aumentare della frequenza di sollecitazione, a parità di temperatura, il calore dissipato dal materiale è maggiore.

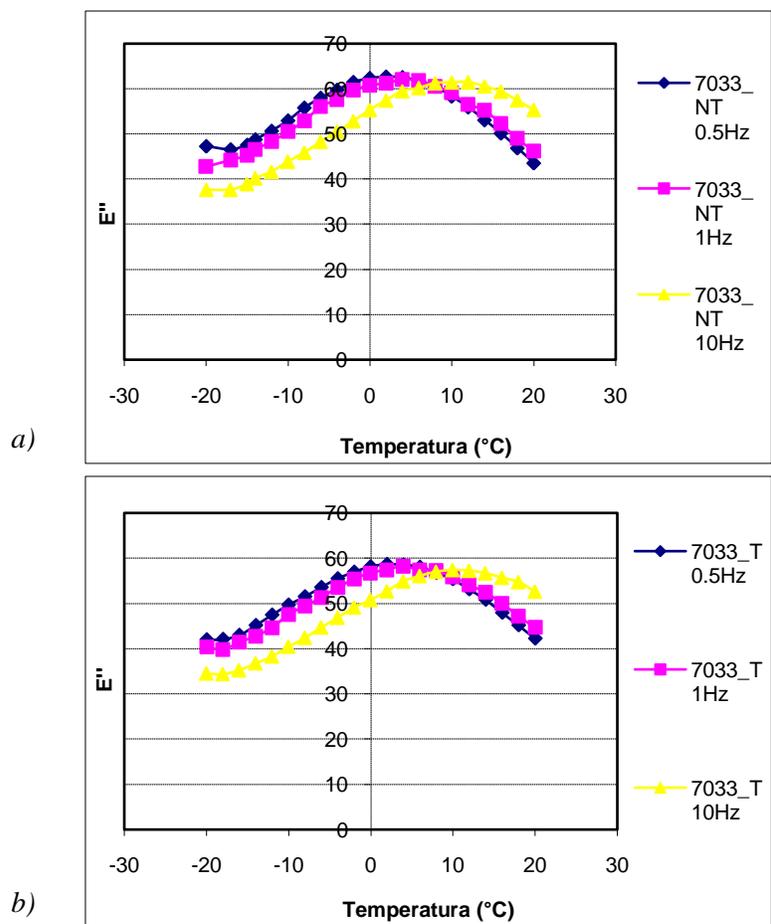


Fig. 4.27 – Confronto del Loss modulus del Pebax[®] 7033 NT (a) e 7033 T (b) a tre diverse frequenze di sollecitazione.

In figura 4.27 sono riportati gli andamenti del modulo di Loss, E'' , del Pebax[®] Standard 7033 non trattato e trattato, rispettivamente. Già osservando i due grafici si può notare come il 7033 non trattato si comporti in modo simile a quello trattato. Per entrambi la T_g a 0,5Hz vale 2°C, a 1Hz vale circa 4°C, a 10Hz vale circa 10°C. Quindi maggiore è la frequenza di sollecitazione, maggiore è il valore della temperatura di transizione vetrosa, cioè il passaggio da stato vetroso a gommoso avviene ad una temperatura più elevata. Questi materiali in questo intervallo di temperature non sono affetti da movimenti molecolari che provocano transizioni secondarie.

I valori di E'' nel caso non trattato sono di poco superiori ai valori di E'' nel caso trattato, ma per entrambi vale che all'aumentare della frequenza il valore del modulo di Loss diminuisce.

In particolare, nel caso non trattato, E'' assume valori pressoché simili alle frequenze di 0,5 e 1Hz mostrando quindi lo stesso andamento. Lo stesso vale per il 7033 trattato.

Pur non essendo riportati i grafici, anche E' aumenta all'aumentare della frequenza e i suoi valori sono più elevati quando il materiale non è trattato (fig. 4.28). Questo significa che il materiale sottoposto a trattamenti diventa più duttile in quanto E' diminuisce (c'è una certa corrispondenza tra E' e il modulo elastico).

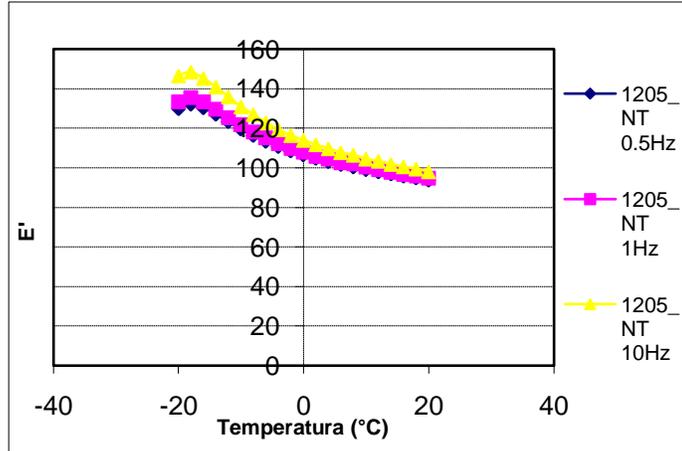


Fig. 4.28 – Andamento di E' del Pebax[®] 1205 a tre diverse frequenze di sollecitazione.

Grafici e risultati ottenuti per il Pebax® Rnew

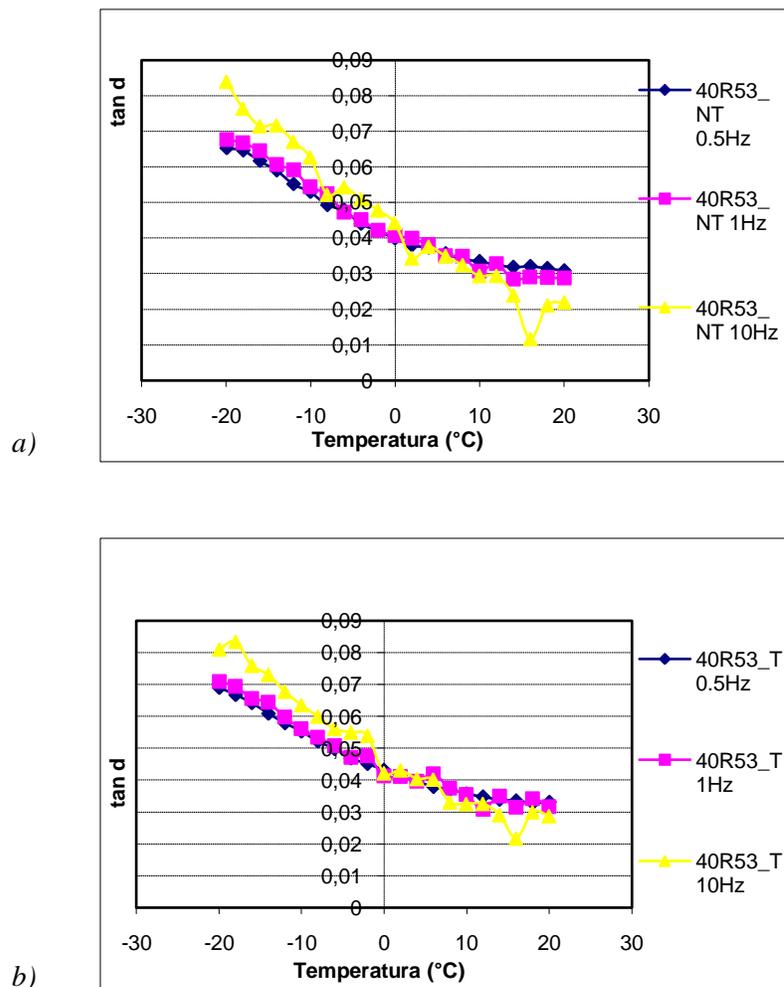


Fig. 4.29 – Confronto del $\tan \delta$ del Pebax® 40R53 NT (a) e 40R53 T (b) a tre diverse frequenze di sollecitazione.

I grafici di figura 4.29 riportano gli andamenti del $\tan \delta$ del Pebax® rinnovabile 40R53 trattato e non, rispettivamente.

Nel caso del 40R53 non trattato si vede che alle frequenze di 0,5 e 1Hz la T_g vale circa -18°C , mentre a 10Hz la T_g non viene mai raggiunta, infatti la curva non mostra nessun massimo alla frequenza di 10Hz. Inoltre, alla frequenza di 10Hz, $\tan \delta$ mostra dei picchi che individuano le temperature a cui si verificano delle transizioni secondarie. Quindi a 0,5 e 1Hz il materiale subisce un cambiamento di stato da vetroso a gommoso che invece non si verifica a 10Hz. Ancora, per $T < 0^{\circ}\text{C}$, i valori di $\tan \delta$ a 10Hz sono maggiori, poi diminuiscono. Essendo $\tan \delta$ il rapporto tra E'' ed E' , anche E'' ha lo stesso comportamento: a temperature al di sotto dello

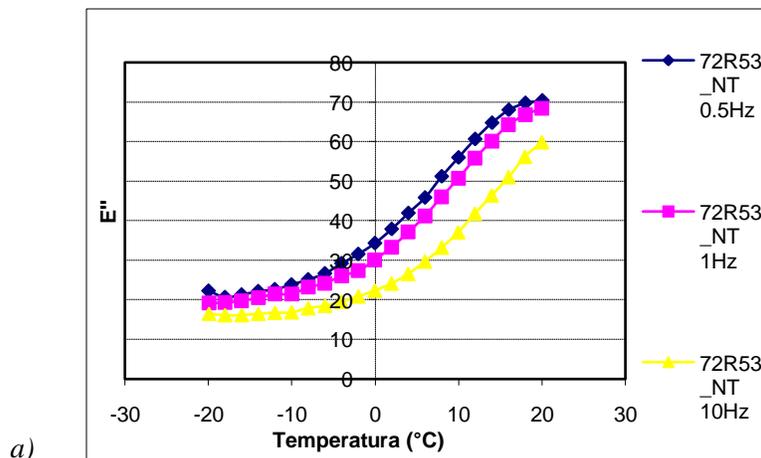
zero e per frequenze maggiori di sollecitazione il materiale dissipa e non recupera una maggior quantità di energia.

Nel caso del materiale trattato, a 0,5Hz la T_g vale -20°C , a 1Hz e a 10Hz invece vale -18°C . All'aumentare della frequenza il valore di T_g aumenta e il trattamento fa subire al materiale una transizione vetrosa anche a 10Hz rendendolo più gommoso. In particolare, il trattamento fa diminuire la T_g (a 0,5Hz nel caso non trattato vale -18°C , mentre nel caso trattato vale -20°C). Sempre nel caso del 40R53 trattato a 10Hz e a 1Hz si hanno transizioni secondarie, sebbene più accentuate a 10Hz.

Poiché il 40R53 non trattato non subisce transizioni secondarie a 1Hz, invece nel caso trattato si, allora il trattamento rende il materiale più sensibile alla sollecitazione che determina dei piccoli moti molecolari.

I valori di E'' del Pebax[®] non trattato aumentano all'aumentare della frequenza, soprattutto a 10Hz e per $T < 0^{\circ}\text{C}$. I valori di E'' del 72R53 trattato sono maggiori rispetto a quello non trattato. Questo significa che il materiale trattato tende a dissipare e non recuperare una maggior quantità di energia in corrispondenza di un sollecitazione.

I valori di E' del 72R53 trattato sono maggiori rispetto al 72R53 non trattato e soprattutto per $T < 0^{\circ}\text{C}$. Questo sta ad indicare che il trattamento, le basse temperature e le maggiori frequenze rendono il materiale più rigido (E' aumenta e quindi anche il modulo elastico).



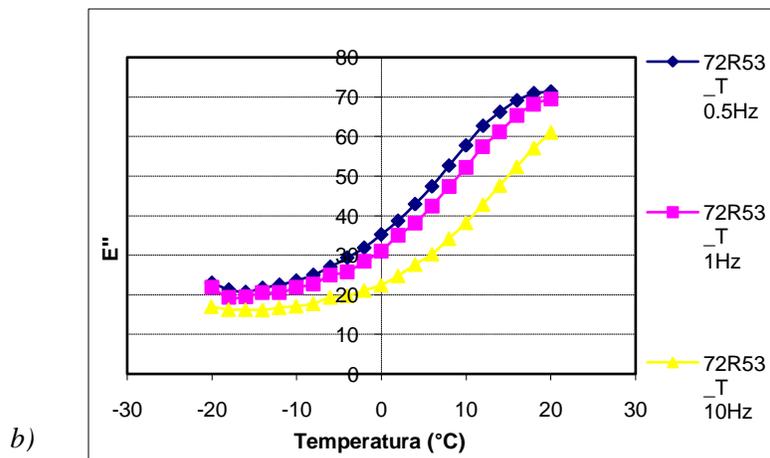


Fig. 4.30 – Confronto del Loss modulus del Pebax[®] 72R53 NT (a) e 72R53 T (b) a tre diverse frequenze di sollecitazione.

In figura 4.30 sono riportati gli andamenti del Loss modulus del Pebax[®] Rnew 72R53, trattato e non trattato, a tre diverse frequenze. I valori di E'' del Pebax[®] trattato e del Pebax[®] non trattato sono gli stessi per tutte e tre le frequenze di sollecitazione. Questo significa che il trattamento non va ad influenzare il comportamento e la viscosità del materiale nel range di temperatura considerato.

Quando i Pebax[®] 72R53 trattati e non trattati sono sollecitati ad una frequenza di 0,5Hz, si vede che la T_g è pari a 20°C. Lo stesso valore di T_g si ottiene a 1Hz. Se la frequenza vale 10Hz allora il materiale non subisce transizione vetrosa, infatti E'' continua a crescere senza mai stabilizzarsi ad un certo valore.

Poiché non sono presenti delle piccole variazioni di E'' allora i materiali non subiscono transizioni secondarie.

Osservando i grafici si vede come i valori del modulo dissipativo diminuiscono all'aumentare della frequenza, in particolare, a 10Hz e per $T > 0^\circ \text{C}$ diminuisce di molto. Questo significa che all'aumentare della frequenza di sollecitazione l'energia dissipata e non recuperata dal materiale è maggiore.

Anche se non sono riportati i grafici, i valori di E' aumentano all'aumentare della frequenza, ma i valori di E' nel 72R53 trattato sono più elevati rispetto al 72R53 non trattato. Questo sta a significare che il trattamento rende il materiale più rigido.

Confronto tra Pebax[®] Standard e Pebax[®] Rnew

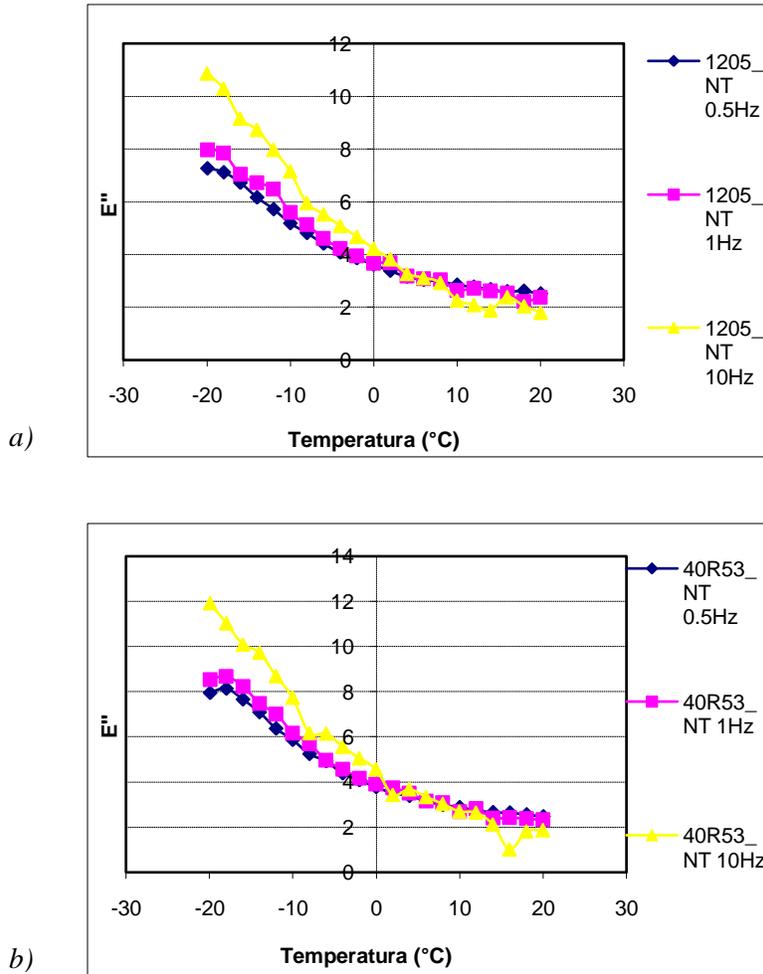


Fig. 4.31 – Confronto del Loss modulus del Pebax[®] 1205 NT e 40R53NT a tre diverse frequenze di sollecitazione.

In figura 4.31 sono rappresentati gli andamenti del modulo di Loss per il Pebax[®] Standard 1205 e per il Pebax[®] Rnew 40R53 nel caso in cui entrambi non siano trattati. Gli andamenti sono pressoché simili: quando il materiale viene sollecitato ad una frequenza di 10Hz non subisce mai la transizione vetrosa, mentre la T_g alle altre due frequenze vale -20°C per il Pebax[®] Standard e -18°C per il Pebax[®] Rnew. Il Pebax[®] rinnovabile subisce, a parità di frequenza, una transizione vetrosa ad una temperatura maggiore. A 10Hz soltanto il Pebax[®] rinnovabile mostra dei moti molecolari secondari.

Per il Pebax[®] rinnovabile i valori di E'' sono maggiori, mentre i valori di E' sono minori. Quindi il Pebax[®] rinnovabile, a parità di frequenze e temperature, è più duttile e dissipa e non recupera una maggior quantità di energia al termine della sollecitazione.

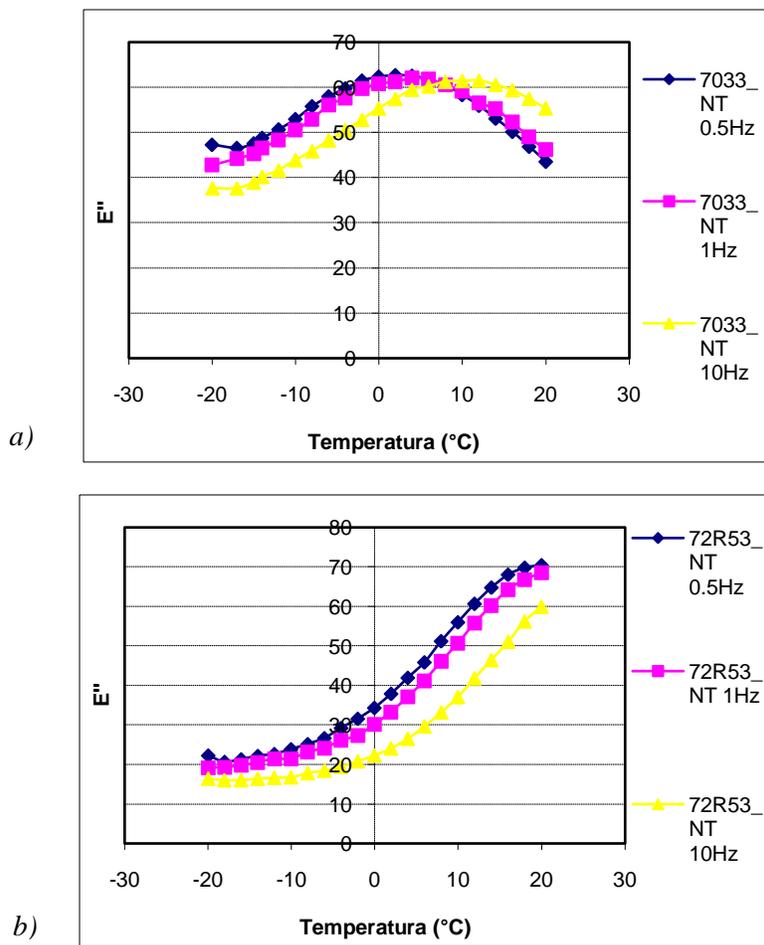


Fig. 4.32 – Confronto del Loss modulus del Pebax[®] 7033 NT (a) e 72R53 NT (b) a tre diverse frequenze di sollecitazione.

In figura 4.32 sono rappresentati gli andamenti del modulo di Loss per il Pebax[®] Standard 7033 e per il corrispondente Pebax[®] Rnew 72R53 nel caso in cui entrambi non siano trattati e confrontando i due grafici si può subito osservare un differente andamento di E'' .

Le temperature di transizione vetrosa per il 7033 sono comprese tra i 2 e 10°C, mentre in quello rinnovabile valgono 20°C, o addirittura, a 10Hz non è nemmeno raggiunta.

Entrambi non subiscono transizioni secondarie a tutte e tre le frequenze di sollecitazione.

I valori di E'' diminuiscono all'aumentare della frequenza, ma i valori di E'' del Pebax[®] rinnovabile sono maggiori.

Anche se non rappresentati in figura, per entrambi E' aumenta all'aumentare della frequenza, ed E' del Pebax[®] rinnovabile raggiunge valori più elevati a parità di frequenza e temperature. Questo significa che il Pebax[®] rinnovabile 72R53 è più rigido a parità di frequenza e temperatura di quello non rinnovabile e dissipa più energia in corrispondenza di una sollecitazione.

Conclusione sull'analisi dei grafici

Uno dei parametri più importanti che si può ricavare con la tecnica DMA è la temperatura di transizione vetrosa dei materiali.

I Pebax[®] Rnew mostrano T_g maggiori rispetto ai Pebax[®] Standard a parità di frequenza di sollecitazione. Questo indica che i Pebax[®] rinnovabili passano da uno stato vetroso ad uno gommoso a temperature superiori.

Inoltre il Pebax[®] rinnovabile 40R53 e il corrispondente Pebax[®] Standard 1205 mostrano anche delle transizioni secondarie per frequenze elevate.

I Pebax[®] rinnovabili testati hanno tutti un modulo di Loss, E'' , maggiore rispetto a quelli Standard. Questo significa che i Pebax[®] Rnew quando sono sollecitati dissipano in calore per processi di tipo viscoso una maggiore quantità di energia, che non può essere recuperata.

Il modulo conservativo E' del Pebax[®] Rnew 40R53 è minore rispetto al Pebax[®] Standard 1205 a parità di frequenza e temperatura. Dalle considerazioni fatte sin qui si può complessivamente dire che il 40R53 è più duttile del 1205 e dissipa più energia.

Il trattamento applicato al 40R53 fa diminuire la sua T_g e incrementa il numero di moti molecolari secondari. Inoltre, l'invecchiamento accelerato del 40R53 fa aumentare sia E' sia E'' in particolare per temperature al di sotto dello zero ($^{\circ}\text{C}$). Quindi il trattamento lo rende meno duttile, soprattutto per $T < 0^{\circ}\text{C}$.

Il Pebax[®] rinnovabile 72R53 ha sia E'' sia E' maggiori rispetto al corrispondente Pebax[®] Standard 7033, quindi è molto più rigido. Il trattamento del Pebax[®] Rnew fa aumentare E' . Poiché E' corrisponde in qualche modo al modulo elastico del materiale, allora il trattamento lo rende ancora più rigido.

Anche in questo caso la scelta del materiale (più o meno rigido, con T_g maggiori o minori, che dissipa più o meno energia) va fatta considerando il tipo di applicazione che sarà realizzata e in base alle sollecitazioni e condizioni atmosferiche a cui sarà sottoposta. Molto importante è

lo studio del comportamento e dell'interazione di questi materiali qualora venissero usati, ad esempio, in componenti diversi nella medesima applicazione.

4.3 Sviluppi futuri

Un valido aiuto per la progettazione meccanica è l'analisi numerica per elementi finiti (F.E.M).

Questa consente, già in fase preliminare e prima della realizzazione dei prototipi fisici, di definire geometrie ottimizzate nella forma e nel peso, di gestire velocemente e coerentemente le eventuali modifiche, di ridurre i costi di produzione e di migliorare le prestazioni dei particolari in opera.

Infatti i test a cui sottoporre un campione di materiale polimerico per poterlo caratterizzare sono numerosi e questi, oltre ad essere piuttosto costosi, sono processi che impiegano molto tempo già dallo stampaggio dei provini. Quindi la FEM permette anche un risparmio notevole di tempo.

Nel caso del test di trazione, con questa tecnica si possono realizzare i provini (fig. 4.33) aventi le stesse caratteristiche dei provini reali, con il vantaggio di poter discretizzare il solido attraverso la creazione di una griglia (mesh). Un modo per discretizzare una struttura è quello di dividerla in un sistema equivalente di strutture più piccole o unità, tali che il loro assemblaggio dia luogo alla struttura reale. Questo serve per verificare, durante e dopo la simulazione della prova, se esistono difetti strutturali nel provino, consentendo di individuare eventuali zone di concentrazione delle tensioni, per esempio, e di apportare, quindi, le necessarie modifiche.

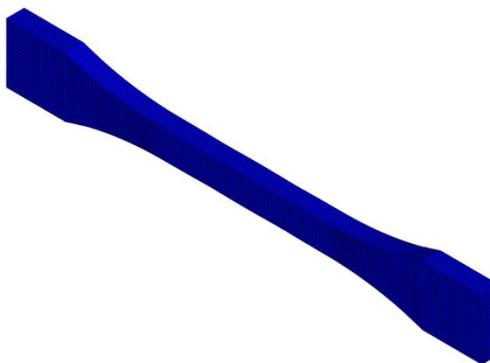


Fig. 4.33 – *Provino ad osso di cane realizzato con analisi FEM.*

Una volta fornita la geometria del materiale da testare, questa tecnica di analisi permette di simulare i vari test, nel nostro caso il test di trazione, osservando quali sono i punti in cui si concentrano notevolmente le tensioni, il campo delle deformazioni (fig. 4.34), in quale punto inizia la strizione e altre analisi atte a stabilire quali sono le cause di rotture impreviste.

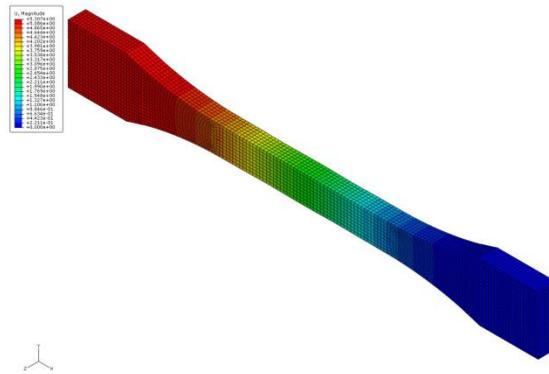


Fig. 4.34 – *Rappresentazione mediante contour del campo delle deformazioni ottenuto con analisi FEM.*

Fino ad ora questa tecnica di analisi è stata usata solamente per studiare il comportamento del materiale allo stato puro, ma in futuro può essere usata anche per analisi di strutture più complesse e prodotti finiti in cui compaiono materiali con proprietà meccaniche diverse di cui si può studiare la loro interazione. Si simula così il reale comportamento dell'elemento nelle condizioni di prova richieste con un tempo e con un costo inferiore.

Conclusioni

La trattazione svolta nel corso dei capitoli precedenti ha messo in luce le qualità e le caratteristiche dei materiali polimerici, in generale, e della sottoclasse dei biopolimeri.

I polimeri si distinguono sulla base della natura chimica, dell'origine, della struttura, del comportamento termico e le loro proprietà chimico-fisiche e meccaniche sono influenzate da una grande varietà di fattori, quali il grado di polimerizzazione, il peso molecolare, la composizione chimica, la forma e la struttura delle molecole e la temperatura. Questi fattori non devono essere trascurati al fine di realizzare prodotti in materiale polimerico per particolari applicazioni.

Nonostante il crescente interesse del mercato per i biopolimeri, esiste ancora una certa confusione per quanto riguarda la definizione di "biopolimero". Ciò può determinare incomprensioni ed errori nella valutazione obiettiva dei dati statistici, delle prospettive di mercato e dal punto di vista legislativo. Per tale ragione, con il presente lavoro sono state date alcune definizioni al fine di fare chiarezza, specificando che il prefisso bio- può indicare sia i polimeri biodegradabili che i polimeri rinnovabili e viene utilizzato come suffisso per molte altre caratteristiche relative a proprietà fisiche e chimiche associate a queste due tipologie di polimeri.

Presso i laboratori del CMBM (Centre of Mechanics of Biological Materials), sono stati svolti dei test di trazione e DMA su quattro tipi di materiali realizzati dell'azienda francese Arkema: due Pebax[®] Standard (polimeri: il 1205 e il 7033) e i due corrispondenti Pebax[®] rinnovabili (biopolimeri ricavati dall'olio di ricino: il 40R53 e il 72R53). I test meccanici effettuati a diverse temperature, si sono svolti con lo scopo di capire se i biopolimeri possono sostituire i corrispondenti polimeri nella realizzazione di attrezzature sportive (in particolare negli scarponi da sci) e in applicazioni del settore medico. I quattro tipi di materiali hanno subito anche dei trattamenti per la valutazione delle variazioni delle proprietà in seguito ad invecchiamento.

Quando questi materiali vengono sottoposti a dei test, si devono rispettare delle importanti normative emanate da particolari Enti (i più noti: I.S.O., U.N.I., A.S.T.M.) che specificano il tipo di apparecchiatura che deve essere usata, come devono essere condizionati i provini prima del test e durante i test e spiegano quali risultati si possono ottenere e come devono essere analizzati.

In questa tesi ci si è concentrati su due tipologie di prove sperimentali: i test a trazione che vengono spesso utilizzati come punto di partenza nell'analisi delle proprietà meccaniche dei materiali; i test DMA che sono più innovativi come tipo di analisi e consentono di ricavare numerose informazioni sulle proprietà meccaniche dei materiali. I risultati ottenuti dalle prove sperimentali di trazione e DMA che studiano il comportamento meccanico e termico dei materiali, dimostrano come i Pebax[®] rinnovabili siano rispettivamente più duttili (il 40R53) e più rigidi (il 72R53) rispetto ai corrispondenti Pebax[®] Standard. Quindi se in una determinata applicazione è richiesta una buona duttilità o una buona rigidità è preferibile usare i Pebax[®] rinnovabili che mostrano oltretutto di riuscire a sostenere sforzi superiori prima di arrivare a plasticizzazioni e deformazioni residue. In particolare, temperature molto basse rendono i materiali più rigidi, quindi sono necessari sforzi maggiori per portarli a deformazione. Questo è sicuramente un aspetto importante se si pensa ai Pebax[®] rinnovabili come materiali da usare per realizzare scarponi da sci.

Un'ulteriore osservazione va fatta in merito al fatto che i Pebax[®] rinnovabili mostrano temperature di transizione più elevate dei Pebax[®] Standard, quindi tendono a passare ad uno stato gommoso a temperature superiori, ma il trattamento mediante UV ed umidità (e quindi la simulazione di un'azione della luce solare, dell'acqua, i quali in generale compromettono le prestazioni di qualsiasi materiale) va ad abbassare la loro temperatura di transizione, riuscendo così a conservare il loro stato vetroso anche a temperature più basse, ma anticipando il passaggio ad uno stato più gommoso. Un altro effetto del trattamento è quello di rendere i materiali più fragili, infatti si arriva a rottura del provino in corrispondenza di valori di deformazione minori rispetto a quando non vengono trattati. Questo effetto non deve essere trascurato se il materiale viene usato per realizzare applicazioni sottoposte a sforzi elevati.

Un'altra peculiarità dei Pebax[®] Rnew è che, in corrispondenza di una sollecitazione, dissipano in calore per processi di tipo viscoso una maggiore quantità di energia che non può essere recuperata rispetto ai Pebax[®] Standard e questo soprattutto succede all'aumentare della frequenza di sollecitazione e quando vengono sottoposti a tecniche di degradazione accelerata.

Ne consegue che i Pebax[®] rinnovabili possono sostituire i rispettivi Pebax[®] Standard offrendo una maggiore duttilità o una maggiore rigidità e resistenza termica e all'acqua, a seconda del tipo di Pebax[®] rinnovabile considerato. Quindi la scelta va fatta in base all'applicazione che si deve realizzare. Va prestata attenzione, ed ulteriori test possono essere

fatti in tal senso, nel caso in cui si utilizzino in accoppiamento nello stesso prodotto finito due materiali con proprietà meccaniche molto diverse, come per Pebax[®] 40R53 e Pebax[®] 72R53.

Un altro importante aspetto che privilegia i Pebax[®] rinnovabili è la loro derivazione dall'olio di ricino, pianta coltivata in Asia e America del Sud, ovvero una risorsa rinnovabile il cui utilizzo riduce le emissioni di CO₂, il consumo di energia e risolve il problema dei rifiuti.

I biopolimeri rappresentano un settore con grande possibilità di sviluppo perché uniscono elevate potenzialità tecniche e di ecosostenibilità sia sotto l'aspetto delle materie prime che del loro recupero a fine vita.

Questi sono vantaggi non trascurabili dal momento che uno dei maggiori problemi delle materie plastiche tradizionali deriva dal fatto che i prodotti finali sono indistruttibili per via naturale o difficilmente smaltibili. In un futuro non lontano i biopolimeri potrebbero offrire anche vantaggi economici, a causa del continuo aumento del prezzo del petrolio e quindi dei suoi derivati per la produzione delle materie plastiche tradizionali. La produzione dei biopolimeri potrebbe essere agevolata da una tassazione maggiore per i prodotti ad alto impatto ambientale quali il petrolio, il carbone, il gas, ecc., o da una tassazione ridotta, o addirittura incentivi economici per la costruzione di stabilimenti atti alla loro lavorazione, per i materiali con un impatto ambientale più favorevole quali il mais, le patate, il riso, il sorgo, l'orzo, i derivati dello zucchero, ecc.

Bibliografia e Sitografia

- [1] Brückner Sergio, “*Scienza e tecnologia dei materiali polimerici*”, Napoli: Edises, 2007
- [2] Carlo Di Bello, “*BIOMATERIALI, introduzione allo studio dei materiali per uso biomedico*”, Patron Editore 2004
- [3] J. Roesler, “*Mechanical Behaviour of Engineering Materials – Metals, Ceramics, Polymers and Composites*”, Springer, 2007
- [4] Bertolini Luca, Bolzoni Fabio, Cabrini Marina, Pedferri Pietro, “*Tecnologia dei materiali : ceramici, polimeri e composti*”, Milano: Città Studi, 2007
- [5] G. Scarinci, “*Proprietà meccaniche dei materiali polimerici e composti: dispense per il corso di "materiali con elementi di chimica"*”, per la laurea in ingegneria meccanica: Padova, aprile 2002
- [6] G. Scarinci, E. Bernardo, “*Introduzione ai materiali polimerici : per ingegneria dei materiali*”, Padova: Progetto, 2006
- [7] John M. Dealy, Peter C. Saucier, “*Rheology in plastics quality control*”, Munich : Hanser Publishers; Cincinnati: Hanser Gardner, 2000
- [8] M. Guaita, “*Fondamenti di scienza dei polimeri*”, Ospedaletto, Pisa : Pacini, 2003
- [9] Elena Salernitano, “*Proprietà e tecnologie di lavorazione dei polimeri utilizzati nei dispositivi medici*”, Roma: ENEA, stampa 2001
- [10] Joel R., Fried, “*Polymer science and technology*”, Upper Saddle River (N.J.): Prentice Hall, 2003
- [11] “*Convegno-scuola Mario Farina su Polimeri in medicina: 13-18 aprile 1997, Villa Feltrinelli, Gargnano*”, organizzato da Associazione italiana di scienza e tecnologia delle macromolecole ; in collaborazione con l’Università di Milano
- [12] “*18. Convegno-scuola Mario Farina su Degradazione e stabilizzazione dei materiali polimerici : 9-14 giugno 1996, Villa Feltrinelli, Gargnano*”, organizzato da Associazione italiana di scienza e tecnologia delle macromolecole ; in collaborazione con l’Università di Milano
- [13] “*Atti del Convegno – scuola su Proprietà meccaniche e frattura dei materiali polimerici: Tirrenia, Hotel Golf, 2-5 giugno 1980*”, organizzato dall’Associazione italiana di scienza e tecnologia delle macromolecole, AIM, Genova: Copy-lito

- [14] “*Atti del Convegno-scuola su Biopolimeri: struttura e proprietà di polipeptidi e proteine, acidi nucleici e polisaccaridi : Gargnano, Villa Feltrinelli, 4-8 giugno 1984*”, organizzato da Associazione italiana di scienza e tecnologia delle macromolecole, AIM
- [15] “*Atti del Convegno-scuola su Materiali polimerici : Gargnano (BS), 5-10 giugno 1988*”, organizzato dall’Associazione italiana di scienza e tecnologia delle macromolecole
- [16] Portale della materie plastiche, www.polimerica.it
- [17] ScienceDirect, www.sciencedirect.com
- [18] ASTM International, Standards Worldwide, www.astm.org
- [19] UNI – Ente Nazionale Italiano di Unificazione, www.uni.com
- [20] ISO – International Organization for Standardization, www.iso.org
- [21] Gruppo francese Arkema, www.arkema.com
- [22] Arkema’s Technical Polymers Business Unit, www.pebax.com e www.pebaxpowered.com

RINGRAZIAMENTI

Desidero innanzitutto ringraziare il Prof. Arturo N. Natali per i suoi preziosi insegnamenti e per avermi dato la possibilità di affrontare questo argomento di tesi condividendo i risultati raggiunti con le persone interessate.

Inoltre, ringrazio il correlatore Ing. Chiara Venturato per i suoi consigli, per il grande aiuto che mi ha dato e di cui non scorderò la continua disponibilità.

Per ultimi, ma non di certo per importanza, ringrazio gli amici, in particolare Giorgia, Valentina e Mirko, zii, cugini, nonna Elda e Sissi.

Un grazie speciale va a Papà, Mamma e Chiara che, con il loro affetto, mi hanno sempre sostenuta in questi anni di studio.

