

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

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

**MIGLIORAMENTO DELLE PROPRIETÀ BARRIERA DI
POLIMERI PER APPLICAZIONI NEL PACKAGING
ALIMENTARE**

Relatore: Prof. Michele Modesti

Correlatore: Dott. Ing. Stefano Besco

Laureando: Enrico Ferrarese

ANNO ACCADEMICO : 2012 – 2013

Riassunto

L'obiettivo del lavoro è quello di migliorare le proprietà barriera del PET e HDPE, due polimeri tradizionalmente impiegati nel campo del *closures and beverage packaging*, rispettivamente, nel ruolo di corpo e tappo delle bottiglie in plastica per il confezionamento di bibite. Nella fattispecie dell'*end use* richiesto dall'azienda che ha commissionato lo studio (San Benedetto S.p.a.) si tratta di bibite ad alto contenuto di CO₂ (*carbonated soft drinks*).

Il miglioramento delle *performance* per entrambi i candidati è stato intrapreso ricorrendo al *melt blending* con polimeri ad alte proprietà barriera (nel nostro caso EVOH) o realizzando, nel solo caso dell'HDPE, nanocompositi via intercalazione-esfoliazione allo stato fuso di montmorillonite organo-modificata (OMMT). La dispersione degli additivi nelle rispettive matrici è stata effettuata all'estrusore bivate corotante, inoltre, limitatamente al PET, si è realizzata la miscelazione diretta dell'EVOH all'interno dell'impianto pilota di inietto-stiro-soffiaggio messo a disposizione dell'azienda.

A livello sperimentale, si è misurata la permeabilità dei film a O₂, CO₂ (con differenti livelli di umidità relativa), sviluppando un algoritmo in linguaggio LabTalk™ (OriginLab®) che elaborasse la curva *gas Transmission Rate* in *output* dallo strumento (OTR, CO2TR). Al fine di correlare i dati estrapolati alla morfologia dei sistemi polimerici si è provveduto ad effettuare microscopie ottiche, SEM e TEM dei campioni analizzati. A completamento della caratterizzazione si sono condotte anche prove meccaniche (modulo e curva a trazione, *burst resistance*), dinamico-meccaniche (DMA) e termiche (DSC). I risultati trovati mostrano un sensibile miglioramento delle proprietà barriera nel caso dell'HDPE miscelato con l'EVOH, mentre si assiste ad un lieve peggioramento se ci si riferisce al nanocomposito. Per quanto riguarda i blend PET-EVOH 5% il risultato migliore (permeabilità ridotta del 50%) si ottiene miscelando l'additivo direttamente in linea e sottoponendolo allo *stretch blow molding* per la realizzazione delle bottiglie.

Indice

| | |
|--|----|
| Introduzione | 9 |
| Capitolo 1: Permeazione dei gas nei polimeri per packaging | 11 |
| 1.1. Il processo di permeazione nel modello <i>solution-diffusion</i> | 11 |
| 1.1.1. Formulazione matematica della permeabilità..... | 12 |
| 1.1.2. Meccanismi di diffusione | 13 |
| 1.1.3. Unità di misura | 14 |
| 1.2. Fattori che influenzano la permeabilità | 14 |
| 1.2.1. Influenza sul coefficiente di diffusività..... | 15 |
| 1.2.1.1. Effetti statici..... | 15 |
| 1.2.1.2. Effetti dinamici | 16 |
| 1.2.2. Influenza sul coefficiente di solubilità | 16 |
| 1.2.3. Condizioni operative del processo di permeazione | 17 |
| 1.2.3.1. Temperatura | 17 |
| 1.2.3.2. Pressione | 19 |
| 1.2.3.3. Umidità relativa | 19 |
| 1.3. Proprietà barriera nel settore packaging | 20 |
| Capitolo 2: Misura della permeabilità e metodologia di analisi dati..... | 23 |
| 2.1. Configurazione della strumentazione per l'analisi della permeabilità | 23 |
| 2.1.1. Parametri di controllo, modalità di misura ed output del permeabilmetro..... | 24 |
| 2.1.2. Influenza operativa del valore di umidità relativa..... | 26 |
| 2.2. Metodo time-lag per la determinazione dei coefficienti di trasporto | 27 |
| 2.2.1. Introduzione teorica e cenni storici | 27 |
| 2.2.2. Limiti del metodo ed errore nell'approssimazione lineare..... | 29 |
| 2.2.3. Applicazione del metodo al caso specifico | 30 |
| 2.3. Implementazione numerica del metodo time-lag | 30 |
| 2.3.1. Grandezze fisiche ed unità di misura | 30 |
| 2.3.2. Flow chart di elaborazione dati | 31 |
| 2.4. Misura dello spessore dei film..... | 33 |
| 2.5. Determinazione dei coefficienti di trasporto e del relativo errore sperimentale | 33 |

| | | |
|---|---|----|
| 2.5.1. | Grandezze fisiche ed unità di misura | 34 |
| 2.5.2. | Analisi degli errori sulla stima dei parametri | 34 |
| 2.5.3. | Metodo di calcolo..... | 35 |
| 2.6. | Conclusioni sulla veridicità del metodo time-lag per gli scopi preposti | 36 |
| Capitolo 3: Materie prime impiegate..... | | 39 |
| 3.1. | Polietilene ad alta densità (HDPE) | 39 |
| 3.2. | Polietilene tereftalato (PET) | 42 |
| 3.3. | Etilen-co-vinil alcool (EVOH) | 46 |
| 3.4. | Nanocariche | 49 |
| 3.4.1. | La Montmorillonite | 50 |
| 3.4.2. | Compatibilizzazione della Montmorillonite..... | 50 |
| Capitolo 4: Tecnologie di processing e metodi di caratterizzazione..... | | 53 |
| 4.1. | Tecnologie di processing | 53 |
| 4.1.1. | L'essiccazione | 53 |
| 4.1.2. | L'estrusione e il compounding dei polimeri | 55 |
| 4.1.2.1. | Estrusori bivate co-rotanti e contro-rotanti..... | 56 |
| 4.1.3. | Lo stampaggio ad iniezione..... | 57 |
| 4.1.4. | Lo stampaggio a compressione | 58 |
| 4.1.5. | Lo stampaggio per inietto-stiro-soffiaggio..... | 59 |
| 4.2. | Metodi di caratterizzazione..... | 61 |
| 4.2.1. | Determinazione dell'umidità con metodo manometrico | 61 |
| 4.2.2. | Indice di fluidità MFI | 62 |
| 4.2.3. | Caratterizzazione meccanica: modulo e curva a trazione sec. ISO 527-1/12 | 63 |
| 4.2.4. | Analisi termica: misure calorimetriche (DSC)..... | 64 |
| 4.2.5. | Analisi termo-meccanica (DMA)..... | 66 |
| 4.2.6. | Analisi microscopiche (SEM, TEM)..... | 69 |
| 4.2.7. | Diffrazione ai raggi X (XRD)..... | 71 |
| Capitolo 5: Preparazione dei materiali | | 73 |
| 5.1. | Introduzione ai componenti utilizzati nelle formulazioni..... | 73 |
| 5.2. | Fase di essiccamento preliminare | 75 |
| 5.2.1. | Ottimizzazione del processo di essiccazione dell'EVOH..... | 76 |
| 5.3. | Compounding dei polimeri | 78 |
| 5.3.1. | Temperature di plastificazione | 79 |

| | | |
|--|--|-----|
| 5.3.2. | Condizioni di processing dei sistemi polimerici a base HDPE | 80 |
| 5.3.3. | Condizioni di processing dei sistemi polimerici a base PET | 81 |
| 5.4. | Stampaggio ad iniezione dei polimeri | 82 |
| 5.5. | Metodologie di produzione dei film | 83 |
| 5.5.1. | Metodo A: stampaggio per compression moulding | 85 |
| 5.5.2. | Metodo B: produzione di bottiglie per inietto-stiro-soffiaggio | 86 |
| 5.5.3. | Analisi delle criticità riscontrate..... | 89 |
| 5.6. | Riepilogo dei campioni utilizzati per le altre tecniche di caratterizzazione | 90 |
| Capitolo 6: Rappresentazione e discussione dei risultati | | 93 |
| 6.1. | Obiettivi delle tecniche di caratterizzazione..... | 93 |
| 6.2. | Blend e nanocompositi a base HDPE | 95 |
| 6.2.1. | Misure di permeabilità e coefficienti di trasporto | 95 |
| 6.2.2. | Morfologia dei blends polimerici | 100 |
| 6.2.3. | Dispersione della montmorillonite nel nanocomposito..... | 101 |
| 6.2.4. | Prove meccaniche secondo norma ISO 527-1..... | 102 |
| 6.2.5. | Analisi termica (DSC) e termo-meccanica (DMA)..... | 104 |
| 6.2.6. | Melt Flow Index (MFI) secondo norma ISO 1133-05 | 106 |
| 6.3. | Blend a base PET..... | 108 |
| 6.3.1. | Misure di permeabilità e coefficienti di trasporto | 108 |
| 6.3.1.1. | Influenza dei parametri di compounding e correlazione con micrografie TEM | 110 |
| 6.3.1.2. | Influenza del metodo di miscelazione e correlazione con micrografie TEM | 112 |
| 6.3.1.3. | Influenza dell'umidità relativa e del periodo di condizionamento in H ₂ O..... | 115 |
| 6.3.2. | Prove meccaniche a trazione | 116 |
| 6.3.2.1. | Influenza dei parametri di compounding sulla resistenza meccanica dei provini ottenuti per stampaggio ad iniezione | 116 |
| 6.3.2.2. | Influenza del metodo di miscelazione sulla resistenza meccanica dei contenitori..... | 117 |
| 6.3.2.3. | Influenza del periodo di condizionamento in H ₂ O sulla resistenza meccanica dei contenitori..... | 118 |
| 6.3.3. | Pressione a scoppio dei contenitori (burst resistance)..... | 118 |
| 6.3.4. | Analisi termica (DSC) e termo-meccanica (DMA)..... | 120 |
| Conclusioni..... | | 123 |

| | |
|---|-----|
| Appendice..... | 127 |
| A.1. Regressione lineare semplice..... | 127 |
| A.1.1. Teoria della regressione..... | 127 |
| A.1.2. Ipotesi preliminari per l'analisi di regressione | 128 |
| A.1.3. Modello lineare (semplice)..... | 128 |
| A.1.4. Ottimizzazione dei parametri (best-fit) con il metodo dei minimi quadrati..... | 129 |
| A.1.5. Verifica dell'autoconsistenza statistica del modello di regressione | 129 |
| A.1.5.1. Definizione di RMSE (Root Mean Square Error)..... | 130 |
| A.1.5.2. Definizione di COD (Coefficient of Determination) o R^2 | 130 |
| A.2. Programmazione numerica | 131 |
| A.2.1. Sintassi (C++) istruzione di controllo "while" | 131 |
| A.2.2. Sintassi (C++) istruzione di controllo "for" | 131 |
| A.2.3. Equivalenza for-while (C++) | 132 |
| A.2.4. Programma di calcolo..... | 132 |
| A.3. La stima dell'incertezza di misura | 135 |
| A.3.1. Incertezza tipo delle misure rilevate..... | 135 |
| A.3.2. Incertezza combinata..... | 136 |
| Nomenclatura | 137 |
| Riferimenti bibliografici..... | 139 |
| Ringraziamenti | 141 |

Introduzione

Le soluzioni barriera attualmente disponibili sul mercato hanno tutti i loro inconvenienti, ad esempio costo, sensibilità all'acqua, opacità o bassa ecosostenibilità. Allo stesso tempo vi è la tendenza generale di usare sempre più plastica nel *packaging* alimentare in sostituzione dei materiali tradizionali, come metallo e vetro. Il basso peso specifico, l'elevata processabilità, l'inerzia chimico-fisica nei confronti del contenuto, uniti alla possibilità di un riciclo *eco-friendly* hanno consentito infatti ai materiali polimerici di imporsi sempre più in questo mercato, i cui volumi sono in continua espansione.

Questa situazione ha stimolato l'industria delle materie plastiche a fornire soluzioni sempre più efficienti per incrementare le proprietà barriera dei film polimerici, che rappresentano il limite per la *shelf-life* dei prodotti commercializzati. Naturalmente è necessaria una minore permeabilità (e quindi un aumento delle proprietà barriera) se l'applicazione richiede maggiore protezione, una maggiore durata o un film più sottile. Sia per i materiali flessibili che per i contenitori rigidi, le innovazioni vanno lungo cinque linee principali: (a) rivestimenti sottili via *vacuum deposition* di composti inorganici, (b) rivestimenti barriera organici, (c) sistemi multistrato con polimeri barriera, (d) *blend* di polimeri standard e polimeri barriera; (e) materiali nanocompositi.

Il lavoro sviluppato in questo documento fornisce un esempio di applicazione delle tecnologie dei blend e dei nanocompositi nel caso di polimeri sintetici ampiamente utilizzati per il confezionamento di bibite gassate (*carbonated soft drinks*). Nel nostro caso, si è provveduto ad incrementare le performance della bottiglia (in PET) attraverso l'introduzione di un polimero barriera (EVOH) nella frazione ponderale del 5%. Analoga strategia è stata sviluppata nel caso dei tappi in HDPE, dove affianco ai sistemi binari, con il 5 e il 10% di EVOH, se ne è sviluppato un terzo, che ha previsto l'introduzione di un compatibilizzante (LLDPE-g-MAH) nella formulazione. In aggiunta, sempre con questa tipologia di matrice, si è testata la possibilità di produrre nanocompositi a base di montmorillonite organo-modificata (OMMT) nella percentuale del 5%, coadiuvata nella fase di dispersione dal medesimo compatibilizzante aggiunto per i blend.

Capitolo 1

Permeazione dei gas nei polimeri per packaging

Molti ricercatori hanno tentato, nel passato, di spiegare gli specifici meccanismi chimico-fisici che governano il fenomeno della permeazione nei polimeri. L'intento era quello di sviluppare modelli teorici in grado di predirne il comportamento in tal senso, ma ancora ad oggi non si è riusciti a definire una teoria unificata che sia soddisfacente. Il seguente capitolo si propone di illustrare il principale modello teorico alla base della descrizione fenomenologia della permeazione, e di enunciare i principali fattori che la influenzano in ottica del campo di applicazione dei materiali sviluppati in questo lavoro.

1.1. Il processo di permeazione nel modello *solution-diffusion*

In condizioni di equilibrio meccanico e termico la permeazione è un processo multistadio in cui l'unica *driving force* è rappresentata dalla diversa concentrazione di permeante nei lati opposti del corpo attraversato. Sotto tali ipotesi, il fenomeno può essere descritto dal modello *solution-diffusion*, in cui la molecola di permeante:

- collide con il polimero;
- viene adsorbita sulla superficie e disciolta nella massa dello stesso;
- grazie all'energia termica diffonde da vacanza a vacanza mentre le catene polimeriche si coordinano al suo movimento; la diffusione casuale origina un movimento della specie permeante dal lato ad alta concentrazione verso il lato opposto;
- dopo avere attraversato il polimero, arriva alla superficie a bassa concentrazione, viene desorbito e si allontana.

Il movimento del permeante è un processo fisico controllato da fattori sia termodinamici che cinetici. Nel caso di polimeri senza un particolare trattamento superficiale, il contributo termodinamico è nella fase di dissoluzione: il permeante si partiziona tra ambiente e polimero secondo fattori termodinamici. Il contributo cinetico sta invece nella diffusione. Infatti, la velocità di trasporto netta dipende dalla velocità di movimento del permeante e dalla disponibilità di nuove vacanze nel polimero (Solaro R., 2012).

1.1.1. Formulazione matematica della permeabilità

A livello teorico, la permeazione di un gas attraverso un polimero è descritta dal modello di diffusione di Fick per lo stato stazionario, utilizzando poi la legge di Henry per legare la concentrazione del permeante sulle superfici di *adsorption* e *desorption* della membrana con le rispettive pressioni parziali del gas (supposte note). Assumiamo come riferimento una pellicola omogenea di spessore L (Figura 1.1), dove p_g è la pressione parziale del permeante (con $p_M > p_V$) e C la concentrazione del permeante attraverso il film (con $C_M > C_V$).

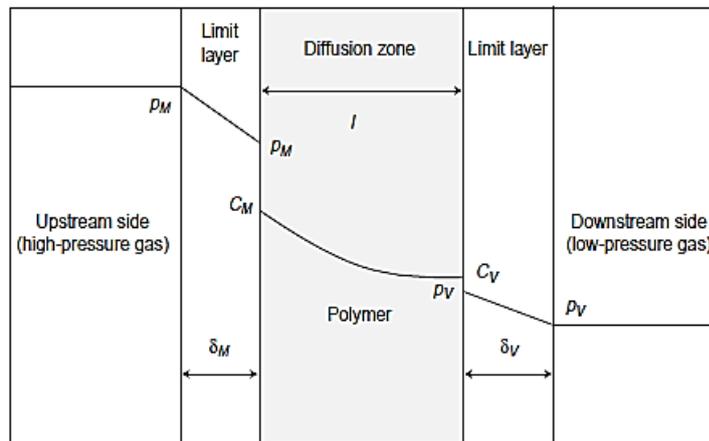


Figura 1.1. Meccanismo generale di permeazione gas-vapore attraverso un film polimerico. Rappresentazione schematica delle differenti resistenze incontrate dalla molecola diffondente lungo il suo percorso da p_M a p_V .

Sotto le condizioni di stato stazionario, con le concentrazioni del gas costante (C_i) e assumendo che il coefficiente di diffusione D sia indipendente dalla concentrazione, il flusso del gas permeante (J) può essere espresso come:

$$J = -D \cdot \frac{C_M - C_V}{L} \quad (1.1)$$

In maniera del tutto analoga al coefficiente di diffusione D , si può definire un coefficiente di permeabilità P a sua volta legato alle pressioni parziali del gas (p_i) sulle due superfici della membrana. In questo caso il flusso netto di permeante attraverso il corpo (J) assume la seguente forma:

$$J = -P \cdot \frac{p_M - p_V}{L} \quad (1.2)$$

A questo punto si consideri valida la legge di Henry, per descrivere la relazione tra la concentrazione del penetrante sulla superficie del polimero in condizioni di equilibrio (C_i) e la pressione parziale del gas (p_i):

$$C_i = S \cdot p_i \quad (1.3)$$

Dove il termine S rappresenta la solubilità della specie chimica nel polimero ed è considerata costante. Per definizione, S è il rapporto tra la concentrazione di saturazione (per $t \rightarrow \infty$) della specie diffondente e la pressione della stessa nel suo stato gassoso. A questo punto andando a sostituire nella (1.2) la concentrazione del penetrante secondo la legge di Henry, si ottiene:

$$J = -D \cdot \frac{C_M - C_V}{L} = -D \cdot \frac{S \cdot p_M - S \cdot p_V}{L} = -(D \cdot S) \cdot \frac{p_M - p_V}{L} \quad (1.4)$$

che posta uguale alla (1.2), definisce in termini matematici la permeabilità P come il prodotto tra il coefficiente di diffusione (D) della specie chimica e la sua solubilità (S):

$$P = D \cdot S \quad (1.5)$$

Come già detto la diffusione è il processo mediante il quale una molecola (organica, di liquido, di vapore, di gas, ecc.) viene trasferita nella matrice polimerica a causa di moti molecolari casuali. Il coefficiente di diffusione D è quindi un termine cinetico che riflette la mobilità del penetrante nella fase polimerica. Il coefficiente di solubilità S invece, ha origine termodinamica e dipende oltre che dalle interazioni polimero-penetrante, anche dalla condensabilità del gas (Scheichl R., 2005).

D , S e P vengono definiti come i coefficienti di trasporto gas-solido nel meccanismo di permeazione nei polimeri. Un polimero può avere dunque bassa permeabilità, perché ha bassi valori di D , o di S , o di entrambi.

1.1.2. Meccanismi di diffusione

Nel modello di permeabilità considerato (*solution-diffusion*), i coefficienti di trasporto che compaiono nella (1.5) sono da considerarsi omogenei ed isotropi nel volume di materiale interessato dal fenomeno. Inoltre, il coefficiente di diffusività D va assunto indipendente dalla concentrazione, mentre quello di solubilità S costante al variare della pressione parziale del gas (assorbimento isoterma lineare). Sotto tali ipotesi è valido il modello di *Fickian diffusion*, in cui la velocità di diffusione è molto più piccola dei tempi di rilassamento della matrice polimerica e l'assorbimento delle specie chimiche raggiunge presto l'equilibrio, essendo indipendente dai fenomeni di *swelling* (Klopffer

M.H., 2001). Questo modello rappresenta bene il comportamento dei polimeri allo stato gommoso, quando la temperatura a cui avviene il fenomeno di permeazione è maggiore della T_g dello stesso polimero. Naturalmente non è l'unico meccanismo di diffusione, infatti a seconda dello stato fisico dei polimeri alla temperatura in cui avviene il processo di permeazione, si possono distinguere (Klopffer M.H., 2001):

- *non-Fickian diffusion*, nel caso di temperature dell'ordine della T_g del polimero;
- *anomalous diffusion*, se invece il polimero si trova allo stato vetroso.

1.1.3. Unità di misura

Permeabilità e proprietà di trasporto sono riportate in decine di unità differenti e per confrontarle è necessario definire le unità di misura.

Le dimensioni della *permeabilità* sono quantità di permeante (massa, volume o moli) per spessore del campione diviso l'area, per il tempo, per la pressione. Le unità SI per la permeabilità di piccole molecole sono $\text{nmol}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{GPa})$ e differiscono di un fattore 2 da quelle commerciali (anglosassoni) $\text{cc}(\text{STP})\cdot\text{mil}/(100\text{ in}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm})$, dove $\text{cc}(\text{STP})$ è il volume in centimetri cubici del permeante in condizioni standard¹. Il carattere molare è utile per la permeazione di ossigeno, che può in seguito dare luogo a reazioni chimiche, o dell'anidride carbonica, che è spesso collegata alla pressione nelle bottiglie di bevande. Il *coefficiente di solubilità* deve avere dimensioni compatibili con quelle della permeabilità. In letteratura, S è riportato in $\text{cc}(\text{STP})/(\text{cm}^3\cdot\text{atm})$, dove cm^3 è il volume del polimero. Moltiplicando per la pressione di equilibrio del permeante si ottengono unità di concentrazione. Nelle unità SI, S si esprime in $\text{nmol}/(\text{m}^3\cdot\text{GPa})$. Il *coefficiente di diffusione* D , invece, viene comunemente riportato in cm^2/s , mentre le corrispondenti unità SI sono m^2/s (Solaro R., 2012).

I coefficienti di solubilità dei gas più comuni non variano molto da polimero a polimero e sono all'incirca $1\cdot 10^{13}\text{ nmol}/(\text{m}^3\text{ GPa})$. Le notevoli differenze di permeabilità dei gas tra i diversi materiali polimerici sono dovute quasi completamente a differenze nel coefficiente di diffusione D , che per ossigeno ed anidride carbonica variano tra 10^{-11} (PE) e $10^{-14}\text{ m}^2/\text{s}$ (PVC, EVOH).

1.2. Fattori che influenzano la permeabilità

Diversi sono i fattori che influenzano la permeabilità dei polimeri. Essi possono influire indistintamente sulla diffusività, sulla solubilità o su entrambi, come ampiamente riportato in letteratura (Klopffer M.H., 2001). Nel seguito si tenterà di suddividerli in base ad un'ipotetica classe di appartenenza, elencando poi i corrispondenti fattori.

¹ Standard pressure per IUPAC = 273.15 K, 100 kPa.

Dalla natura chimica del polimero (composizione, struttura, eventuale stereoisomeria) dipendono i seguenti fattori:

- la densità di energia di coesione (*Cohesive Energy density, CED*);
- la frazione di volume libero della fase amorfa (*Fraction of Free Volume, FFV*);
- la T_g del polimero;
- la densità e tipo di *cross-linking* (nel caso di polimeri termoindurenti).

Dalle condizioni di *processing*, si influenzano rispettivamente:

- la frazione ponderale di fase cristallina;
- l'orientazione preferenziale delle macromolecole su eventuali direzioni di stiro.

Tra le condizioni operative del stesso processo di permeazione che possono risultare fattori determinanti, rientrano:

- le caratteristiche chimico-fisiche della specie diffusa (diametro cinetico, affinità chimica con il polimero);
- lo stato termodinamico del gas permeante (temperatura e pressione);
- la quantità di umidità relativa presente.

In aggiunta, nel caso della presenza di sistemi polimeri, si deve valutare:

- il grado di tortuosità della fase polimerica continua in seguito all'aggiunta del *filler* (o dell'eventuale fase polimerica immiscibile), a sua volta strettamente correlata al grado di *mixing* distributivo e dispersivo raggiunto e all'*aspect ratio* della fase dispersa;
- la congruenza all'interfaccia tra le due fasi.

In questo contesto non ci si propone di approfondire tutti i fattori elencati, ma piuttosto di prendere in considerazione solo quelli più importanti in relazione alla variabilità di uno o dell'altro coefficiente di trasporto. La maggior parte degli aspetti qualitativi enunciati si rifanno al lavoro di Solaro R. (2012)

1.2.1. Influenza sul coefficiente di diffusività

1.2.1.1. Effetti statici

Un basso valore di D può derivare sia da effetti statici che dinamici. Gli effetti statici includono la frazione di volume libero della fase amorfa (FFV), l'orientazione ed il grado di cristallinità.

Il *parametro FFV* influenza come le molecole di permeante si muovono attraverso il volume libero o vacanze della matrice: quando il volume libero è basso, il movimento è limitato. Monomeri simmetrici hanno un impacchettamento stretto e quindi basse velocità di diffusione. Per esempio, dal 1,1-dicloroetene, simmetrico, si ottengono buoni polimeri barriera, mentre il vinilcloruro, asimmetrico, non si impacchetta bene. Il polietilene ad alta densità (HDPE) si impacchetta molto meglio delle catene ramificate dell'LDPE e quindi ha proprietà di barriera migliori.

L'*orientazione* può causare una riduzione della permeabilità; infatti, può aumentare la densità di impacchettamento abbassando D . Il semplice stiramento non sempre porta all'orientazione delle catene polimeriche, anzi in certi casi può provocare la formazione di spazi vuoti, aumentando la permeabilità.

Una maggiore *crystallinità*, infine, obbliga il penetrante a muoversi intorno ai cristalliti, percorrendo distanze maggiori, con riduzione del valore reale di D , analogamente a quanto succede per la presenza di una fase discontinua.

1.2.1.2. Effetti dinamici

Gli effetti dinamici sul coefficiente di diffusione sono legati alla *mobilità della catena* ed alle *fluttuazioni del volume libero*. Quando le catene si muovono per effetto termico, spazi tra le macromolecole troppo piccoli per il permeante possono divenire adeguati.

Questi effetti sono collegati alla temperatura ed in particolare alla T_g : sotto la T_g i moti termici sono limitati su scale ridotte, al di sopra della T_g i moti termici aumentano, avvengono su scale più grandi e aperture più larghe si formano a frequenze utili.

Tutte le interazioni polimero-polimero, inclusi impacchettamento ed interazioni dipolo-dipolo, influenzano la T_g e quindi la permeabilità.

1.2.2. *Influenza sul coefficiente di solubilità*

Tutti gli effetti che controllano la solubilità in generale, si applicano anche a soluzioni polimeriche. La solubilità è minima se non esistono interazioni specifiche, quali dipolo-dipolo tra polimero e permeante. Un permeante che condensa con difficoltà o che non interagisce con il polimero avrà un basso coefficiente di solubilità. In genere, gas permanenti a bassa temperatura di ebollizione hanno bassi coefficienti di solubilità nei polimeri: gas come O_2 hanno coefficienti di solubilità molti ordini di grandezza inferiori a quelli delle grosse molecole degli aromi.

Anche in questo caso una maggiore *crystallinità* riduce il valore medio del coefficiente di solubilità S , in quanto le regioni cristalline sono praticamente impenetrabili.

1.2.3. Condizioni operative del processo di permeazione

1.2.3.1. Temperatura

Gli effetti termici sulla diffusività e sulla solubilità mostrano andamenti opposti. In generale, per l'adsorbimento di gas, la solubilità diminuisce con l'incremento della temperatura come la condensabilità del penetrante diminuisce con la temperatura. La diffusività e permeabilità sono solitamente modellate ricorrendo ad una relazione di tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (1.4)$$

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_P}{RT}\right) \quad (1.5)$$

dove E_P e E_D sono energie di attivazione per la permeazione e diffusione e P_0 e D_0 sono fattori pre-esponenziali. L'effetto della temperatura sulla solubilità è solitamente espressa da una relazione di tipo Van t'Hoff:

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right) \quad (1.6)$$

dove S_0 è un fattore pre-esponenziale e ΔH_S è il calore di sorbimento del penetrante nel polimero. La solubilità in termini termodinamici è considerata un processo a due stadi. Il primo coinvolge la condensazione della molecola del gas nel polimero, seguita dalla creazione di un vuoto di dimensione molecolare per accomodare questa molecola di gas. Questi due stadi individuali contribuiscono alla entalpia di sorbimento totale, rappresentata matematicamente come:

$$\Delta H_S = \Delta H_{cond} + \Delta H_{mix} \quad (1.7)$$

dove ΔH_{cond} è l'entalpia di condensazione del gas e ΔH_{mix} è il calore parziale molare di mescolamento tra il gas ed il polimero. Per deboli interazioni, ΔH_{mix} è positivo e può essere calcolato mediante la seguente equazione:

$$\Delta H_{mix} = V_1(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_2^2 \quad (1.8)$$

dove V_1 è il volume parziale molare del gas, φ_2 è la frazione volumetrica del polimero, δ_1 e δ_2 sono i parametri di solubilità del gas e del polimero, rispettivamente. Per gas supercritici a basso peso molecolare, la bassa condensabilità fa sì che lo stadio di mixing sia quello che controlla le proprietà di sorbimento del polimero. Per il caso di

deboli interazioni tra la molecola di gas ed il polimero, la variazione nell'entalpia di mixing è positiva, il che porta ad un incremento nella solubilità con l'incremento della temperatura. Per il caso di gas e vapori condensabili, la variazione di entalpia per la condensazione è negativa e dominante, mostrando una diminuzione della solubilità con l'incremento della temperatura. Dal momento che la permeabilità a stato stazionario è il prodotto della diffusività e solubilità, l'energia di attivazione della permeazione può essere definita come la somma dell'energia di attivazione della diffusione e del calore di sorbimento:

$$E_P = E_D + \Delta H_S \quad (1.9)$$

E_D è sempre positivo e ΔH_S può essere positivo o negativo per gas leggeri (come H_2 , O_2 , N_2 *etc.*) così come per penetranti più solubili e di maggiori dimensioni (come C_3H_8 , C_4H_{10} , *etc.*). Come notato in precedenza, la diffusione di penetrante è un processo attivato. A temperature lontane da quelle di transizione (e.g. temperatura di transizione vetrosa, punto di fusione, *etc.*) la relazione di Arrhenius viene soddisfatta e con un'energia di attivazione della diffusione nota, E_D , il coefficiente di diffusione di un penetrante in un polimero può essere stimato ad ogni temperatura. Nel caso in cui E_D non venga riportato può essere stimato utilizzando correlazioni note, riportate da Barrer (1942) e Van Amerongen (1946), tra D_0 e E_D :

$$\ln D_0 = a \frac{E_D}{RT} - b \quad (1.10)$$

dove a e b sono indipendenti dal tipo di penetrante. Il parametro a è indipendente dal tipo di polimero e possiede un valore universale di 0.64; b ha un valore di 9.2 ($-\ln(10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s})$) per polimeri gommosi (i.e., polimeri al di sopra della loro T_g) e 11.5 ($-\ln(10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$) per polimeri vetrosi (i.e., polimeri al di sotto della loro T_g). Tale equazione viene spesso definita come relazione “*linear free energy*”. Quando questa viene combinata con la relazione per la diffusività si ottiene:

$$D = \exp \left[-b - (1 - a) \frac{E_D}{RT} \right] \quad (1.11)$$

Conoscendo un singolo valore del coefficiente di diffusione ad una data temperatura, E_D può essere stimato da questa equazione. Parallelamente essa permette di stimare il coefficiente di diffusione ad altre temperature, a patto che queste due temperature non attraversino una transizione termica (come la transizione vetrosa) e che la morfologia del polimero non sia modificata in altro modo. Nel caso di polimeri vetrosi, tutti e tre i

parametri di trasporto del gas diminuiscono con l'incremento della temperatura. Alcune eccezioni sono osservate ad alte temperature dove, a causa della bassa solubilità, sono introdotti più errori nel *fitting* della curva del *dual mode* di sorbimento.

1.2.3.2. Pressione

La dipendenza dei coefficienti P , D e S dalla pressione del gas penetrante è molto differente a seconda che ci si trovi ad una temperatura al di sotto o al di sopra della T_g del polimero. Quando i polimeri si trovano allo stato gommoso la dipendenza dalla pressione di questi coefficienti dipende a sua volta dalla solubilità del gas nei polimeri. Per esempio se i gas penetranti sono scarsamente solubili e non plastificano significativamente il polimero il coefficiente P così come quelli D e S sono indipendenti dalla pressione del gas penetrante. Questo è il caso di gas supercritici con T_c molto basse come il caso dei gas del gruppo dell'He (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , etc.) la cui concentrazione nel polimero gommoso è all'interno del limite della legge di Henry anche ad elevate pressioni. Gas subcritici, come vapori organici, sono molto più solubili nei polimeri e, conseguentemente, il comportamento precedente si verifica solo a pressioni molto basse. Come la pressione del penetrante viene incrementata e i polimeri vengono plastificati sempre più dal gas penetrante, i coefficienti P , D e S incrementano rapidamente ed in alcuni casi anche esponenzialmente con l'incremento della pressione. Per contro tali coefficienti per polimeri vetrosi sono funzioni fortemente non lineari della pressione del gas penetrante. Tale comportamento è osservato anche quando il polimero non è eccessivamente plastificato dal gas penetrante. Questo comportamento è descritto in maniera soddisfacente dal modello "*dual mode*" che lo attribuisce all'eterogeneità dei polimeri vetrosi. In accordo con questo modello P e S diminuiscono e D aumenta all'aumentare della pressione del penetrante; tutti e tre questi coefficienti raggiungono valori asintotici a pressioni sufficientemente elevate. Il modello *dual-mode sorption*, inoltre, mostra che i coefficienti di permeabilità, diffusione e solubilità devono diventare indipendenti dalla pressione a pressioni sufficientemente basse. Questo tipo di comportamento è stato osservato sperimentalmente, per un certo numero di gas, in molti polimeri vetrosi. Quando la concentrazione dei gas penetranti nei polimeri vetrosi diventa sufficientemente elevata da plastificare i polimeri, i coefficienti P , D e S devieranno rispetto al comportamento del modello di *dual-mode sorption* e incrementeranno all'aumentare della pressione.

1.2.3.3. Umidità relativa

L'assorbimento di acqua può incrementare, diminuire, o non avere effetti sulla permeabilità di polimeri barriera. Per esempio, incrementando l'umidità relativa dallo 0

al 50%, incrementa di un ordine di grandezza la permeabilità all'ossigeno del cellophane (cellulosa rigenerata) e, l'esposizione al 90% di umidità relativa lo rimuove dalla classe di materiali ad elevata barriera a causa di un ulteriore incremento della permeabilità di più di un ordine di grandezza. Per il *packaging* di prodotti alimentari che richiedono la protezione contro l'ingresso di ossigeno dall'ambiente esterno, il cellophane è ricoperto o laminato con barriere all'acqua come le poliolefine. Altri polimeri barriera idrofilici, con l'eccezione di alcune poliammidi amorfe, perdono le loro proprietà barriera con l'incremento dell'umidità relativa. Questo accade perché l'acqua agisce come un plastificante e incrementa il volume libero del polimero. Tuttavia, a basse o moderate umidità relative, le poliammidi amorfe e il PET mostrano proprietà leggermente migliori con l'incremento dell'umidità relativa. Questo comportamento è stato spiegato stabilendo che dal momento che le molecole di acqua non rigonfiano il polimero, ma occupano, invece, parte dei siti di volume libero del polimero, determinano una riduzione nella permeabilità di altri gas. I copolimeri del vinilidene cloruro, i copolimeri dell'acrilonitrile e le poliolefine, per esempio, non mostrano alcun effetto dell'umidità relativa sulla permeabilità del gas.

1.3. Proprietà barriera nel settore packaging

La determinazione delle proprietà barriera di un polimero è fondamentale per stimare e prevedere la *shelf-life* del prodotto confezionato. Il requisito specifico a barriera per un sistema di *packaging* dipende dalle caratteristiche alimentari e dall'*end use* per cui è destinata l'applicazione. Generalmente le materie plastiche sono relativamente permeabili a piccole molecole come i gas, vapore acqueo, vapori e liquidi organici, e forniscono una vasta *range* di valori nelle proprietà di trasporto gas-solido, che vanno da eccellenti a basse. Naturalmente elevate proprietà barriera sono importanti nel caso del *packaging* alimentare.

Vapore acqueo e ossigeno sono due dei principali permeanti studiati in applicazioni di imballaggio, perché possono muovere dall'ambiente interno o esterno attraverso la parete dell'imballaggio, causando possibili variazioni negative nella qualità del prodotto e della durata di conservazione (Siracusa V., 2012). Per esempio, il miglioramento delle prestazioni di barriera all'ossigeno di un film è di grande importanza, poiché il gas favorisce l'alterazione dell'alimento portandolo a degradazione o modificandone le proprietà organolettiche. Sempre per evitare la degradazione cibo, la permeazione all'anidride carbonica diventa fattore cruciale per la tecnologia MAP (*protective atmosphere packaging*) dato che può potenzialmente ridurre i fenomeni di degradazione associati ai vegetali freschi lavorati, portando ad un significativo incremento della *shelf-life*. Le più importanti proprietà barriera dei film polimerici utilizzati in

applicazioni di *packaging* alimentare sono riportate in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**

Tabella 1.1. Permeabilità a ossigeno e vapor acqueo dei polimeri comunemente utilizzati in imballaggio (Lange J., 2003; 16)

| Polymer | Oxygen permeability at 23°C 50% or 0% RH [cm ³ mm/(m ² day atm)] | Water vapour permeability at 23°C 85% RH [gmm/(m ² day)] |
|------------------------------------|--|---|
| Poly(ethylene terephthalate) (PET) | 1–5 | 0.5–2 |
| Polypropylene (PP) | 50–100 | 0.2–0.4 |
| Polyethylene (PE) | 50–200 | 0.5–2 |
| Polystyrene (PS) | 100–150 | 1–4 |
| Poly(vinyl chloride) (PVC) | 2–8 | 1–2 |
| Poly(ethylene naphthalate) (PEN) | 0.5 | 0.7 |
| Polyamide (PA) | 0.1–1 (dry) | 0.5–10 |
| Poly(vinyl alcohol) (PVAL) | 0.02 (dry) | 30 |
| Ethylene vinyl alcohol (EVOH) | 0.001–0.01 (dry) | 1–3 |
| Poly(vinylidene chloride) (PVDC) | 0.01–0.3 | 0.1 |

Capitolo 2

Misura della permeabilità e metodologia di analisi dati

La maggiore proprietà di interesse investigata sui materiali a disposizione è la permeabilità, dato che l'obiettivo del lavoro è quello di incrementare le capacità barriera di polimeri per applicazioni nel *closures and beverage packaging*. Nello specifico si sono condotte prove *time-lag*, rispettivamente a O₂ (sec. ASTM F2622-08) e CO₂ (sec. ASTM F2476-05), impiegando il permeabilmetro TotalPerm (modello singola cella) dell'Extrasolution. Le misure, condotte a temperatura di 23°C e differenti livelli di umidità, si sono effettuate su campioni di circa 50 cm² di superficie e spessore di qualche decimo di mm.

2.1. Configurazione della strumentazione per l'analisi della permeabilità

Diverse sono le metodologie che possono essere impiegate per l'analisi del trasporto di massa gas-solido all'interno dei materiali polimerici. Per quanto concerne la misura della permeabilità, le configurazioni dell'apparato sperimentale possono utilizzare membrane all'interno di un volume di gas noto, oppure in flusso continuo di gas (B. Flaconnèche, 2001). In questo ultimo scenario, adottato nel presente lavoro (vedi Figura 2.1), le specie diffondenti attraversano il film polimerico che funge da paratia tra due differenti livelli di pressione parziale, e quindi di concentrazione, del permeante allo stato gassoso.

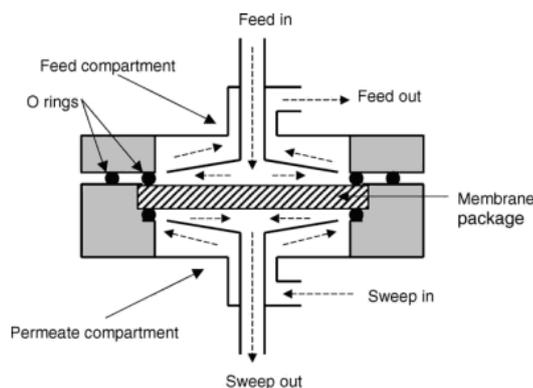


Figura 2.1. Dettaglio della cella di misura del permeabilmetro utilizzato.

Tali specie chimiche, forzate al trasporto dal gradiente di concentrazione prestabilito, quando si deadsorbono sulla superficie di pressione parziale inferiore, vengono convogliate da un flusso di gas *carrier* verso un rivelatore capace di misurarne istantaneamente la frazione molare presente. Il valore di questa misura viene definito come gas *transmission rate* (TR) della specie diffondente e rappresenta fisicamente la quantità di gas che permea attraverso la membrana nell'unità di tempo². Condizione al contorno implicita per effettuare la misura, è il mantenimento delle superfici di *sorption* e *desorption* della membrana ad un valore di pressione totale costante e uniforme per tutta la prova³. Vari tipi di sensori possono essere utilizzati, come rilevatori di Raggi UV, analizzatori di gas (rivelatori di ossigeno), misure di conducibilità termica, o anche spettrometri di massa.

Questo tipo di misurazione fornisce una tecnica molto accurata per la determinazione dei parametri di trasporto che caratterizzano il sistema solido-penetrante. E' utilizzato anche nel caso di miscele di gas, per valutare la selettività sulla permeazione della membrana nei confronti delle specie presenti. Data la configurazione di prova, in cui il campione è privo di stress, il metodo è particolarmente adatto nello studio di film per il packaging alimentare; dove, altrimenti, l'elevata flessibilità condurrebbe a delle misurazioni affette dallo stato tensionale in cui versa il campione (B. Flaconnèche, 2001).

2.1.1. Parametri di controllo, modalità di misura ed output del permeabilmetro

Con la strumentazione presente nel laboratorio le prove di permeabilità sono state condotte su film con spessore medio variabile tra 100-200 μm , adducendo nella camera di misura miscela gas-vapor acqueo ad umidità relativa nota. Per l'esecuzione di ciascun test si sono dovute impostare le seguenti variabili sperimentali, ricorrendo all'interfaccia software in dotazione allo strumento:

- tipologia di gas permeante (O_2 o CO_2);
- umidità relativa percentuale (UR) presente nella cella di misura⁴;

² Trattandosi di un flusso volumetrico, dimensionalmente è rappresentato dal volume di gas permeato sull'unità di tempo (portata volumetrica) diviso l'unità di area superficiale in cui è avvenuta la permeazione ($L^3/(L^2 \cdot s)$)

³ Per il principio fisico della permeazione vi è la necessità di stabile un gradiente di pressione parziale della specie diffondente, tuttavia, ai fini di non influenzare la misura dagli stress meccanici indotti, la pressione del gas *carrier* è mantenuto ad un livello tale da equilibrare staticamente la membrana.

⁴ Il campione nelle misure di permeabilità ai gas è condizionato da ambo le parti (lato gas di prova e lato gas *carrier*); altrimenti si verificherebbero le condizioni idonee anche al trasporto del vapor acqueo (che è invece misurato ricorrendo al test di *Water Vapour Transmission Rate*).

- temperatura (mantenuta per tutte le prove costante e pari a 23°C);
- pressione di equilibrio del gas nella cella di misura (p_g , in mbar).

Per quanto riguarda il funzionamento specifico dell'apparecchiatura, si vuole sottolineare il fatto che prima della misura vera e propria la macchina attua una fase di condizionamento, in cui un flusso di azoto anidro viene inviato su entrambi i lati del campione. Questa procedura è necessaria al fine di rimuovere, per quanto possibile, le eventuali tracce del gas di analisi già adsorbite sulla superficie del film, e settare il “valore di zero” del sensore per la successiva fase di misura⁵.

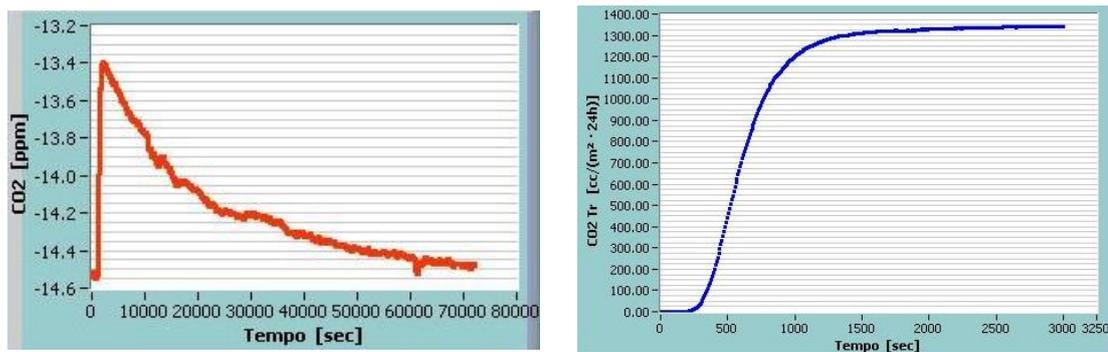


Figura 2.2. Esempio delle fasi di condizionamento e di misura (rispettivamente da sinistra a destra) in output dal software di controllo dello strumento per un film di HDPE testato al permeabilmetro.

Data l'influenza di questo ciclo di “pulizia” sul buon esito della misura, si deve settare prima di ogni analisi il “livello di condizionamento” (basso/medio/alto) da raggiungere e il tempo minimo di esecuzione (in h). Il primo dei due parametri serve per calibrare la sensibilità nel passare automaticamente alla fase di misura, in base alla variazione temporale della concentrazione del gas rilevato. (vedi ciclo di pulizia, Figura 2.1). Il secondo parametro, invece, per stabilire un tempo minimo di pulizia indipendentemente dal livello programmato.⁶ Per il *setting* ottimale di entrambi i fattori si deve considerare la permeabilità presunta/registrata, lo spessore medio del film analizzato, e il riscontro empirico delle misurazione già effettuate per lo stesso tipo di materiale.

In entrambe le fasi del test di permeazione (condizionamento e misura) la cella è mantenuta ad un valore di temperatura costante con variazione media di 0.1 °C. Viene inoltre eseguito un controllo/monitoraggio continuo dell'umidità relativa all'interno della cella, e delle portate volumetriche dei gas “attivi” in modo tale da equilibrare costantemente la pressione vigente sulla membrana.

⁵ La misurazione del flusso di gas permeato è di tipo differenziale: rappresenta la differenza tra il valore istantaneamente rilevato nel sensore e quello raggiunto dalla fase di condizionamento prima dello *switch* in misurazione.

⁶ In realtà si deve considerare come un tempo di condizionamento aggiuntivo, al di là del momento in cui si verifica la prima condizione.

Per quanto riguarda gli *output* della misura, rappresentano tutti dei flussi volumetrici (vedi nota 2) che a seconda del gas di test vengono denominati come:

- *Oxygen Transmission Rate* (OTR) e *Carbon Dioxide Transmission Rate* (CO2TR) rispettivamente per la permeazione di O₂ e CO₂, ed espressi in (cc·m⁻²·24h⁻¹);
- *Water Vapour Transmission Rate* (WVTR) per la permeazione del vapor d'acqua, la cui misura si esprime in g·m⁻²·24h⁻¹.

2.1.2. Influenza operativa del valore di umidità relativa

Come anticipato, tutte le misure di permeabilità effettuate sono state condotte con un certo tasso di umidità relativa (*UR*) all'interno della cella di misura. A livello pratico, ciò corrisponde alla quantità di vapore acqueo che il gas di test effettivamente contiene (m_v) diviso la quantità massima ($m_{v,sat}$) che esso potrebbe contenere alla stessa temperatura:

$$UR = \frac{m_v}{m_{v,sat}} = \frac{p_v}{p_{v,sat}} \quad (2.1)$$

Alle condizioni in cui è avvenuto il test (composizione gas, temperatura), non si hanno a disposizione dati scientificamente attendibili per una definizione precisa della pressione di saturazione dell'umidità ($p_{v,sat}$, in kPa) vigente all'interno della camera di prova. Per tale motivo, nella valutazione delle proprietà di trasporto, non si terrà conto della reale pressione parziale assunta del gas di misura (O₂ o CO₂), ma si considererà quella totale della miscela gas-vapor acqueo visualizzata dallo stesso software di controllo con il termine p_g (in mbar).

Per una stima dell'errore che si commette con l'approssimazione fatta, si vuole qui valutare il parametro incognito nel caso dell'aria a 23°C ricorrendo alla seguente formula approssimata (N. Forgione, 2002):

$$p_{v,sat} = e^{16.6536 - \frac{4030.183}{T+235}} \quad (2.2)$$

Dalla calcolo si ottiene un valore di 2.80874 kPa. Nei casi in esame, la pressione del gas di prova rilevata dallo strumento si è aggirata mediamente attorno ad 1 atm⁷. Quindi l'errore che si è commesso a considerare la pressione totale rispetto a quella parziale si aggira attorno al 0,27%, del tutto trascurabile ai fini della determinazione delle proprietà indagate.

⁷ Nel fase di *setting* delle prove si è sempre rincorsi all'opzione della compensazione barometrica automatica con l'atmosfera esterna. Possibilità offerta dal *software* di controllo dello strumento.

2.2. Metodo time-lag per la determinazione dei coefficienti di trasporto

2.2.1. Introduzione teorica e cenni storici

Il metodo *time-lag*, originariamente concepito da Daynes (1920), si basa sulla soluzione dell'equazione di diffusione Fick nel caso di una lastra piana, in cui il flusso di gas attraverso la medesima, si realizzi nelle condizioni di concentrazione $C(x)$ costante della specie permeante sulle due superfici che delimitano il corpo diffuso (Cranck J., 1975). Superfici in cui avviene, rispettivamente, il processo di adsorbimento (in cui concentrazione del gas è massima, e assunta pari a $C = C_\infty$) e deadsorbimento del gas permeato (con concentrazione del gas nulla, $C = 0$). La situazione ipotizzata è riassunta in Figura 2.3.

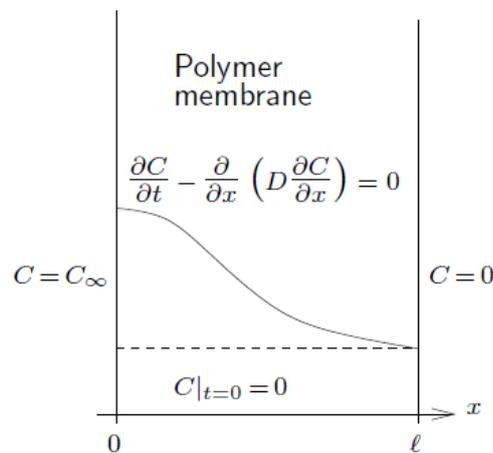


Figura 2.3. Ipotesi di validità del metodo time-lag.

In tali condizioni, integrando nel tempo il flusso di gas all'uscita della superficie di rilascio, si ottiene la quantità totale di sostanza diffondente $Q(t)$ che è passata attraverso la membrana nel tempo t :

$$Q(t) = \int_0^t \left(-D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=l} \right) dt \quad (2.3)$$

dove con il simbolo D si indica la diffusività della specie chimica, considerata indipendente dalla concentrazione. Dalla risoluzione dell'integrale, con le condizioni al contorno specificate (vedi Figura 2.3), si ottiene il seguente risultato algebrico:

$$\frac{Q(t)}{LC_\infty} = \frac{Dt}{L^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{L^2}\right) \quad (2.4)$$

in cui L rappresenta lo spessore della membrana. Dell'equazione (2.4), per t che tende all'infinito i termini esponenziali si possono trascurare, e la grandezza $Q(t)$ si può approssimare come una retta nel tempo, di equazione:

$$Q(t) = \frac{DC_{\infty}}{L} \left(t - \frac{L^2}{6D} \right) \quad (2.5)$$

I parametri di questa retta sono espressi nella Tabella 2.1 e, come si può osservare, rappresentano particolari combinazioni dei coefficienti di trasporto:

Tabella 2.1. Coefficienti modello time-lag

| Coefficiente | Simbolo adottato | Espressione |
|-----------------------|------------------|-------------------------|
| intercetta asse y | β_0 | $\frac{C_{\infty}L}{6}$ |
| coefficiente angolare | β_1 | $\frac{DC_{\infty}}{L}$ |

Il rapporto tra l'intercetta sull'asse delle y (β_0) e il coefficiente angolare della retta (β_1), viene definito come parametro *time-lag* (τ):

$$\tau = -\frac{\beta_0}{\beta_1} = \frac{L^2}{6D} \quad (2.6)$$

Esso rappresenta geometricamente l'intercetta della retta di equazione (2.5) con l'asse delle ascisse (t), e fisicamente, invece, il tempo di ritardo che il sistema mostra nel passare dal regime transitorio a quello stazionario, in cui la quantità di gas totale $Q(t)$ è ben rappresentata dall'approssimazione lineare (vedi Figura 2.1). Qualitativamente, la relazione (2.6) dimostra che il regime transitorio, durante il quale il profilo di concentrazione si evolve nel tempo fino ad assumere la configurazione dello stato stazionario, sarà tanto più lungo quanto D sarà piccolo.

Daynes (1920), e Barrer (1951) hanno utilizzato la (2.6) come base di un metodo analitico per ottenere la costante di diffusione (D), la costante di permeabilità (P), e la solubilità (S) di un gas, analizzando la quantità totale di penetrante che attraversava il campione nel tempo t , in funzione del tempo stesso. L'andamento del grafico li portò a suddividere il processo di permeazione nelle 2 fasi di regime transitorio e stazionario, osservando che nel secondo caso la quantità misurata fosse direttamente proporzionale al tempo di analisi. L'intercetta con l'asse dei tempi, che derivò dall'estrapolazione lineare del tratto stazionario fu nominata *time-lag* (e da cui il nome del metodo). A questo punto, dopo essersi ricavati il coefficiente D dal tempo caratteristico τ ,

determinarono la permeabilità (P) dallo stato stazionario ricorrendo alla (1.2) e successivamente S dal rapporto tra le 2 grandezze (Cranck J., 1975).

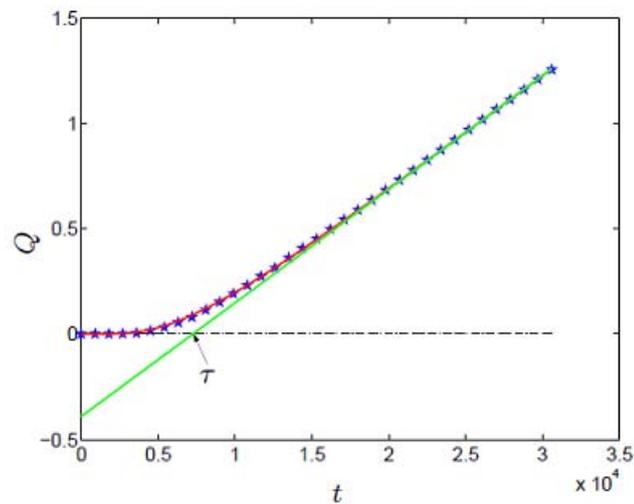


Figura 2.4. Rappresentazione grafica dell'approssimazione lineare della grandezza $Q(t)$ oltrepassato il regime transitorio.

2.2.2. Limiti del metodo ed errore nell'approssimazione lineare

Come accennato, il coefficiente D ricavato dalla (2.6) è assunto indipendente dalla concentrazione della specie diffondente, ipotesi che sottintende un gradiente di concentrazione costante all'interno della membrana. A livello fisico, ciò corrisponde ad assumere che le interazioni gas-polimero siano trascurabili. Secondo il lavoro di Klopffer M.H., (2001) la (2.6) è una valutazione apparente del reale coefficiente di diffusione e ne rappresenta quindi il valor medio sull'intero intervallo di concentrazione. Un'altra conseguenza nel calcolo dei coefficiente P ed S come riportato da Cranck J., (1975) sta nel ritenere valida l'ipotesi di adsorbimento isoterma lineare della specie diffondente, ovvero considerare la legge di Henry per il calcolo delle concentrazioni dei gas sulle superfici del corpo permeato (in particolare C_{∞} , dato che nel lato a bassa pressione parziale è assunta pari a zero). Anche in questo caso, si trascurano le interazioni gas-polimero a livello termodinamico, e si evita l'ipotesi di eventuale *swelling* della matrice a seguito dell'adsorbimento della specie chimica (Klopffer M.H., 2001).

Sommando le ipotesi semplificative, sulla mancata influenza delle interazioni gas-polimero nella determinazione dei coefficienti D ed S , si può dunque affermare che il metodo *time-lag* rappresenta un soddisfacente procedimento analitico solo nel caso siano verificate le condizioni di *Fickian diffusion*. Ipotesi realistica solo se la permeazione avviene in polimeri allo stato gommoso, sotto pressioni moderatamente elevate, e ad opera di gas a basso peso molecolare (Scheichl R., 2005).

Oltre alle lacune del modello fisico alla base del metodo *time-lag*, si deve considerare l'incertezza nel calcolo dei coefficienti di trasporto mediante l'approssimazione lineare della curva $Q(t)$ nel suo tratto stazionario. L'errore ricorsivo che si commette nella determinazione del *time-lag*, in base all'intervallo di tempo considerato per l'adattamento del modello lineare, è stato quantificato da uno studio di Jenkins *et al.* (1970). Gli autori, dall'analisi statistica della regressione della serie temporale rappresentata dall'equazione (2.4), hanno stimato un errore attorno al 4% sotto l'assunzione di considerare, per l'interpolazione, un periodo di almeno 2,7 volte maggiore del tempo di ritardo (*time-lag*) calcolato (Cranck J., 1975).

2.2.3. Applicazione del metodo al caso specifico

In estrema sintesi, il metodo *time-lag* fornisce la giustificata possibilità di valutare i coefficienti di trasporto gas-solido considerando solo il tratto stazionario del grafico $Q(t)$; mentre, il lavoro di Jenkins *et al.* (1970) ci dà la condizione matematica per ottenere un errore accettabile nell'approssimazione lineare del suddetto tratto.

Sotto queste premesse, si è sviluppata una procedura numerica che permettesse di ricavare i coefficienti di trasporto dal *best-fit* del modello di regressione lineare, applicato ai soli punti che soddisfacessero la condizione di *optimum* suggerita da Jenkins *et al.* (1970). Il metodo di analisi dati è stato suddiviso in 2 parti:

- una prima, che consentisse attraverso una procedura interattiva di giungere alla migliore approssimazione del tratto stazionario;
- una seconda, che calcolasse algebricamente i coefficienti, tenendo conto dei parametri del modello lineare, dello spessore medio del film analizzato e della pressione del gas permeante registrata durante la prova.

In concomitanza alla fase di determinazione dei parametri, si è condotta un'analisi parallela degli errori che si commettono sulla stima degli stessi. Nella procedura di calcolo, si è tenuto in considerazione, sia dell'incertezza numerica dei coefficienti della retta di regressione, che dell'errore sperimentale associato allo spessore medio del film.

2.3. Implementazione numerica del metodo *time-lag*

2.3.1. Grandezze fisiche ed unità di misura

Nella Tabella 2.2 vengono ricapitolate le grandezze fisiche che compaiono in questa fase di analisi dati (con la relativa analisi dimensionale e le rispettive unità di misura). Come accennato TR rappresenta il segnale in uscita dallo strumento, ovvero il flusso volumetrico del gas di test (O_2 o CO_2) che istantaneamente oltrepassa il film analizzato.

Tabella 2.2. Analisi dimensionale e unità di misura delle grandezze fisiche di input ed output nel processo numerico di elaborazione dati.

| | | |
|---------------------|---|--|
| TR | $\frac{\text{volume di gas}}{(\text{area della membrana}) \times (\text{tempo})}$ | $\left[\frac{\text{cc}}{\text{m}^2 \text{day}} \right]$ |
| $Q(t)$ | $\frac{\text{volume di gas}}{(\text{area della membrana})}$ | $\left[\frac{\text{cc}}{\text{m}^2} \right]$ |
| $\widehat{\beta}_0$ | $\frac{\text{volume di gas}}{(\text{area della membrana})}$ | $\left[\frac{\text{cc}}{\text{m}^2} \right]$ |
| $\widehat{\beta}_1$ | $\frac{\text{volume di gas}}{(\text{area della membrana}) \times (\text{tempo})}$ | $\left[\frac{\text{cc}}{\text{m}^2 \text{s}} \right]$ |
| τ | tempo | [s] |

Con il simbolo $Q(t)$, invece, viene indicato l'integrale nel tempo del flusso volumetrico rilevato dallo strumento (TR). Esso rappresenta, come già indicato nel §2.2.1, la quantità totale (per unità d'area) di sostanza diffusa che ha oltrepassato il film nel tempo t . Precisamente, nel lavoro si farà riferimento al simbolo Q^{exp} per indicare la grandezza così come calcolata dall'integrazione del segnale misurato, e a Q^{th} , per quanto riguarda la misura della stessa quantità attraverso il modello di regressione lineare.

Per ultimi i simboli $\widehat{\beta}_0$ e $\widehat{\beta}_1$, che rappresentano, rispettivamente, l'intercetta con l'asse delle y e il coefficiente angolare della retta di regressione calcolata con il metodo dei minimi quadrati; e τ ad indicare il *time-lag* determinano dagli stessi secondo la (2.6).

2.3.2. Flow chart di elaborazione dati

La prima parte dell'analisi dati ha portato allo sviluppo di un algoritmo di calcolo in ambiente LabTalkTM (OriginPro[®] 8.1)⁸ che implementasse una procedura iterativa di tipo *while* a riflettere la condizione dettata da Jenkins *et al.* (1970), ovvero:

$$t_{lim} \geq 2.7 \cdot \tau \quad (2.7)$$

Ciò per identificare il limite temporale ($2.7 \cdot \tau$), al di là del quale, si può ritenere raggiunta la condizione di stazionarietà della portata di gas in uscita dalla membrana. Solo in tali condizioni, infatti, l'approssimazione della misurazione reale (Q^{exp}) con la retta di regressione ai minimi quadrati (Q^{th}), conduce ad un errore nella stima del *time-lag* inferiore al 4% (Cranck J., 1975).

La traduzione computazionale dell'idea di partenza ha portato allo sviluppo di una procedura di elaborazione dati costituita dai seguenti sotto-passi:

⁸ Linguaggio nativo di *scripting*, proprietà OriginLab[®].

1. conversione delle unità di misura del segnale di *gas Transmission Rate (OTR o CO2TR)* da giorni (day) a secondi (s);
2. integrazione numerica (nel tempo) del segnale per ottenere la portata di gas (Q^{exp}) che ha oltrepassato il film al tempo t (comando `integ1`);
3. determinazione del *time-lag* approssimato (`timelagRD`) dall'interpolazione lineare (comando `fitLR`) di tutta la curva Q^{exp} comprendente sia il tratto transitorio che quello stazionario;
4. determinazione del *time-lag* definitivo (`timelagDEF`) attraverso il seguente ciclo *while*⁹ che riflette la condizione espressa da (2.7):

```
for( ;threshold <= 2,7*timelagEXD; )
{
  if (Col(A)[wks.maxRows] < 2,7*timelagEXD) break;
  range time=1;
  int delRows = 0;
  wxt test:="time < 2,7*timelagEXD" sel:= 2 num:=delRows;
  type "Number of total rows deleted = $(delRows)";
  wdelrows method:=2;
  fitLR iy:=Extra_Data!(A,B);
  timelagEXD = -fitLR.a/fitLR.b;
  type "The Time-lag approximate value by Extracted Data is
$(timelagEXD)";
  threshold = Col(1)[1];
}
```

5. regressione lineare (comando `xop execute:=init classname:=FitLinear`) dei punti estrapolati (t, Q^{exp}) per $t > t_{lim}$, ed analisi dei residui per verificare l'autoconsistenza statistica del modello lineare¹⁰;
6. *output* degli stimatori ai minimi quadrati ($\widehat{\beta}_0$ e $\widehat{\beta}_1$) con relativo *standard error* della stima, del *time-lag* definitivo, degli indici per giudicare l'adeguatezza dell'approssimazione lineare e dei parametri computazionali per valutare l'aderenza sperimentale del metodo *time-lag* all'intera curva sperimentale.

Il ciclo *while* programmato svolge due distinti compiti computazionali:

- eseguire ripetutamente la condizione assegnata finché si verifica la disuguaglianza espressa da (2.7) (nel linguaggio di programmazione la variabile t_{lim} è rappresentata come `threshold`);

⁹ Per approfondimenti sulla sintassi utilizzata ed il listato completo del codice di calcolo si rimanda all'Appendice.

¹⁰ Per un approfondimento delle tematiche inerenti alla teoria della regressione si rimanda all'Appendice.

- permettere l'uscita anticipata dal ciclo¹¹ (*break*) nel caso in cui l'ultimo punto dell'intervallo di tempo analizzato (`Col(A) [wks.maxRows]`) sia inferiore al *time-lag* calcolato nella iterata precedente (valore memorizzato temporaneamente in `timelagEXD`);

Gli indici selezionati per la valutazione dell'autoconsistenza statistica del modello lineare sono stati rispettivamente¹²:

- Radice dell'errore quadratico medio della regressione (*RMSE*);
- Coefficiente di determinazione (R^2 o *COD*).

Affianco ai succitati indici, per conoscere la frazione sul totale dei punti analizzati, che si considera nell'interpolazione lineare della retta di regressione finale, si è valutato il rapporto tra i punti iniziali della curva Q^{exp} (indicati con il simbolo N_{in}) e quelli estrapolati dopo il ciclo `while` (indicati rispettivamente con il simbolo N_{fin}).

2.4. Misura dello spessore dei film

Lo spessore medio (L) dei film analizzati al permeabilmetro è stato rilevato mediante scansione meccanica con un micrometro digitale (precisione 0.001 mm), secondo modalità conforme alle norme ISO 4593 e ASTM F2251. La fase di misura multipla dello spessore, da cui si è ricavata la media e lo *standard error*, è stata condotta per tutti i campioni con il medesimo schema di rilevamento, come riportato in Figura 2.5.

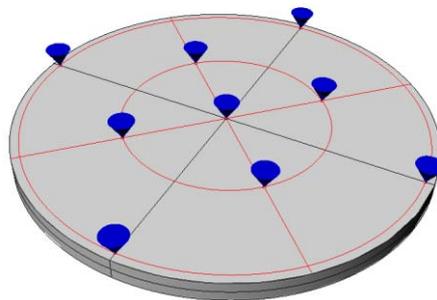


Figura 2.5. Punti di rilevamento dello spessore dei film

2.5. Determinazione dei coefficienti di trasporto e del relativo errore sperimentale

Per la determinazione algebrica dei parametri di trasporto (D , S e P) a partire dai coefficienti della retta di regressione si è utilizzata la variante del metodo *time-lag*

¹¹ In assenza di questa condizione, si verifica *loop* all'infinito del ciclo nel caso in cui le istruzioni che seguono la condizione *while* non modifichino il valore di τ che compare nella condizione stessa.

¹² Si rimanda all'appendice per la definizione matematica dei rispettivi indici.

suggerita dal lavoro di Scheichl R. (2005), anziché la procedura originale, come riportata nei lavori di Daynes (1920) e Barrer (1951). I procedimenti portano allo stesso risultato, solo che nel primo caso, si calcolano rispettivamente prima D , poi S e per ultimo P ; mentre nel secondo caso (come visto nel §2.2.1) si inverte l'ordine tra S e P , ricavando il primo dal rapporto dell'ultimo con la diffusività. Di pari passo alla determinazione dei coefficienti, si è provveduto al calcolo del relativo errore sperimentale, avvalendosi, data la loro misura indiretta, della teoria di propagazione dell'incertezza.

2.5.1. Grandezze fisiche ed unità di misura

Tra le svariate possibilità offerte dalla letteratura (vedi §1.1.3), per i coefficienti di trasporto si sono utilizzati le unità di misura espresse in Tabella 2.3. Esse non si rifanno al sistema di misura SI, ma piuttosto rappresentano un leggero adattamento di quello commerciale, con l'adozione per la misura della pressione, dei bar anziché delle atmosfere standard (atm)¹³.

Tabella 2.3. Analisi dimensionale e unità di misura delle grandezze fisiche misurate direttamente (L , p_g) indirettamente (tutti i coefficienti di trasporto). Completano assieme alla Tabella 2.2 le grandezze di input ed output del metodo time-lag.

| | | |
|------------|---|---|
| L | lunghezza (spessore del campione) | [mm] |
| p_g | pressione (del gas di prova) | [bar] |
| D | $\frac{\text{area}}{\text{tempo}}$ | $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right]$ |
| C_∞ | $\frac{\text{volume di gas}}{(\text{volume di polimero})}$ ¹⁴ | $\left[\frac{\text{cc}}{\text{cm}^3}\right]$ |
| S | $\frac{\text{volume di gas}}{(\text{volume di polimero}) \times (\text{pressione})}$ | $\left[\frac{\text{cc}}{\text{cm}^3 \text{bar}}\right]$ |
| P | $\frac{(\text{volume di gas}) \times (\text{spessore della membrana})}{(\text{area della membrana}) \times (\text{tempo}) \times (\text{pressione})}$ | $\left[\frac{\text{cc mm}}{\text{m}^2 \text{day bar}}\right]$ |

2.5.2. Analisi degli errori sulla stima dei parametri

A partire dall'incertezza tipo¹⁵ derivata dall'analisi di regressione degli stimatori ($\widehat{\beta}_0$ e $\widehat{\beta}_1$) si è attuata, di pari passo alla determinazione per via indiretta dei coefficienti di permeazione, la legge di propagazione delle incertezze (Kline S. J., 1953). Ciò ha consentito di determinare l'incertezza tipo composta di tutte le grandezze calcolate,

¹³ Dal punto di vista numerico bar e atmosfere sono circa equivalenti: 0,986 atm = 1 bar.

¹⁴ Per evitare confusioni metrologiche nelle unità di misura tra volumi di gas e di polimero si è adottato per i primi il simbolo cc e per i secondi il simbolo cm³.

¹⁵ Per il modello di determinazione dell'incertezza adottato si rimanda all'appendice.

dando un'idea dell'errore che si commette nella valutazione delle stesse, ed individuando quali sono le misure sperimentali dirette che incidono maggiormente nella propagazione dell'errore. Per ognuna delle grandezze fisiche si è provveduto quindi a calcolare le rispettive derivate parziali e a combinarle secondo la relazione:

$$i_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 i^2(x_i)} \quad (2.8)$$

Dove i termini $i(x_i)$ rappresentano l'incertezza tipo (nel nostro caso denominata SE) della generica grandezza x_i presente nella relazione (2.8), stimata applicando l'opportuna tecnica di trattamento dell'incertezza (categoria A e/o categoria B)

2.5.3. Metodo di calcolo

Si riporta nel seguente schema riassuntivo, la relazione matematica per la determinazione di ciascun coefficiente di trasporto, assieme a quella per il calcolo della corrispondente incertezza composta. In entrambi i casi, si ipotizza che le grandezze fisiche presenti siano espresse dalle unità di misura riportate in Tabella 2.2 e Tabella 2.3. Una puntualizzazione merita fatta per la determinazione dell'incertezza sulla misura della pressione interna alla cella del permeabilmetro (p_g). Essendo una grandezza che non è stata ottenuta da osservazioni ripetute, ma rilevata direttamente dal software di controllo dello strumento, l'incertezza di misura si calcola con metodologia diversa¹⁶. La formula da applicare è la seguente, che presuppone una distribuzione di probabilità rettangolare con valor medio centrato sul valor rilevato dallo strumento:

$$SE(p_g) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (2.9)$$

Il calcolo della grandezza si ottiene sostituendo al posto dell'accuratezza (a) il valore in bar che corrisponde all'ultima cifra significativa della misura (0.1 mbar).

¹⁶ Rientra nell'incertezza di categoria B sec. norma UNI CEI ENV 13005.

Tabella 2.4. I simboli riportati rappresentano: D il coefficiente di diffusività, C_∞ la solubilità massima del gas (lato a maggiore pressione parziale), S il coefficiente di solubilità e P la permeabilità.

| | |
|---|--|
| $\tau = -\frac{\widehat{\beta}_0}{\widehat{\beta}_1}$ | $SE(\tau) = \left[\left(-\frac{1}{\widehat{\beta}_1}\right)^2 \cdot SE^2(\beta_0) + \left(\frac{\beta_0}{\widehat{\beta}_1^2}\right)^2 \cdot SE^2(\beta_1) \right]^{1/2}$ |
| $D = \frac{L^2}{6\tau}$ | $SE(D) = \frac{L}{\tau} \left[\frac{1}{9} \cdot SE^2(L) + \frac{1}{36} \left(\frac{L}{\tau}\right)^2 \cdot SE^2(\tau) \right]^{1/2}$ |
| $C_\infty = -\frac{6\widehat{\beta}_0}{L}$ | $SE(C_\infty) = \frac{6}{L} \cdot \left[SE^2(\beta_0) + \left(\frac{\beta_0}{L}\right)^2 \cdot SE^2(L) \right]^{1/2}$ |
| $S = \frac{C_\infty}{p_g}$ | $SE(S) = \frac{1}{p_g} \cdot \left[SE^2(C_\infty) + \left(\frac{C_\infty}{p_g}\right)^2 \cdot SE^2(p_g) \right]^{1/2}$ |
| $P = D \cdot S$ | $SE(P) = [(S)^2 \cdot SE^2(D) + (D)^2 \cdot SE^2(S)]^{1/2}$ |

2.6. Conclusioni sulla veridicità del metodo time-lag per gli scopi preposti

In questa sede, un ulteriore approfondimento va fatto sull'effettiva dipendenza del parametro di permeabilità (P) dalle variabili realmente misurate (*gas TR*) o derivate in prima approssimazione dal segnale di misura dello strumento (stimatori $\widehat{\beta}_0$ e $\widehat{\beta}_1$). Se sostituiamo infatti, ai coefficienti di trasporto che compaiono nella definizione di permeabilità, (vedasi Tabella 2.4) le corrispondenti relazioni che li legano alla variabili di prova, otteniamo la seguente espressione “operativa”:

$$P = D \cdot S = \widehat{\beta}_1 \frac{L}{p_g} \quad (2.10)$$

Ad indicare appunto, che il metodo *time-lag* fornisce solo lo strumento teorico per la scomposizione della permeabilità nella sua componente cinetica (D) e termodinamica (S), ma che in realtà, la misura della permeabilità stessa (P) dipende solo da un parametro del modello di regressione applicato. Essendo dunque dipendente dalla sola pendenza della retta ($\widehat{\beta}_1$), che approssima il regime stazionario della curva integrale (Q^{exp}), è altrettanto vero che il suo effettivo valore dipende unicamente dal *plateau* della curva *gas TR* rilevata nel corso della prova. Quest'ultima rappresenta infatti la derivata della curva Q^{exp} analizzata dal metodo time-lag, ed il plateau (vedi Figura 2.2) corrisponde matematicamente al coefficiente $\widehat{\beta}_1$ della retta di regressione.

Capitolo 3

Materie prime impiegate

In questo capitolo si descrivono le proprietà chimico-fisiche dei componenti che compaiono nei sistemi polimerici oggetto dello studio. Si tratta di una rappresentazione sommaria, in base alla propria classe di appartenenza.

3.1. Polietilene ad alta densità (HDPE)

Il PE è il polimero termoplastico prodotto in maggior quantità a livello mondiale. Esistono vari tipi di PE, con diversa struttura, determinata dal processo di produzione utilizzato o dall'impiego di comonomeri in polimerizzazione in modo da ottenere dei co/terpolimeri. La struttura chimica e la distribuzione delle lunghezze delle catene influenzano sia le proprietà del polimero fuso (reologia), sia quelle del polimero allo stato solido sia quelle del manufatto finale. Le zone cristalline del PE, grazie a un impacchettamento e a un ordine maggiore delle macromolecole, hanno una densità superiore a quella delle zone amorfe. Nel PE all'aumentare della cristallinità, e a quindi della densità, aumenta la rigidità. È pratica comune usare la densità come parametro per la definizione dei vari PE (Albizzati, 2006):

- a) HDPE (*High Density Polyethylene*), caratterizzato da macromolecole lineari con pochissime ramificazioni corte;
- b) LDPE (*Low Density PolyEthylene*), costituito da macromolecole con molte ramificazioni di varia lunghezza e irregolarmente distribuite, che ostacolano una completa cristallizzazione;
- c) LLDPE (*Linear Low Density PolyEthylene*), costituito da macromolecole lineari omogeneamente modificate; con catene laterali corte (ottenute per copolimerizzazione con α -olefine C4-C12) che abbassano, anche se in maniera controllabile, l'impacchettamento cristallino;
- d) VLDPE (*Very Low Density PolyEthylene*), costituito da macromolecole contenenti un elevato numero di catene laterali.
- e) Ha avuto un notevole sviluppo commerciale anche l'UHMWPE (*Ultra High Molecular Weight PolyEthylene*), polimero con un peso molecolare compreso tra 3 e 10 milioni.

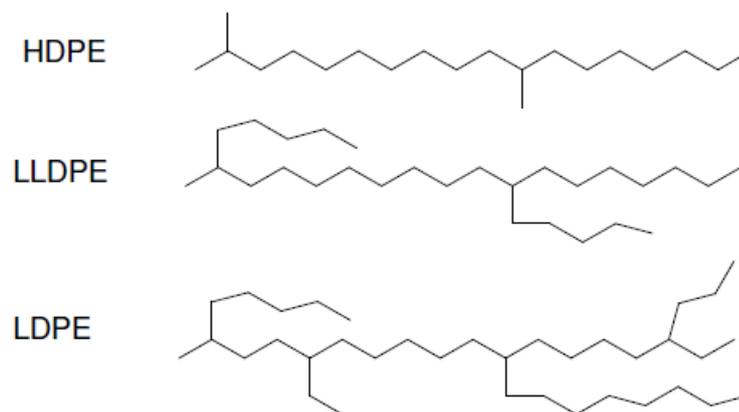


Figura 3.1. Strutture delle varie tipologie di polietilene

Insieme alla densità, nella pratica comune per caratterizzare i vari PE si usa il Melt Flow Index (MFI). Originariamente la misura di questa grandezza era utilizzata per stabilire la processabilità del polimero valutando il suo comportamento allo stato fuso.

La determinazione del MFI si ottiene applicando un carico standard su un pistone e misurando la quantità di polimero estruso in funzione del tempo (g/10 min) attraverso un determinato ugello. Oltre alla tradizionale prova basata sul peso (MFR, Mass Flow Rate) si può effettuare quella basata sul volume (MVR, Melt Volume Rate). Le più moderne apparecchiature forniscono ulteriori informazioni quali la densità del polimero allo stato fuso, la stabilità termica, e la *shear sensitivity*, cioè la dipendenza della viscosità dalla velocità di deformazione (Guaita *et al.*, 1998). La densità del fuso si determina dal rapporto tra MFR e MVR ed è un'importante informazione poiché, a differenza della densità del solido, non dipende dalla cristallinità. Il suo reciproco, il volume specifico, è la grandezza fisica usata per predire il ritiro del polimero durante il processing, per esempio durante lo stampaggio a iniezione. La stabilità termica, definita come la variazione di MFI (in peso o in volume) nell'unità di tempo, è un parametro che rivela le variazioni che hanno luogo nel polimero allo stato fuso. La *shear sensitivity* è il rapporto tra i valori di MFI ottenuti con due carichi diversi, che di solito differiscono per un fattore 10. Questo valore può essere facilmente correlato alla DPM.

In funzione delle loro proprietà riportate in Tabella 3.1, i vari tipi di PE trovano le differenti applicazioni:

Film. Il film di PE è il materiale più diffuso per l'imballaggio grazie alla trasparenza e alla flessibilità accoppiate alla resistenza e alla facilità con la quale assume la forma dell'oggetto da proteggere. I film vengono prodotti per soffiaggio (*film blowing process*) e per estrusione e raccolta su cilindri raffreddati (*cast film*). Per i *blown film* in genere si usa un LDPE con densità di 0,92 g/cm³ e MFI di 2 g/10 min e la dimensione della bolla soffiata può raggiungere 2 m di diametro, mentre per i *cast film* si utilizza un

polimero con una densità di 0,93 g/cm³. Questi film trovano applicazione, oltre che nell'imballaggio, anche nelle impermeabilizzazioni e nella produzione di sacchetti resistenti. Per ottimizzare le proprietà dei film spesso si ricorre a una miscela LDPE/LLDPE. Con HDPE si ottengono film con proprietà ottiche inferiori e quindi vengono privilegiati gli impieghi dove la resistenza meccanica è il requisito richiesto.

Contenitori da stampaggio per soffiatura. L'HDPE è il materiale preferito per ottenere contenitori per liquidi attraverso il processo di stampaggio per soffiatura, poiché presenta buone caratteristiche di resistenza all'invecchiamento e rigidità. Le applicazioni industriali sono rivolte a ottenere contenitori per candeggina, detersivi, latte e carburanti. In genere si utilizza un HDPE con MFI di 0,2 g/10 min, una densità di 0,95 g/cm³, possibilmente con una larga DPM ottenibile con processi di polimerizzazione a doppio stadio.

Contenitori e altri oggetti da stampaggio a iniezione. È una tecnologia impiegata per ottenere tappi e chiusure nel campo dell'imballaggio oppure giocattoli e contenitori industriali. Si possono usare, a seconda della flessibilità richiesta, tutti i tipi di polietilene. Particolarmente adatti sono gli LLDPE con una stretta DPM, che è in grado di fornire un corretto bilancio delle proprietà richieste.

Contenitori da ricoprimento per estrusione. Il LDPE trova ampia applicazione nell'accoppiamento con cartone, carta o alluminio per ottenere contenitori per alimenti liquidi; in questo caso è richiesto un polimero con un contenuto di impurezze molto basso (*food grade polymers*). Il processo di estrusione avviene a circa 300 °C e sono particolarmente adatti polimeri con elevata tendenza al rigonfiamento (*high die swell*); un tipico polimero per queste applicazioni è un LDPE con MFI di 4 g/10 min e densità 0,92 g/cm³.

Tubi. È il principale impiego del PE come materiale ingegneristico. Viene usato per ottenere tubazioni per acqua e gas naturale e deve garantire una resistenza all'invecchiamento di almeno 50 anni. Generalmente si impiega un PE di media densità o un HDPE con un'ampia DPM.

Isolamento per cavi. Grazie alle proprietà dielettriche del PE, da molti anni il suo impiego trova un'importante applicazione nella confezione dei cavi per il trasporto di energia elettrica e dei cavi per telecomunicazioni. Si utilizza un LDPE le cui prestazioni vengono migliorate attraverso un processo di reticolazione usando due differenti tecnologie: trattamento con perossidi (il più impiegato è il dicumilperossido) nella fase di estrusione oppure aggraffaggio, in presenza di perossidi, di alchenilalcolossilani e successiva reazione di condensazione in presenza di catalizzatori quali il dibutilstagno laurato, in modo da formare legami di tipo silossanico tra le catene polimeriche.

Oggetti a base di UHMWPE. La processabilità di questo materiale risulta particolarmente complessa a causa dell'altissima viscosità del fuso; le tecnologie

tradizionali infatti porterebbero a una degradazione del materiale. Il metodo più usato è lo stampaggio a compressione. Questo materiale trova impiego dove sono richieste le sue eccezionali proprietà di resistenza all'abrasione, il suo basso coefficiente di attrito e la sua inerzia chimica. Ha punto di fusione della fase cristallina di 130 °C e una temperatura di uso continuo non superiore a 90 °C.

Tabella 3.1. Proprietà di alcuni polietilene rappresentativi

| Proprietà | LDPE | HDPE | LLDPE | Metodo |
|---|---------|----------|----------|----------------|
| MFI (g/10 min) | 1,1 | 1,1 | 0,85 | 190 C°/2,16 kg |
| MFI (g/1 min) | 57,9 | 50,3 | 24,8 | 191 C°/21,6 kg |
| Densità (g/ cm ³) | 0,924 | 0,961 | 0,922 | ASTM D1505 |
| Cristallinità (%) | 40 | 67 | 40 | DSC |
| Temperatura di fusione (°C) | 110 | 131 | 122 | DSC |
| Punto di rammollimento di Vicat (°C) | 93 | 127 | 101 | ASTM D1 525 |
| Numero di CH ₃ /1.000 atomi di C | 23 | 1,2 | 26 | IR |
| Comonomero | | 1-butene | 1-butene | |
| Mw | 200.000 | 136.300 | 158.100 | GPC |
| Mn | 44.200 | 18.400 | 35.800 | GPC |
| Modulotensile (MPa) | 12,4 | 26,5 | 10,3 | ASTM D638 |
| Allungamentorottura (%) | 653 | 906 | 811 | |

3.2. Polietilene tereftalato (PET)

Il polietilene tereftalato (PET) è un polimero termoplastico aromatico appartenente alla famiglia dei poliesteri, contraddistinto da buone proprietà barriera nei confronti dei gas ed ampiamente utilizzato per la produzione di fibre sintetiche, manufatti termoformati e per la realizzazione di contenitori per bevande ed alimenti. Il grande successo commerciale del PET deriva da una diretta combinazione di bassi costi di produzione ed un eccellente bilancio di proprietà che includono la facilità di *processing* allo stato fuso, l'elevata resistenza meccanica, l'elevata barriera nei confronti dei gas, la trasparenza ottica, l'abilità di cristallizzare per stiro, la resistenza termica, la buona resistenza al *creep*, la tingibilità e la riciclabilità del materiale.

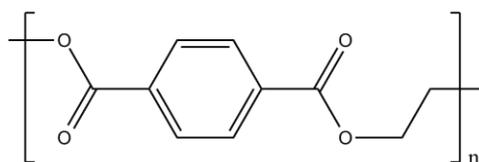


Figura 3.2. Unità ripetitiva delle struttura del PET

Le materie prime di partenza necessarie alla sua sintesi sono p-xylene ed etilene. In una prima fase il p-xylene può essere convertito a dimetil tereftalato (DMT) o acido tereftalico (TA), mentre l'etilene viene a sua volta convertito a glicole etilenico (EG). A partire da questi composti, il monomero di partenza, il bis-β-idrossitereftalato, può essere sintetizzato secondo due diversi processi di policondensazione: o mediante una reazione di esterificazione diretta tra TA ed EG, che porta alla liberazione di acqua come sottoprodotto, o una reazione di transesterificazione tra DMT e EG che libera metanolo.

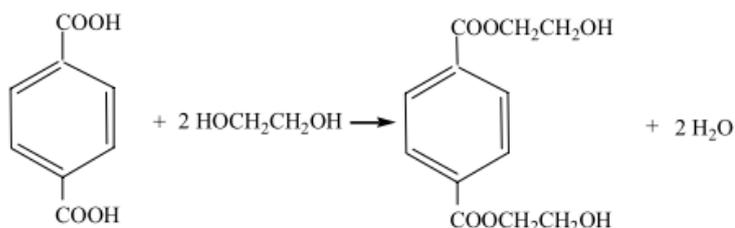


Figura 3.3. Produzione di bis-β-idrossitereftalato a partire dal glicole etilenico e acido tereftalico

A causa della difficoltà nella purificazione del TA per molti anni gli impianti per la sintesi del PET si basavano sul processo con DMT, il quale, dal canto suo, garantiva una maggiore reattività nei confronti dell'EG e la possibilità di condurre la reazione di condensazione a temperature inferiori. Tuttavia la quasi totalità degli impianti moderni sfrutta il metodo a base TA grazie all'incremento della disponibilità di TA purificato derivante dai nuovi progressi ottenuti in tale processo.

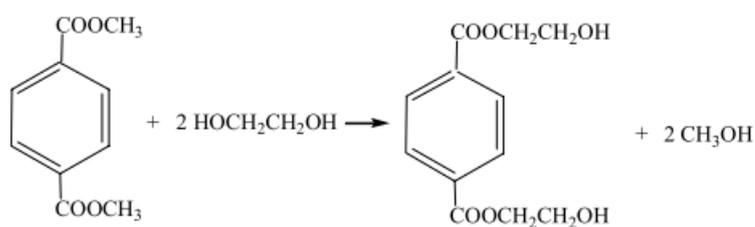


Figura 3.4. Produzione di bis-β-idrossitereftalato a partire dal glicole etilenico e dimetil tereftalato

I catalizzatori utilizzati per la policondensazione allo stato fuso del PET includono acetati di antimonio (Sb), zinco (Zn) o piombo (Pb), ossidi di Sb, germanio (Ge), o Pb, Ti(OR)₄ e composti organo-stannici.

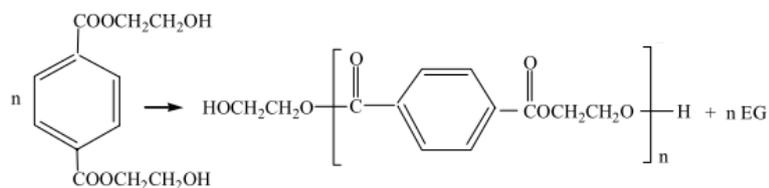


Figura 3.5. Sintesi di PET mediante policondensazione del bis- β -idrossitereftalato

Con il solo processo di policondensazione è difficile ottenere un PET con un peso molecolare medio numerico superiore a 20,000 g/mole (viscosità intrinseca, IV \sim 0.6 dL/g) a causa della relativamente alta viscosità del fuso che riduce le velocità del *mass transfer* per la rimozione dell'EG e dell'acqua, della degradazione che accompagna le più elevate temperature richieste per ridurre la viscosità e i lunghi tempi di residenza richiesti per ottenere tale elevato peso molecolare. Il PET prodotto per polimerizzazione allo stato fuso è direttamente utilizzato principalmente come materiale tessile per indumenti, applicazione che non richiede elevati pesi molecolari. Applicazioni specifiche quali bottiglie e fibre industriali richiedono pesi molecolari più elevati, normalmente raggiungibili mediante una fase di post-polimerizzazione allo stato fuso (*Solid State Polymerization*, SSP) riscaldando il materiale essiccato ad una temperatura compresa tra quella di transizione vetrosa e quella di fusione. Risulta quindi evidente che in base agli specifici utilizzi finali, si possono scegliere differenti livelli di peso molecolare di PET. A livello industriale, generalmente, il peso molecolare del PET viene analizzato in termini di viscosità intrinseca (IV) sfruttando una specifica relazione che lega queste due quantità e che dipende da condizioni di misura quali temperatura e tipologia di solvente impiegato.

Tabella 3.2. Utilizzi del PET in funzione della viscosità intrinseca

| Utilizzi | IV [dl/g] |
|-------------------|-----------|
| Fibre Tessili | 0.55-0.65 |
| Film & Nastri | 0.65-0.75 |
| Fibre industriali | 1.00 |
| Bottiglie | 0.70-1.00 |

In realtà il PET commerciale maggiormente utilizzato per la produzione di contenitori per bevande viene sintetizzato sotto forma di copolimeri, ovvero materiali costituiti da lunghe catene di PET puro alternate da monomeri bifunzionali diversi dal TA e dal EG. Normalmente i comonomeri sono presenti in piccole quantità, allo scopo di migliorare la processabilità del polimero oppure al fine di incrementare le prestazioni dei contenitori.

Tabella 3.3. Principali proprietà fisico-chimiche del PET (fonte: Polymer Data Handbook, Mark J.E.).

| Proprietà | Unità di misura | Valore |
|-------------------------------------|-----------------|---------------|
| Peso molecolare medio | g/mol | 30,000-80,000 |
| Temperatura di transizione vetrosa | K | 342-388 |
| Temperatura di fusione | K | 538 |
| Calore di fusione | kJ/mol | 24.1 |
| Sforzo a rottura (trazione) | MPa | 50 |
| Modulo elastico di Young (trazione) | MPa | 1700 |
| Assorbimento di acqua (dopo 24h) | % | 0.5 |
| Indice di rifrazione | - | 1.57-1.58 |

Quelli più utilizzati sono l'acido isoftalico (IPA) al posto del TA e il cicloesandimetano in sostituzione del EG. Per quanto concerne le proprietà specifiche del PET è importante sottolineare come queste siano profondamente legate alla particolare struttura chimica che contraddistingue questo polimero. La presenza di anelli aromatici all'interno delle sue unità ripetitive gli conferisce una notevole rigidità e forza, specialmente quando le catene di polimero vengono allineate l'una con l'altra in una disposizione ordinata mediante un processo di stiro. Sebbene il PET sia un materiale semicristallino e possa cristallizzare fino a livelli significativi, esso possiede un limitato intervallo di temperatura lungo il quale la sua cristallizzazione può avvenire. Inoltre il prodotto finale può essere reso cristallino o meno in funzione della velocità di raffreddamento, spaziando in un intervallo di cristallinità che varia dallo 0 al 50%. La velocità di cristallizzazione è poi funzione anche del peso molecolare del materiale, più alto è e più bassa è la velocità di cristallizzazione del prodotto finale. Il PET impiegato per bottiglie e film è in gran parte amorfo, con cristalliti di piccole dimensioni ed un'eccellente trasparenza. Maggiormente cristallino è il PET e meno soggetto risulta a deformazioni sotto stress, specialmente ad elevate temperature, rispetto alla sua controparte amorfa, risultando più fragile a basse temperature. I principali vantaggi del PET per la realizzazione di contenitori per bibite riguardano la possibilità di ottenere manufatti omogenei e trasparenti, il soddisfacimento dei regolamenti internazionali circa il contatto con il cibo, la buona resistenza chimica, l'elevata resistenza all'impatto e alla trazione, le buone proprietà barriera all'anidride carbonica e al vapore acqueo che assicurano una buona *shelf life* ai prodotti imbottigliati. Il PET come tale non può, tuttavia, essere utilizzato per tutti gli alimenti o le bevande a causa della sua parziale permeabilità all'ossigeno atmosferico a cui molti prodotti sono sensibili. Inoltre vi possono essere problemi legati alla sensibilità ai raggi UV: per ovviare a questo

inconveniente si utilizzano spesso pigmenti colorati o additivi, che aggiunti al PET in fase di plastificazione restano uniformemente distribuiti nella parete della bottiglia e assorbono le radiazioni che altrimenti danneggerebbero la bevanda.

3.3. Etilen-co-vinil alcool (EVOH)

L'etilen-co-vinil alcool (EVOH) è un copolimero termoplastico che possiede una notevole utilità commerciale nell'industria del *packaging* alimentare, così come nell'industria biomedica e farmaceutica, grazie alle sue eccellenti proprietà barriera nei confronti di gas, idrocarburi e solventi organici. Si tratta di un copolimero *random* ottenuto dalla polimerizzazione per via radicalica di etilene e alcool vinilico. Tuttavia, poiché quest'ultimo monomero esiste principalmente nella sua forma tautomerica, l'acetaldeide, il copolimero viene prodotto in due fasi separate. In una prima fase avviene la reazione di sintesi tra etilene e vinil acetato per ottenere etilen vinil acetato (EVA), e solo in una seconda fase questo copolimero, in presenza di catalizzatore, viene idrolizzato per dare EVOH.

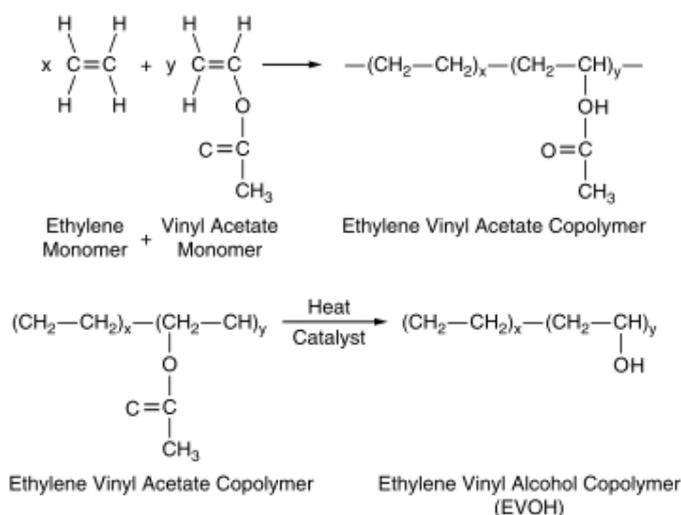


Figura 3.6. Fasi di sintesi dell'EVOH

L'EVA può essere prodotto mediante processi di polimerizzazione in soluzione, in sospensione, in massa ed emulsione. Per la produzione del copolimero EVOH, il precursore EVA è generalmente ottenuto mediante polimerizzazione in soluzione al fine di ottenere un migliore controllo della composizione del copolimero, della causalità della distribuzione dei monomeri, della ramificazione e del grado di polimerizzazione del prodotto.

Le catene di EVOH sono note per essere atattiche, possedendo configurazioni spaziali disordinate. Studi di diffrazione ai raggi X hanno dimostrato che le unità di alcool

vinilico e di etilene nell'EVOH sono distribuite casualmente lungo il polimero in una configurazione planare a zig-zag. Nonostante la mancanza di stereoregolarità, è stato verificato che i copolimeri EVOH possono cristallizzare a tutte le composizioni del copolimero. Questo è stato attribuito al fatto, che la dimensione dei gruppi idrossilici sulle catene polimeriche è sufficientemente piccola da non influenzare la simmetria del polimero nella propria configurazione cristallina (Mokwena, 2012).

Tabella 3.4. Principali proprietà fisico-chimiche dell'EVOH in funzione della percentuale di unità etilenica (Mark, 1999)

| Proprietà | Unità di misura | Contenuto di unità etilenica [% mol] | | |
|------------------------------|-------------------|--------------------------------------|-------|-------|
| | | 32 | 38 | 44 |
| Densità | g/cm ³ | 1.19 | 1.17 | 1.14 |
| Calore di fusione | J/g | 81.9 | 81.1 | 79.8 |
| Temp. di transizione vetrosa | K | 342 | 335 | 328 |
| Temperatura di fusione | K | 454 | 448 | 437 |
| Modulo elastico (trazione) | MPa | 2.648 | 2.352 | 2.062 |
| Sforzo a rottura (trazione) | MPa | 71.6 | 46.1 | 51.0 |
| Allungamento a rottura | % | 230 | 280 | 380 |

In termini di proprietà fisico-chimiche tale materiale possiede il vantaggio di costituire un'eccellente barriera nei confronti di gas e aromi, possedere un'elevata resistenza termica e un'elevata cinetica di cristallizzazione, assieme ad ottime proprietà meccaniche e caratteristiche ottiche. I gruppi idrossilici presenti nell'EVOH sono responsabili per l'elevata energia coesiva (*Cohesive Energy Density*, CED) che contraddistingue le macromolecole. Questo comporta una diminuzione del volume libero a disposizione per lo spostamento delle molecole e determina, quindi, delle ottime proprietà barriera. Tuttavia, la natura idrofila dell'EVOH, causa una significativa diminuzione nelle sue proprietà barriera quando tale materiale viene esposto ad ambienti caratterizzati da elevati valori di umidità relativa (*Relative Humidity*, RH). Questo aspetto ha limitato l'impiego pratico dell'EVOH all'interno di film multistrato, proteggendolo tra strati di film polimerici idrofobici, come polipropilene (PP) o polietilene (PE). L'incremento nella permeabilità ai gas, in particolare nei confronti dell'ossigeno, in condizioni di elevata umidità relativa è attribuito all'effetto di plasticizzazione indotta dall'acqua che viene assorbita dal polimero per effetto dell'affinità con la sua struttura chimica, schermando le interazioni a ponte idrogeno tra le catene del polimero e aumentando il volume libero all'interno del polimero. Alcuni studi sperimentali hanno mostrato, per esempio, come la permeabilità in ossigeno dell'EVOH vari in maniera esponenziale in funzione di tale e

fattore e sia in grado di aumentare di circa due ordini di grandezza incrementando l'umidità relativa da 0 a 94%.

Un secondo fattore che influisce sulla permeabilità di tale materiale è il contenuto di componente etilenica (Figura 3.7). L'aumento di tale componente, infatti, abbassa la T_g e la T_m , migliora la stabilità termica del materiale, lo rende meno sensibile all'azione dell'umidità e ne impedisce la dissoluzione in acqua, ma tende a determinare un comportamento alla permeazione più simile a quello del PE.

Tabella 3.5. Proprietà barriera dell'EVOH in funzione delle diverse percentuali di contenuto di etilene

| EVOH (%mol di etilene) | Permeabilità ai gas | | | | Vapor acqueo |
|---------------------------|---------------------|-----------------|----------------|------|--------------|
| | O ₂ | CO ₂ | N ₂ | He | |
| 27 | 0.01 | 0.04 | - | 7.7 | 6.8 |
| 32 | 0.02 | 0.05 | 0.002 | 15.5 | 3.8 |
| 38 | 0.03 | 0.10 | 0.003 | 25.5 | 2.1 |
| 44 | 0.07 | 0.20 | 0.005 | 40.0 | 1.4 |
| 48 | 0.11 | 0.32 | 0.007 | 52.0 | 1.4 |

Tabella 3.6. Temperature di transizione vetrosa (T_g) in funzione dell'umidità relativa dei campioni di EVOH a diversi contenuti di componente etilenica (% mol) misurate mediante DSC (heating rate: 10°C/min)

| Campione | T_g [°C] | | | | | |
|--------------|------------|-----|-----|-----|-----|------|
| | 0% | 45% | 65% | 72% | 88% | 100% |
| EVOH 32% mol | 60 | 38 | 37 | 16 | - | 3 |
| EVOH 38% mol | 58 | 40 | 37 | 38 | 18 | 6 |
| EVOH 44% mol | 55 | 38 | 36 | 37 | - | 8 |

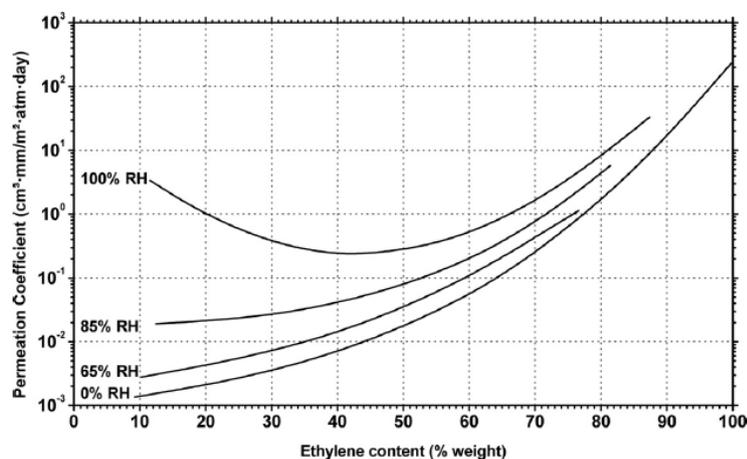


Figura 3.7. Andamento del coefficiente di permeazione all'ossigeno dell'EVOH in funzione del contenuto di etilene in peso e della percentuale di umidità relativa (RH) a 20°C

L'impiego di questo materiale per specifici scopi barriera richiede, perciò, una corretta valutazione del contenuto di componente etilenica al fine di bilanciare esigenze di *processing* con esigenze di resistenza alla permeazione di specie gassose. Nello specifico un EVOH con un contenuto di etilene al di sotto del 20% è troppo igroscopico e quindi perde le sue caratteristiche di applicabilità pratica, mentre un EVOH con un contenuto pari o superiore al 50% di etilene non è in grado di fornire un'elevata barriera nei confronti dei gas. Queste motivazioni hanno portato a considerare che tale materiale possa soddisfare entrambe le necessità qualora il suo contenuto di etilene vari tra un 25% ed un 45% su base molare. In aggiunta ad una bassa resistenza all'umidità, i copolimeri EVOH non possiedono una buona compatibilità (adesione e miscibilità) con altri polimeri sia di tipo polare che non polare. La mancanza di buona compatibilità viene ritenuta una conseguenza del fatto che i copolimeri EVOH sono fortemente auto-interagenti, mentre le interazioni dei gruppi idrossilici dell'EVOH con, per esempio, i gruppi carbossilici di polimeri complementari sono comparativamente deboli. Per tale motivo, sebbene si possa pensare che l'EVOH sia in grado di formare *blend* miscibili con esteri, acrilati, metacrilati, piridine, eteri etc., sono solamente pochi gli esempi di *blend* completamente miscibili riportati in letteratura.

3.4. Nanocariche

Le nanocariche che vengono utilizzate al giorno d'oggi per ottenere i nanocompositi a matrice polimerica sono dei minerali argillosi che appartengono alla famiglia strutturale dei fillosilicati.

Questi ultimi sono caratterizzati da una struttura lamellare costituita da strati bidimensionali (lamelle) intervallati da spazi interlamellari contenenti il più delle volte cationi e molecole di acqua. Ciascuna lamella è formata a sua volta dall'unione di singoli strati di silice con coordinazione tetraedrica assieme a strati di allumina o magnesia con coordinazione ottaedrica. Esistono due tipi di fillosilicati: i fillosilicati (1:1) come il caolino, nei quali ogni lamella è formata da due soli strati (uno ottaedrico e uno tetraedrico); ed i fillosilicati (2:1) come la montmorillonite, nei quali una singola lamella è formata da uno strato ottaedrico interposto fra due strati tetraedrici.

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

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

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

3.4.1. La Montmorillonite

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

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

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

3.4.2. Compatibilizzazione della Montmorillonite

Data la struttura della montmorillonite in cui le lamine sono separate da uno spazio interlamellare costituito da ioni metallici e vari aggregati molecolari idrati, si capisce come sia possibile un'interazione diretta con polimeri a carattere fortemente polare (come ad esempio il PET, anche se per anch'esso è comunque preferibile una carica compatibilizzata). Nel caso del polietilene, fortemente apolare, invece la natura non polare del polimero rende difficile l'interazione carica-particella: sono quindi necessari meccanismi di compatibilizzazione della carica (così come della matrice, come si vedrà in seguito). Uno dei sistemi comunemente utilizzati per rendere la carica compatibile,

almeno in parte, alla matrice è quello di effettuare uno scambio ionico fra i cationi metallici interlamellari e i sistemi organici quali ad esempio molecole di alchilammonio o molecole a base di ammine.

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

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

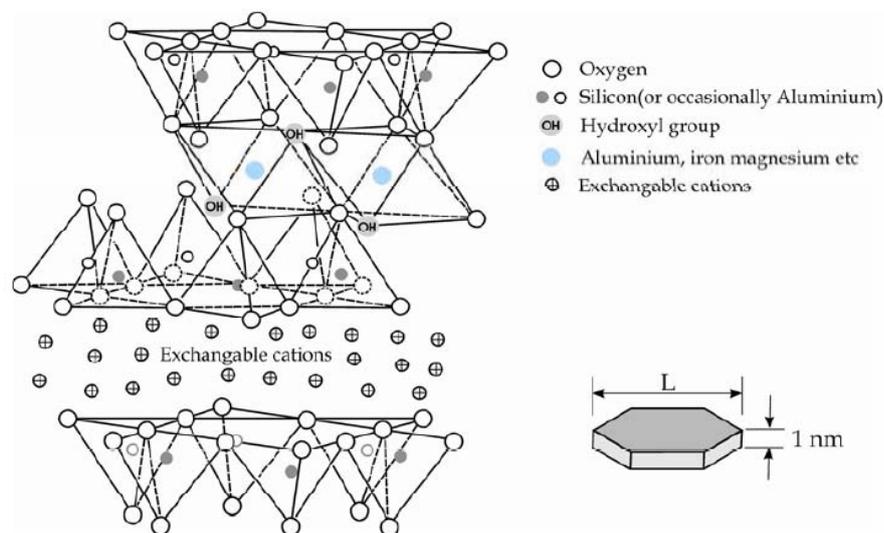


Figura 3.8. Struttura di silicato stratificato 2:1 che mostra due fogli tetraedrici di ossido di silicio fuso con un foglio ottaedrico di idrossido di alluminio e struttura Platelet

La moderata carica superficiale negativa delle argille è conosciuta come capacità di scambio di cationi (Cation Exchange Capacity, CEC). La carica dello strato non è

localmente costante, ma varia da strato a strato e quindi solitamente si considera un valore medio sull'intero cristallo. Quando avviene lo scambio ionico, in seguito alla precipitazione, le lamelle del silicato sono intervallate da uno strato interlamellare ora costituito in gran parte dal compatibilizzante, le cui code si dispongono più o meno ordinatamente all'interno della galleria e questo porta ad un aumento della distanza interlamellare se paragonata a quella iniziale del minerale silicatico.

Capitolo 4

Tecnologie di processing e metodi di caratterizzazione

Nella prima parte di questo capitolo vengono presentate le tecnologie di lavorazione dei materiali termoplastici utilizzate: dall'essiccazione dei componenti base alla miscelazione fisica degli stessi, fino alla produzione dei campioni da analizzare.

Nella seconda parte, invece, si descriveranno i metodi di caratterizzazione considerati per rilevare la presenza di umidità residua prima dei processi di trasformazione, e monitorare i cambiamenti delle proprietà meccaniche e termo-fisiche di interesse a seguito dell'aggiunta degli additivi nelle rispettive matrici. Inoltre verranno menzionate le tecniche microscopiche (SEM, TEM) e diffrattometriche (XRD) per l'analisi del grado di dispersione e della morfologia della fase minoritaria all'interno dei sistemi polimerici preparati.

4.1. Tecnologie di processing

Si ricordi che indipendentemente dall'operazione tecnologica considerata, per la definizione corretta delle condizioni di trasformazione di un polimero al di sopra della temperatura ambiente, si deve sempre considerare la possibilità di degradazione termica e il comportamento non-newtoniano al di sopra del suo punto di rammollimento o di fusione.

4.1.1. L'essiccazione

Dal punto di vista dell'affinità con il vapor acqueo e delle relative problematiche connesse alla sua presenza in fase di trasformazione, le materie plastiche si dividono in: non igroscopiche, igroscopiche non degradabili e igroscopiche degradabili. In tutte l'umidità è trattenuta in superficie, mentre in quelle igroscopiche viene anche assorbita all'interno del granulo. Inoltre, ogni materiale igroscopico è caratterizzato da una determinata percentuale di umidità che lo rende saturo e da una precisa velocità di assorbimento. Il sistema più in uso per eliminare l'umidità consiste nell'essiccazione (Beghini, 2011). Per ciascun polimero un valore di umidità residua (in % o ppm) che non rispetta i valori ottimali di processo influisce su vari aspetti:

- fluidità del fuso;

- caratteristiche fisiche e meccaniche del materiale trasformato, come conseguenza della degradazione molecolare delle catene polimeriche (idrolisi);
- aspetto estetico del manufatto prodotto (striature, sbavature, bolle o soffiature).

La temperatura e la durata dell'essiccazione devono essere scrupolosamente quelle richieste per il tipo di polimero considerato, dato che un'essiccazione insufficiente può causare una o più delle conseguenze succitate. Tuttavia, temperature troppo elevate e/o durate eccessivamente lunghe di essiccazione (*overdrying*) possono provocare fenomeni di degradazione termo-ossidativa del polimero o portare al desorbimento degli additivi ivi contenuti, rendendo inutili i miglioramenti apportati dal produttore (agenti scivolanti, lubrificanti, distaccanti, ecc.).

In un processo d'essiccazione, l'aria calda (eventualmente deumidificata secondo il valore di *dew-point* richiesto) investe il granulo plastico che è posto in una tramoggia. L'umidità interna del granulo, sollecitata dalla temperatura, migra verso l'esterno e viene prelevata, assieme all'umidità superficiale, dal flusso d'aria.

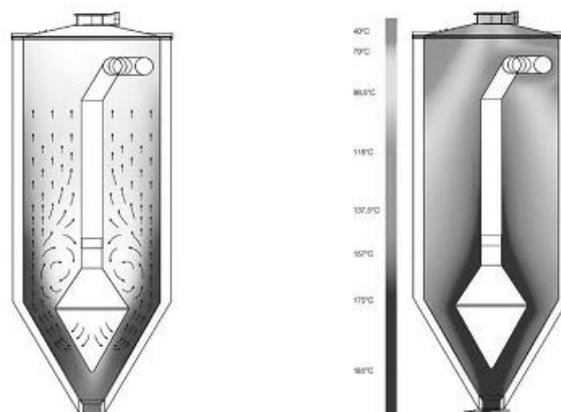


Figura 4.1. Profilo fluidodinamico e termico di un essiccatore convenzionale

Riassumendo, le variabili del processo sono le seguenti (Piovan, 2009):

- umidità di partenza del granulo
- umidità residua richiesta
- *dew-point* dell'aria impiegata
- temperatura dell'aria
- portata dell'aria
- dimensioni del granulo
- tempo di essiccazione

Le tecnologie usate nei processi di deumidificazione riguardano quindi la manipolazione dell'aria, modificandone la composizione, la temperatura, la pressione,

la percentuale d'acqua, fornendole energia cinetica (per garantire ai processi di deumidificazione una portata e una prevalenza sufficienti) e filtrandola. Per i nostri fini sono stati utilizzate diverse tipologie di essiccatori, a seconda del natura del materiale trattato e del luogo di trasformazione del polimero (laboratorio o impianto pilota San Benedetto):

- in ambito interno, per quanto riguarda i materiali non igroscopici come l'HDPE e l'LLDPE-g-MAH (da solo e nel *masterbatch* con OMMT), ci si è avvalsi di un forno a resistori a convezione forzata, mentre per il trattamento di quelli igroscopici (PET, EVOH) dell'deumidificatore ad aria compressa con setacci molecolari DAC6 della Plastic System (con *dew-point* pari a -20.3°C e portata aria di $25 \text{ Nm}^3/\text{h}$);
- nelle prove condotte in azienda, invece, ci si è affidati per l'essiccamento dei granuli al deumidificatore sotto vuoto della Maguire serie LPD 100.

4.1.2. L'estrusione e il compounding dei polimeri

L'estrusione delle materie plastiche consiste nel portare il materiale allo stato di fluido viscoso e farlo fluire in pressione attraverso una filiera opportunamente sagomata; l'alta viscosità e il raffreddamento del fuso a valle della filiera (*die*) consentono di ottenere un profilato di lunghezza virtualmente infinita. L'estrusione è pertanto un processo continuo che consente di ottenere oggetti di sezione costante, eventualmente anche di geometria complessa, e di elevata lunghezza.

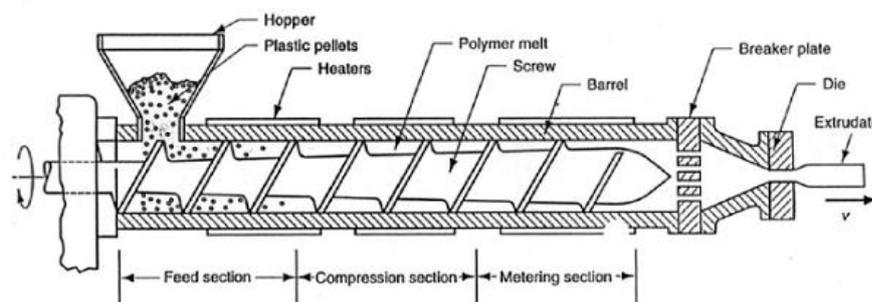


Figura 4.2. Schema di un estrusore monovite

L'estrusore monovite è formato da una vite senza fine ad uno o più filetti che ruota all'interno di un cilindro stazionario (*barrel*), riscaldato mediante resistenze elettriche. Il materiale, solitamente in forma di granuli o, meno comunemente, di polveri, è alimentato ad un estremo della vite tramite una tramoggia. All'altro estremo è montata la filiera attraverso la quale viene formato il profilo estruso. A valle dell'estrusore un sistema di raffreddamento, mediante getti di aria e/o acqua oppure per immersione in un

bagno porta a completa solidificazione il profilo ottenuto, che viene poi tagliato a misura o raccolto su bobine. Sebbene un estrusore possa portare il materiale a fusione e a pressione adeguata anche se dotato di una vite a sezione costante, il nocciolo della vite è solitamente a sezione crescente; questo consente di modulare la pressione del fuso lungo la vite per migliorare l'efficienza di fusione e di pressurizzazione del materiale riducendo la lunghezza della vite e il tempo di residenza del materiale.

Nelle viti più semplici si trovano tre zone: la zona di alimentazione del granulo (zona di trasporto del solido), a nocciolo costante; la zona di fusione (zona di compressione), con sezione del canale di passaggio del polimero che si riduce progressivamente; la zona di dosaggio (zona di trasporto del fluido), a sezione costante.

4.1.2.1. Estrusori bivate co-rotanti e contro-rotanti

Nella specifica applicazione del *compounding*, al fine di conseguire buoni esiti nella dispersione di additivi in fluidi polimerici, è necessario modulare opportunamente la vite in base al sistema in esame, introducendo sezioni diverse, più o meno aggressive nella trasmissione delle sollecitazioni del materiale, che permettano di regolare la miscelazione. Una geometria della vite che permette un'elevata miscelazione e la trasmissione di elevati sforzi di taglio prevede la presenza di diversi elementi di miscelazione (*kneaders*) e retro-miscelazione con il compito, rispettivamente, di mescolare radialmente il materiale ed aumentarne il tempo di residenza rallentandone il flusso. Nel *compounding* in generale, compreso la sintesi di nanocompositi polimerici, il tipo di estrusore più adatto è il bivate co-rotante *intermeshing*, uno dei più impiegati industrialmente fra gli estrusori bivate, assieme al contro-rotante *intermeshing* (vedi Figura 4.3).

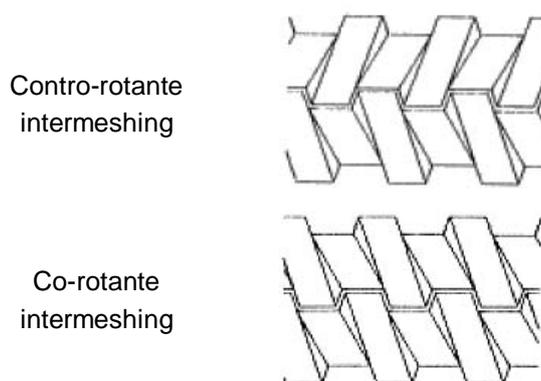


Figura 4.3. Configurazioni di estrusori bivate

In sistemi a vite co-rotante il materiale sviluppa un percorso 'a otto' attorno alle viti stesse, permettendo un elevato e continuo contatto con le pareti del cilindro, rendendo efficiente il riscaldamento per via termica. Invece in sistemi a vite contro-rotante il

materiale tende ad accumularsi nelle due zone di contatto sopra e sotto le viti stesse. Tali ammassi vengono fatti avanzare lungo la vite per mezzo dell'azione delle ali di filettatura. Nella parte fra le due viti si ottengono valori di sforzo meccanico agenti sul materiale molto elevati, ma che non interessano tutto il materiale accumulatosi. L'effetto di sforzo di taglio complessivo è pertanto inferiore agli estrusori bivate co-rotanti e simile ai monovite: buona parte del materiale non subisce nessuna azione meccanica e viene solo trasportato attraverso il cilindro. L'estrusore bivate co-rotante garantisce inoltre maggiori tempi di residenza al materiale.

Allo scopo di giungere ad una miscelazione intima (distributiva e dispersiva) dei componenti adoperati nelle formulazioni, ci si è avvalsi di un estrusore bivate co-rotante *intermeshing* (Collin, Teach-Line® ZK 25T/24D). Si tratta di un modello con diametro viti di 25 mm, rapporto L/D paria a 24 diametri per una velocità massima di rotazione di 200 rpm. E' altresì dotato di 5 fasce di riscaldamento esterno del cilindro, due coclee volumetriche di alimentazione e della possibilità di misurare tramite opportuni trasduttori i valori di temperatura e pressione del fuso alla filiera. In Figura 4.4 viene riportato il dettaglio della geometria delle viti realizzate secondo filosofia modulare, che consente di variarne la configurazione a seconda delle esigenze.

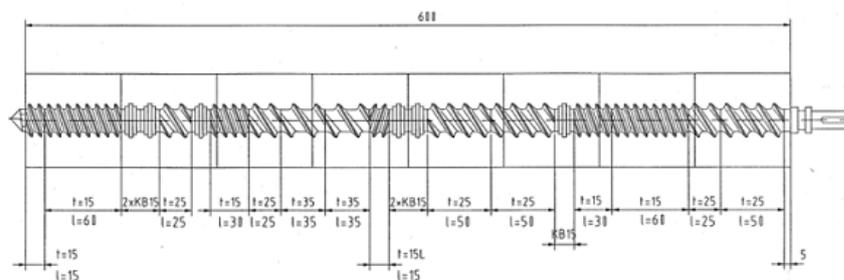


Figura 4.4. Profilo vite dell'estrusore Collin ZK25 utilizzato

4.1.3. Lo stampaggio ad iniezione

Lo stampaggio ad iniezione è la principale tecnica per ottenere componenti di dimensioni finite in materia plastica. Il principio alla base del processo è di iniettare il polimero fuso all'interno di uno stampo chiuso, raffreddato, in cui avviene la solidificazione. L'impianto è costituito da tre unità principali: il sistema di iniezione, il sistema di chiusura, lo stampo. Il sistema di iniezione è costituito da una tramoggia, un cilindro (*barrel*) riscaldato contenente la vite di iniezione, l'ugello di collegamento con lo stampo, l'unità di movimentazione della vite. La Figura 4.5 mostra lo schema di una pressa ad iniezione.

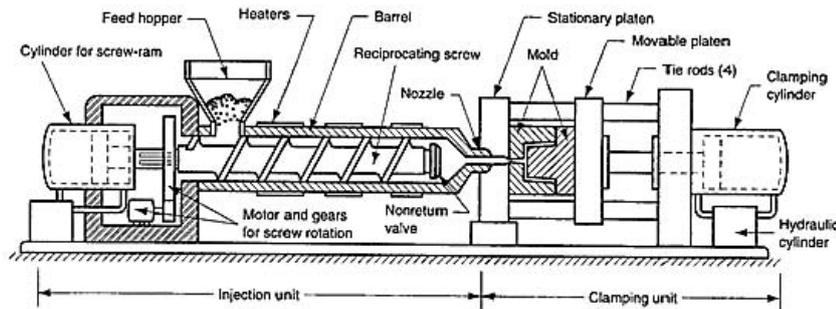


Figura 4.5. Schema di una pressa ad iniezione

La pressa ad iniezione è costruttivamente simile ad un estrusore, ma il suo funzionamento è sostanzialmente diverso. Nel sistema di iniezione, la vite, che ancora ha solitamente nocciolo a sezione variabile, viene posta sia in rotazione (come in estrusore) che in traslazione con un movimento ciclico. Durante il movimento traslatorio, la vite assume la funzione di un pistone (vite punzonante). A contatto con l'ugello è posto lo stampo, costituito da due o più semistampi e raffreddato mediante un circuito ad acqua. Lo stampo viene movimentato mediante l'unità di chiusura (*clamping unit*) che ha lo scopo di aprire e chiudere i semi-stampi, esercitando la necessaria forza di chiusura.

4.1.4. Lo stampaggio a compressione

Tecnologie di formatura, tra le più economiche, per la produzione di manufatti piani, o con forme sufficientemente semplici, mediante coppie di stampi e controstampi movimentati da una pressa verticale a piani riscaldati. Processo molto diffuso per la lavorazione dei laminati pre-impregnati (o *pre-preg*) in materiale composito, dove a seguito della somministrazione di calore si verifica la reticolazione della resina portando al consolidamento del manufatto. La pressa in dotazione nel laboratorio (Collin P200P) è costituita da una robusta incastellatura in cui il piano inferiore è fissato rigidamente al telaio della macchina mentre quello superiore, vincolato meccanicamente al pistone idraulico, è in grado di muoversi verticalmente. L'apparecchiatura è equipaggiata con pannelli elettronici che le permettono di realizzare programmi a più cicli, definendo i tempi specifici di ogni fase. Come tutte le presse idrauliche, è dotata di un impianto oleopneumatico che produce la forza meccanica agente sul laminato; la pressione del circuito è regolata da un'apposita valvola automatica in base al valore settato nel pannello di controllo. Il sistema di riscaldamento è costituito da tre elementi principali: le resistenze, le termocoppie e le schede elettroniche di controllo. Ad ogni resistenza è associata una termocoppia che trasmette alla scheda corrispondente il valore di temperatura raggiunto. Questa scheda confronta la misura col valore di temperatura

impostato dall'operatore (mediante un pannello di controllo) e regola l'intensità di corrente nella resistenza.

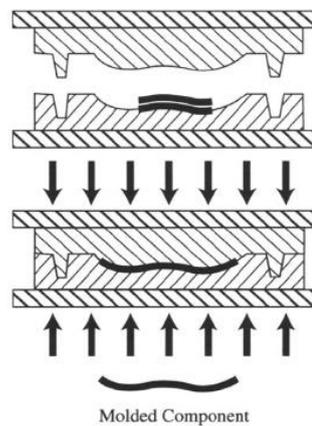


Figura 4.6. Rappresentazione schematica del stampaggio a compressione

Il sistema di raffreddamento è costituito più semplicemente da due scambiatori di calore e dalle tubazioni che collegano gli stessi all'impianto idrico esterno. Si ottiene un raffreddamento forzato con acqua a temperatura ambiente. Opportune valvole consentono di aprire e chiudere il circuito. Per come è strutturato l'impianto non è possibile regolare il rateo di discesa della temperatura che tuttavia può essere monitorato mediante le termocoppie del sistema di riscaldamento.

4.1.5. Lo stampaggio per inietto-stiro-soffiaggio

Lo stampaggio per soffiatura viene impiegato nella produzione di oggetti cavi, solitamente di piccolo spessore, quali bottiglie, serbatoi, contenitori, giocattoli, piccole imbarcazioni, ecc. La soffiatura è una tecnica secondaria in quanto opera su un manufatto preformato ottenuto per estrusione (*extrusion blow molding*) o per stampaggio ad iniezione (*injection blow molding*). Consiste nell'insufflare aria in bassa pressione all'interno di una preforma cava, mantenuta a temperatura sufficientemente elevata; questa, espandendosi in uno stampo femmina raffreddato, assume la forma della cavità dello stampo stesso.

Nel caso dell'iniezione e soffiaggio il processo avviene in due tempi distinti; a volte anche in due distinti impianti produttivi (Figura 4.7, a). Nella prima fase viene prodotta la preforma, costituita da un oggetto cavo con unica apertura, mediante stampaggio ad iniezione. La forma e la distribuzione degli spessori sono stabiliti dalla geometria dello stampo impiegato. In una seconda fase, la preforma viene riscaldata fino ad uno stato di plasticità prefissato, solitamente a temperatura superiore alla T_g o prossima alla temperatura di fusione nel caso di polimeri semicristallini; viene quindi inserita e

insufflata con aria in un secondo stampo femmina, raffreddato, in cui assume la forma finale (Figura 4.7, b).

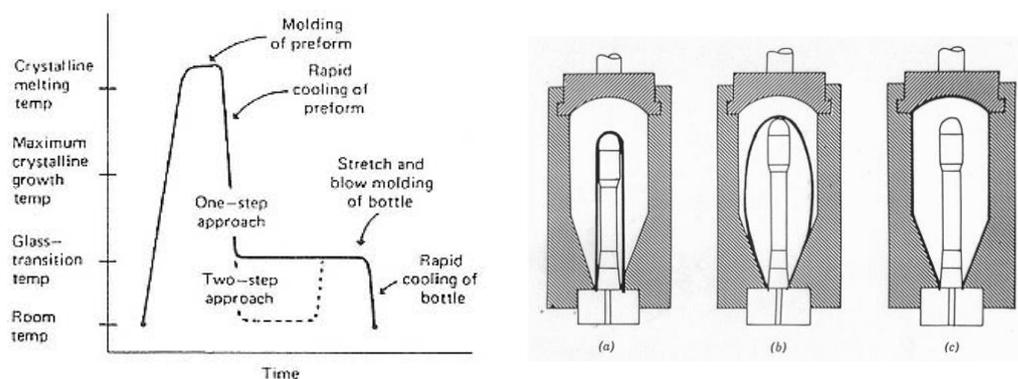


Figura 4.7. a) Schema base del processo di injection stretch blow molding (ISBM) in un grafico temperatura-tempo; b) sequenza di soffiatura della preforma.

Nella variante dello stiro-soffiaggio (*stretch blow molding* o SBM) l'espansione della preforma è guidata assialmente da un punzone metallico che consente una migliore redistribuzione dello spessore lungo la direzione di stiro. I prodotti di soffiaggio sono caratterizzati da forti orientamenti biassiali che da un lato incrementano la resistenza meccanica, soprattutto a pressione interna, e le proprietà barriera, ma dall'altro introducono una scarsa stabilità dimensionale a caldo (si assiste al recupero dello stiro se riscaldati dopo formatura ad una temperatura superiore alla T_g del polimero).

L'iniezione-soffiaggio, che richiede a differenza dell'analoga per estrusione di una pressa ad iniezione e due stampi (quindi di maggiori investimenti), si presta alla produzione di oggetti di minori dimensioni e serie più numerose, con tolleranze dimensionali più stringenti. Gli oggetti ottenuti per *injection blow molding* presentano orientamenti solitamente più marcati e controllabili e si prestano al contenimento di fluidi in pressione; l'applicazione più comune di questa tecnica è quella delle bottiglie per acqua, bibite e liquidi alimentari.

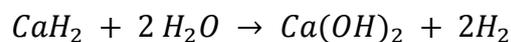
4.2. Metodi di caratterizzazione

4.2.1. Determinazione dell'umidità con metodo manometrico

I metodi per la misura del contenuto di umidità all'interno dei materiali plastici sono di diverso tipo e si basano su principi diversi. Lo strumento che si è utilizzato è un misuratore di umidità per prodotti solidi granulari basato su metodo manometrico denominato Aquatrac della Brabender Messtechnik.

La misurazione dell'umidità con questo strumento si basa sulla norma UNI EN ISO 15512, metodologia C detta anche metodo manometrico. Viene misurata, infatti, la variazione di pressione dovuta alla formazione di H_2 in seguito alla reazione dell'acqua con un reagente, all'interno di un contenitore, in cui viene fatto il vuoto.

Come si osserva in Figura 4.8, il materiale in granuli viene posizionato in un contenitore che viene sigillato e in cui si ottiene il vuoto. Il materiale viene riscaldato a una temperatura caratteristica per ogni materiale, l'acqua del campione evaporando viene a contatto con il reagente (CaH_2) secondo la reazione seguente:



Si genera così idrogeno, in quantità proporzionale al contenuto d'acqua, che provoca la variazione della pressione interna. Tale cambiamento viene monitorato tramite un trasduttore piezoelettrico. Aquatrac calcolando così la variazione della pressione misura il contenuto d'acqua dando il valore in parti per milione (ppm) o in percentuale. Altre eventuali sostanze volatili non reagiscono con CaH_2 e condenseranno, non influenzando la misura. Il reagente è posto in un filtro posizionato sopra il campione e la pressione parziale iniziale del sistema viene regolata a zero.

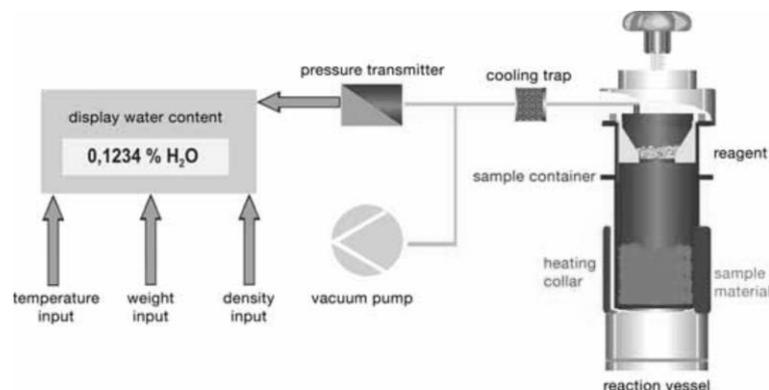


Figura 4.8. Schema di funzionamento del misuratore di umidità Aquatrac 3E

4.2.2. Indice di fluidità MFI

La determinazione del MFI avviene con l'ausilio di un plastografo e si ottiene applicando un carico standard su un pistone e misurando la quantità di polimero estruso in funzione del tempo (g/10 min) attraverso un determinato ugello. Oltre alla tradizionale prova basata sul peso (MFR, Mass Flow Rate) si può effettuare quella basata sul volume (MVR, Melt Volume Rate). Nel nostro caso per la modalità di misura del MFR ci si è attenuti alla procedura riportata nella norma ISO 1133/05.

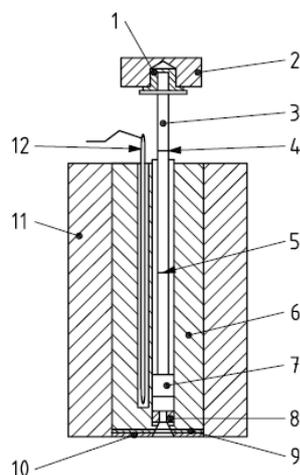


Figura 4.9. Componenti del plastografo: 1)isolamento; 2)peso rimovibile; 3)pistone; 4) segno di riferimento superiore; 5) segno di riferimento inferiore; 6)cilindro; 7)testa del pistone; 8) capillare; 9)piastra di fissaggio stampo; 10-11)isolamento; 12)sensore temperatura

L'indice di fluidità MFI rappresenta una misura indiretta del peso molecolare (PM) del polimero, ed è utilizzato nell'industria di trasformazione delle materie plastiche (dove viene identificato come *grado* del polimero) per stabilire la processabilità o meno di un polimero in base alla tecnologia di lavorazione che si vuole utilizzare.

Così, ad esempio, se si vogliono produrre molti pezzi di geometria complessa e a pareti sottili (nella fattispecie tappi per il packaging di bevande analcoliche), la scelta cadrà per ragioni economiche sullo stampaggio ad iniezione, e di conseguenza il materiale dovrà essere di alta fluidità (*easy flow*) e quindi di basso peso molecolare (Pilati, 2006).

Spesso rappresenta l'unica caratterizzazione reologica fornita nelle schede tecniche dei produttori delle materie plastiche, tuttavia si deve tener conto che la misurazione per un solo valore di gradiente di velocità, è molto meno significativo dell'intera curva di flusso. Quindi se tali dati sono utilizzati per confrontare la fluidità di diversi materiali, va tenuto presente che il risultato di tale confronto può essere fuorviante (Pilati, 2006).

Informazioni qualitative più attendibili si possono ricavare dalla variazione del MFI (in peso o in volume) in seguito ad un *reprocessing* del materiale polimerico. In questo

caso infatti, l'aumento di fluidità rappresenta il verificarsi di fenomeni termodegradativi avvenuti allo stato fuso (Albizzati, 2006). Un altro parametro derivabile dal rapporto tra valori di MFI ottenuti con due carichi diversi, (che di solito differiscono per un fattore 10) è rappresentato dallo *shear sensitivity* che può essere correlato alla DPM¹⁷ (Albizzati, 2006).

4.2.3. Caratterizzazione meccanica: modulo e curva a trazione sec. ISO 527-1/12

Le prove di trazione, consistono nel deformare, a velocità costante, provini a forma di barra, realizzati con il materiale da esaminare e nel misurare la forza applicata in funzione della deformazione prodotta. I diagrammi tensione-allungamento, forniscono i valori relativi alla risposta del materiale, sotto sollecitazioni di breve durata (in assenza di fenomeni di *creep* o *stress relaxation*).

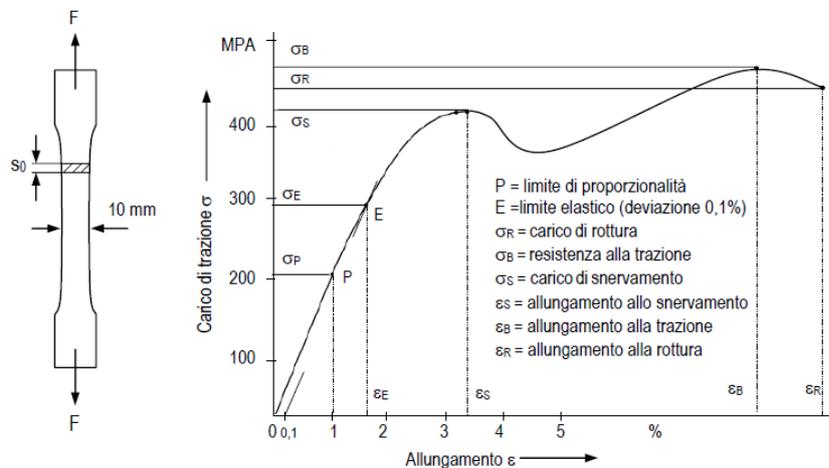


Figura 4.10. Provino per test meccanico e generica curva di tensione-allungamento con l'indicazione dei parametri principali

Dai diagrammi sforzo-deformazione è possibile ricavare informazioni relative al comportamento elastico e plastico del materiale nonché i parametri ingegneristici fondamentali per la descrizione meccanica dello stesso:

- la resistenza alla trazione è la tensione massima prima della rottura del provino;

¹⁷ La sigla DPM identifica la "distribuzione dei pesi molecolari" ed esprime numericamente il rapporto tra il peso molecolare medio ponderale e quello medio numerale (M_w/M_n); per un polimero ideale monodisperso M_w/M_n è uguale a 1.

- il carico di snervamento è il carico massimo, dopo il quale, togliendo la forza, il provino resta deformato. Rappresenta la condizione estrema d'uso del prodotto, ciò non significa che rappresenti il “carico ammissibile”;
- il carico e l'allungamento a rottura, rappresentano il livello di sforzo e di deformazione alla rottura del provino;
- il modulo elastico a trazione è il rapporto fra carico e allungamento nel punto limite di proporzionalità, è quindi un indice di rigidità dei materiali.

4.2.4. Analisi termica: misure calorimetriche (DSC)

La DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) è una tecnica termo-analitica che misura i flussi di calore associati alle transizioni termiche di un campione rispetto ad un riferimento (inerte), quando questi vengono sottoposti a scansioni di temperatura in atmosfera controllata. Concordemente alla classificazione delle transizioni di fase termodinamiche di un materiale (Ehrenfest, 1933) si possono distinguere:

- *transizioni del primo ordine*: quando si ha una discontinuità nella derivata prima dell'energia libera di Gibbs rispetto ad una variabile termodinamica (e.g. temperatura, pressione). Dal momento che tali derivate corrispondono a grandezze quali volume, entropia ed entalpia, processi quali fusione, evaporazione, cristallizzazione, condensazione e sublimazione sono transizioni del primo ordine,
- *transizioni del secondo ordine*: quando si ha continuità nella derivata prima, ma discontinuità nella derivata seconda dell'energia libera di Gibbs. Esempi di questi fenomeni sono la transizione magnetica al punto di Curie, la transizione superfluida dell'elio liquido, la transizione vetrosa e le transizioni secondarie nel caso di polimeri amorfi e semicristallini;

Nel caso dei polimeri tale tecnica è particolarmente utile al fine di determinare informazioni quali:

- temperatura di fusione,
- calore di fusione,
- percentuale di cristallinità,
- temperatura di transizione vetrosa,
- cristallizzazione,
- presenza di riciclati/rimacinati,
- plasticizzanti,
- presenza, composizione e compatibilità di *blend* polimerici;

La tecnica si basa sulla misura dell'energia necessaria per annullare la differenza di temperatura tra la sostanza in analisi e il riferimento costituito da un inerte, mentre

entrambi sono soggetti ai medesimi regimi di temperatura in un ambiente riscaldato o raffreddato a velocità controllata. Esistono due tipologie di sistemi DSC comunemente utilizzati:

- DSC a compensazione di potenza
- DSC a flusso di calore

Nel nostro caso verrà utilizzata la seconda tipologia, che consiste in un'apparecchiatura dotata di una cella di riferimento e un porta campione separati da un ponte che funge da dispersore di calore, circondati da un blocco costituito da un corpo a temperatura costante (Figura 4.11).

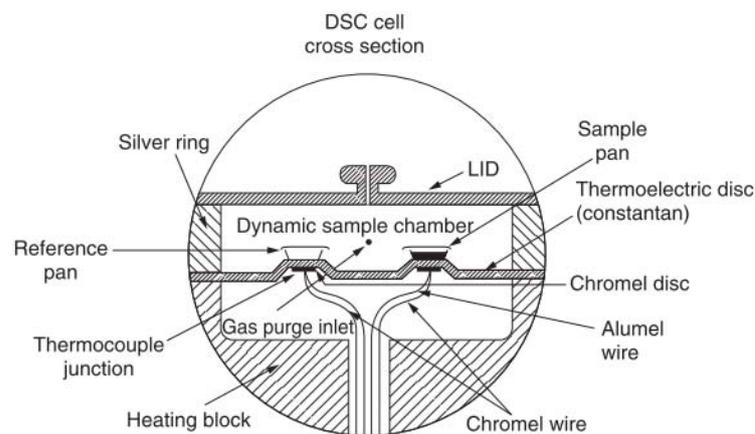


Figura 4.11 Rappresentazione schematica di una cella DSC

Il blocco è l'alloggiamento che contiene il sistema di riscaldamento, i sensori e i supporti. Quest'ultimi sono piattaforme rialzate su cui i recipienti del riferimento e del campione vengono posizionati. La dispersione di calore facilita un trasferimento rapido del calore e permette un tempo ragionevole per il raggiungimento dello stato stazionario. Il comportamento differenziale del campione e del riferimento viene registrato ed è successivamente utilizzato per determinare le proprietà termiche del campione. Un sensore di temperatura è posizionato alla base di ogni piattaforma. Associata alla cella vi è una fornace e un sensore. La fornace è progettata per fornire un riscaldamento con velocità lineare. Tuttavia non solo la velocità di riscaldamento deve essere lineare, ma anche quella di raffreddamento. Ciò può essere realizzato raffreddando l'alloggiamento fino a basse temperature. Infine, del gas inerte, tipicamente azoto, fluisce all'interno della cella. L'operazione del flusso di calore della DSC è basata sull'equivalente termico della legge di Ohm. La legge di Ohm stabilisce che la corrente corrisponde al rapporto tra il voltaggio e la resistenza, per cui, nel caso dell'analogo termico si ha:

$$\dot{Q} = \frac{\Delta T}{R}$$

dove \dot{Q} è la velocità del flusso termico, ΔT è la differenza di temperatura tra i sensori del campione e del riferimento e R è la resistenza termica del disco dissipatore di calore.

4.2.5. Analisi termo-meccanica (DMA)

L'analisi dinamico-meccanica consiste nell'imporre una piccola deformazione ciclica su un campione e misurarne la risultante risposta di stress, o equivalentemente, imporre uno stress ciclico sul campione e misurare la risultante risposta di deformazione. La DMA viene utilizzata sia per lo studio dei processi di rilassamento nei polimeri che per determinare le proprietà meccaniche (e.g. modulo e smorzamento) e di flusso inerenti, in funzione del tempo e della temperatura. Con i risultati acquisibili si possono effettuare delle analisi di correlazione struttura-proprietà del polimero determinando:

- temperatura di transizione vetrosa,
- transizioni secondarie,
- cristallinità,
- massa molecolare/*crosslinking*,
- separazioni di fase,
- invecchiamento,
- effetto di additivi;

Per comprendere il comportamento del campione si consideri cosa accade quando una deformazione sinusoidale viene applicata ad un solido elastico lineare:

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

Ad ogni punto nel tempo lo sforzo sarà proporzionale alla deformazione coerentemente con la legge di Hooke:

$$\sigma(t) = E \cdot \varepsilon(t) = E \cdot \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t)$$

Quindi, per un solido ideale lo sforzo sarà una funzione sinusoidale in fase con la deformazione e il rapporto dell'ampiezza dello sforzo e della deformazione costituisce il modulo del materiale:

$$E = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}$$

Ora se si considera cosa accade se una deformazione a taglio di tipo sinusoidale viene applicata ad un liquido ideale si ottiene:

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

Ad ogni punto nel tempo lo sforzo sarà proporzionale alla velocità di deformazione in accordo con la legge di Newton per la viscosità:

$$\tau(t) = \eta \dot{\gamma}(t) = \eta \frac{d\gamma(t)}{dt} = \eta \gamma_0 \cos(\omega t) = \eta \gamma_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)$$

Quindi per un liquido ideale lo sforzo sarà una funzione sinusoidale sfasata di 90° rispetto alla deformazione.

Questa differenza di fase di 90° tra lo stress sinusoidale e la deformazione nei liquidi è la chiave per utilizzare la DMA come strumento per la caratterizzazione dei materiali viscoelastici come i polimeri. Dal momento che un materiale viscoelastico possiede proprietà intermedie tra quelle di un solido ideale e quelle di un liquido ideale, esso mostra un ritardo di fase, Figura 4.12, compreso tra 0° (solido ideale) e 90° (liquido ideale). Tale ritardo tra sforzo e deformazione corrisponde al tempo necessario per ottenere riarrangiamenti molecolari.

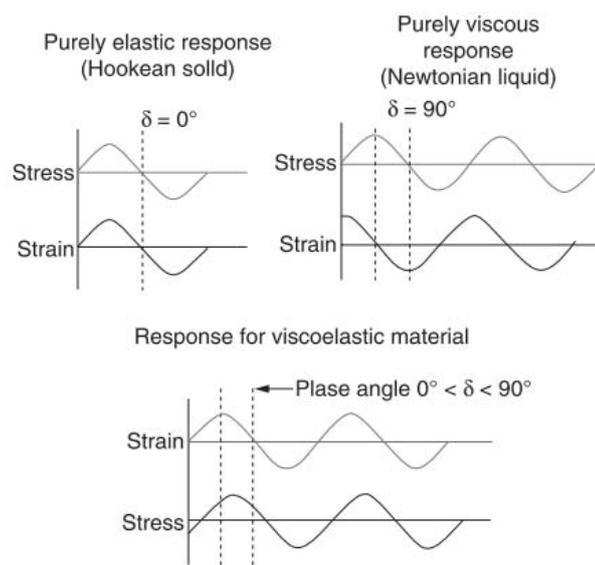


Figura 4.12. Grafici per la comparazione della risposta di un materiale elastico rispetto ad uno viscoso e ad un viscoelastico in relazione all'applicazione di una sollecitazione di tipo sinusoidale

I dati ottenibili mediante questo tipo di analisi sono comunemente espressi utilizzando una quantità che viene definita come modulo complesso. Tale quantità deriva da una

trattazione complessa delle variabili della deformazione sinusoidale e può essere definito come il rapporto tra lo sforzo sinusoidale applicato e la deformazione risultante. Il modulo complesso è una proprietà caratteristica del materiale che cambia solo quando il materiale cambia. E' è esclusivamente funzione del tempo, dal momento che gli esperimenti DMA sono realizzati in condizioni di deformazioni molto ridotte. Sotto queste condizioni la risposta del materiale si trova nell'intervallo viscoelastico lineare. Ciò significa che l'entità dello sforzo e della deformazione sono linearmente legati tra loro e il comportamento a deformazione è completamente specificato dalla funzione del modulo complesso. Il modulo complesso può essere diviso in due componenti: una reale ed una immaginaria:

$$E^* = E' + iE''$$

dove:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta) \quad ; \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta)$$

E' è noto come *storage modulus* ed è una misura del carattere elastico o della natura di pseudo solido del materiale; E'' è noto come *loss modulus* ed è una misura del carattere viscoso o di pseudo liquido del materiale. Maggiore è E' rispetto ad E'' , maggiore è l'energia che viene richiesta per deformare il campione in modo elasticamente reversibile. Maggiore è E'' rispetto ad E' , maggiore è l'energia di deformazione che viene dissipata viscosamente come calore. Dal punto di vista fisico, lo *storage modulus* è legato alla rigidità del materiale e il *loss modulus* riflette la capacità di smorzamento del materiale. Esiste, poi, una terza quantità può essere definita prendendo in considerazione il rapporto tra il *loss modulus* e lo *storage modulus*:

$$\frac{E'}{E''} = \frac{\sin(\delta)}{\cos(\delta)} = \tan(\delta)$$

Questa quantità è nota come il fattore di perdita del materiale o comunemente "*tan δ*". Il *tan δ* varia da zero per un solido elastico ideale fino all'infinito per un liquido ideale e rappresenta il rapporto tra l'energia dissipata e l'energia accumulata per ciclo di deformazione. L'andamento delle tre grandezze citate permette di identificare le variazioni di fase e di struttura del polimero. All'andamento di queste grandezze sono, infatti, associabili effetti di risonanza fra la frequenza di sollecitazione imposta e determinati moti molecolari che diventano spontaneamente attivi a determinate

temperature. Da un punto di vista strutturale, infatti, la catena polimerica durante il riscaldamento è soggetta ad una serie di movimenti che prendono il nome di transizioni termiche. La più importante di queste è sicuramente la temperatura di transizione vetrosa (T_g): è la temperatura minima alla quale sono possibili movimenti cooperativi di grandi segmenti di catena. Dal punto di vista macroscopico questa transizione può essere rilevabile in termini di proprietà dal materiale che passa da uno stato rigido-fragile, lo stato vetroso, ad uno gommoso e facilmente deformabile, lo stato gommoso. Le tecniche per la determinazione del valore della T_g dall'andamento delle grandezze rilevate dallo strumento sono molteplici: normalmente si recupera il valore in corrispondenza del picco di $\tan \delta$, ovvero nell'intervallo in cui lo *storage modulus* cala bruscamente.

4.2.6. Analisi microscopiche (SEM, TEM)

Le analisi microscopiche adottate nel proseguo di questo studio saranno le seguenti:

- SEM (*Scanning Electron Microscopy*, Figura 4.13)
- TEM (*Transmission Electron Microscopy*, Figura 4.14)

Nel microscopio elettronico a scansione (SEM), una sorgente di elettroni viene focalizzata nel vuoto in un fascio sottile che viene collimato sulla superficie del campione. Il fascio di elettroni emesso per effetto termoionico viene accelerato in una direzione per l'applicazione di una differenza di potenziale. Successivamente il fascio passa attraverso un sistema di lenti elettromagnetiche che hanno il compito di focalizzare il fascio riducendone le dimensioni fino all'ordine dei nm. Sono poi presenti dei deflettori elettrostatici che deviando le traiettorie degli elettroni permettono la scansione del fascio sulla superficie del campione. Come gli elettroni penetrano la superficie, avvengono un certo numero di interazioni che determinano l'emissione di elettroni o fotoni da o attraverso la superficie.

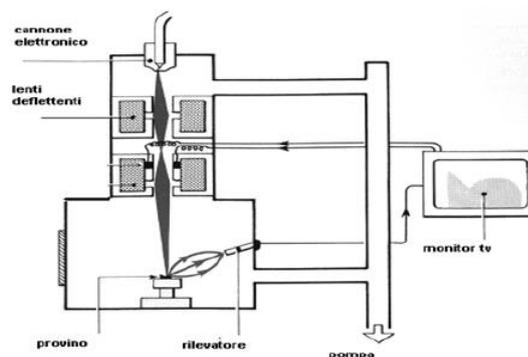


Figura 4.13. Rappresentazione schematica del microscopio SEM

La microscopia a trasmissione elettronica (TEM) è un'ulteriore tecnica di microscopia elettronica basata sul passaggio e l'interazione di un fascio di elettroni con un dato campione. Gli elettroni vengono emessi da una sorgente e sono focalizzati e accelerati da un sistema di lenti magnetiche. Il fascio di elettroni confinato da due lenti condensatrici, che inoltre controllano la luminosità del fascio, attraversa l'apertura del condensatore e colpisce la superficie del campione.

Gli elettroni che sono diffusi elasticamente consistono di raggi trasmessi, che passano attraverso le lenti obiettivo. Le lenti obiettivo formano l'immagine visualizzata mentre le successive aperture, l'obiettivo e l'apertura dell'area selezionata vengono usati per scegliere degli elettroni diffusi elasticamente che formeranno l'immagine al microscopio. Infine, il fascio giunge al sistema di ingrandimento che consiste di tre lenti, la prima e la seconda lente intermedie che controllano l'ingrandimento dell'immagine e la lente del proiettore. L'immagine formata viene visualizzata su uno schermo fluorescente o su un monitor, oppure su entrambi. I campioni da analizzare al TEM devono essere particolarmente sottili per permettere la penetrazione degli elettroni. Per tale motivo si ricorre all'utilizzo di un ultramicrotomo con punta in diamante effettuando tagli a temperature criogeniche al fine di ottenere campioni molto sottili.

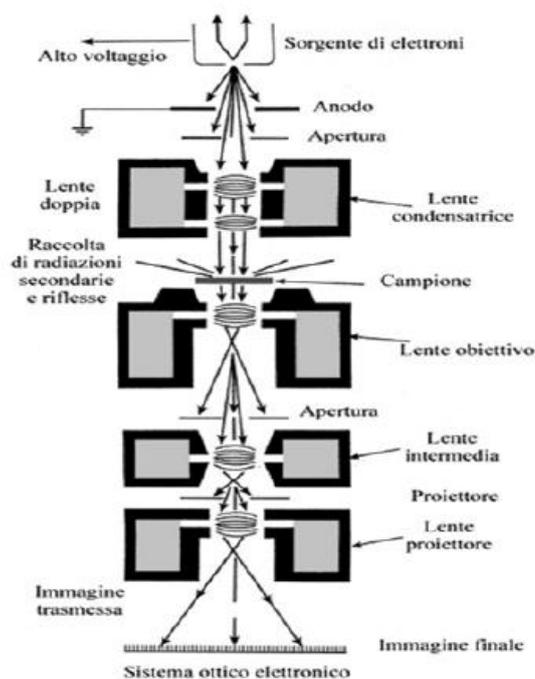


Figura 4.14. Rappresentazione schematica del microscopio TEM

4.2.7. Diffrazione ai raggi X (XRD)

I raggi X sono prodotti quando una particella elettricamente carica con una sufficiente energia cinetica, viene decelerata rapidamente. La radiazione X viene generata in un tubo a raggi X che contiene una sorgente di elettroni e due elettrodi metallici ad alta differenza di potenziale. Gli elettroni colpiscono l'anodo con elevata energia e all'impatto producono raggi X che vengono irradiati in tutte le direzioni. Non tutti gli elettroni vengono decelerati allo stesso modo: alcuni perdono la loro energia unicamente nell'impatto dando luogo a raggi X con una lunghezza d'onda λ minima. La relazione che lega λ con la d.d.p. applicata e del tipo:

$$\lambda_{min} = \frac{h \cdot c}{e \cdot V}$$

con c velocità della luce, V la differenza di potenziale, h la costante di Planck ed e carica dell'elettrone. I raggi X possono interagire con strutture ordinate (ad esempio cristalli polimerici o strutture silicatiche lamellari) subendo fenomeni di riflessione e diffrazione da parte dei piani cristallini. Nella specifica applicazione della caratterizzazione dei nanocompositi polimerici (ma più in generale delle strutture cristalline) una delle possibili tecniche di indagine mediante raggi X è quella che si basa sulla *teoria di Bragg*, sinteticamente riassumibile dalla relazione:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \vartheta$$

dove n è l'ordine di riflessione, λ la lunghezza d'onda, ϑ l'angolo fra luce diffratta e il piano cristallino, d la distanza interplanare. Grazie alla relazione di *Bragg* è possibile risalire alle distanze interplanari proprio variando la lunghezza d'onda o l'angolo di rilevamento. La diffrazione infatti è dovuta principalmente all'esistenza di interazioni di fase fra più onde: se per una qualsiasi causa, come la presenza di piani reticolari o di strutture lamellari, nascono differenze nei cammini percorsi dai vari raggi, possono avere rafforzamenti o attenuazioni delle intensità delle radiazioni. Se questa differenza è un multiplo intero di λ si avrà un rafforzamento mutuo in direzione ϑ . L'analisi XRD viene molto utilizzata nello studio dei compositi polimerici a base di silicati lamellari al fine di determinare proprio l'allargamento dei piani lamellari dell'argilla dovuto all'intercalazione del polimero. Nel caso ideale di completa esfoliazione la scomparsa di strutture ordinate a corto raggio (con spaziature fra i piani cristallografici di ordine nanometrico) rende impossibile la diffrazione.

Capitolo 5

Preparazione dei materiali

In questo capitolo si descrivono le modalità di preparazione dei sistemi polimerici oggetto dello studio, andando ad illustrare le procedure e soffermandosi sulle eventuali criticità riscontrate. Come argomento successivo alla presentazione dei componenti si descrive la fase preliminare dell'essiccamento. Si tratta di un'operazione comune a tutti i materiali trattati e sulla cui modalità di esecuzione, nel caso dell'EVOH, si è svolto uno studio di ottimizzazione dei parametri di processo di cui si riportano i risultati. Dopo di che, si analizzano i processi produttivi da cui si sono ottenuti i campioni massivi, sui quali è stata effettuata la caratterizzazione microscopica e fisico-meccanica, e i film, sottoposti alle misure di permeabilità. L'analisi è corredata dalle condizioni di processo assunte nelle formulazioni specifiche, suddivise a seconda del tipo di matrice (HDPE e PET rispettivamente).

5.1. Introduzione ai componenti utilizzati nelle formulazioni

Prima di procedere si vuole elencare il produttore ed il rispettivo nome commerciale dei materiali impiegati, che nel resto della trattazione verranno sempre indicati con la rispettiva sigla di identificazione internazionale (secondo ISO 1043-1/01). Nelle due tabelle che seguono le materie prime sono suddivise in base alla loro funzione. Nella Tabella 5.1 compaiono i polimeri che fungono da matrice, presenti con le % in massa maggiori nei rispettivi sistemi polimerici, ed il cui valore non è mai indicato nelle formulazioni.

Tabella 5.1. Polimeri impiegati come matrice nei sistemi polimerici

| Sigla | Produttore | Nome commerciale | Codice specifico | Codice per le formulazioni |
|-------|-------------|------------------|------------------|----------------------------|
| HDPE | Ineos | Eltex | B4020N1343 | HDPE |
| PET | Gatronova | PET resin | A80 | PET |
| PET | SKChemicals | SKYPET | BL8050 | PET |

Nella Tabella 5.2, invece, il polimero o *masterbatch* utilizzato come additivo. In questo caso la frazione ponderale con cui è stato aggiunto alla matrice è sempre indicata nelle formulazioni in cui esso compare.

Tabella 5.2. Polimeri e masterbatch a funzione barriera

| Sigla | Produttore | Nome commerciale | Codice specifico | Codice per le formulazioni |
|------------------------------|---------------|------------------|------------------|----------------------------|
| EVOH | Nip. Gohsei | Soarnol | SG721B | EVOH |
| LLDPE-g-MAH | DuPont | Bynel | 41E710 | MA |
| LLDPE-g-MAH/ OMMT (75/25) | Lab. Polimeri | (-) | (-) | OMMT (MA) |

E' bene precisare che nell'ambito del *packaging* alimentare è richiesta l'approvazione FDA (*Food and Drug Administration*) per certificare l'idoneità di qualsiasi materiale al contatto diretto/indiretto con alimenti; questo a garanzia che nel periodo di confezionamento non vi sia alcuna alterazione chimica tale da modificarne le proprietà organolettiche e nutrizionali.

Tuttavia il nulla osta per il contatto diretto, prerogativa nella produzione di bottiglie e componenti a destinazione *beverage*, è posseduto solamente dai polimeri utilizzati come matrice nei sistemi polimerici oggetto dello studio (HDPE e PET). Tuttora infatti, l'EVOH e l'LLDPE-g-MAH possiedono solo la certificazione per contatto indiretto; limite che li rende idonei alla sola realizzazione di compositi stratificati, rispettivamente come barriera esterna ed *interlayer* a funzione adesiva. Totalmente inadatto risulta il *masterbatch* LLDPE-g-MAH /OMMT (75/25) in cui la presenza della nanocarica lo rende avulso dal contatto diretto con alimenti.

Terminata la parentesi FDA vediamo ora di descrivere brevemente la classe di appartenenza dei materiali utilizzati. Per quanto concerne il *masterbatch* si tratta di un nanocomposito a matrice poliolefinica la cui fase dispersa è costituita dal 25% di montmorillonite organo-modificata (l'acronimo OMMT sta per *organo-modified montmorillonite*) con un sale ammonico quaternario (sego idrogenato dimetil ammonio). La carica, prodotta dalla Laviosa Chimica Mineraria e commercializzata sotto il nome di DELLITE[®] 72T, era già stata dispersa via intercalazione-esfoliazione allo stato fuso per un precedente lavoro di tesi (Agnolotto M., 2012). La base del *masterbatch* è un LLDPE graffato con anidride maleica (DuPont, Bynel[®] 41E710), che è in questo lavoro è stato anche utilizzato con funzione di compatibilizzante per la formulazione di un blend ternario HDPE-EVOH. La Nippon Gohsei ha fornito il copolimero etilen-co-vinil alcool Soarnol[®] SG721B dotato, nella gradazione specifica, di una frazione molare di unità etilenica (PE) compresa tra il 38÷44%.

Per quanto riguarda le matrici additivate, le due sigle di PET che compaiono in Tabella 5.1 sono entrambe con viscosità intrinseca (VI) 0.80 dL/g e quindi con medesimo PM medio. Si tratta di due polimeri con *melt strength* elevato, specifici per la produzione di bottiglie per stiro-soffiaggio. Data l'equivalenza delle caratteristiche fisico-meccaniche,

dovute all'uguaglianza della VI, non si terrà mai conto della presenza di uno o dell'altro tipo nelle formulazioni a base PET esaminate. Per ultimo, dalla Ineos, è stato reperito il copolimero di polietilene ad alta densità denominato Eltex[®] B4020N1343; le cui caratteristiche di eccellente resistenza all'*environmental stress cracking* (ESC) unite ad un elevato grado di purezza, lo rendono particolarmente adatto allo stampaggio ad iniezione di tappi per il confezionamento di bevande ad alto contenuto di CO₂.

5.2. Fase di essiccamento preliminare

Prima di ogni processo di trasformazione che comportasse la fusione dei polimeri utilizzati, si è provveduto ad attuare una fase di essiccamento preliminare con l'intento di ottenere dei valori di umidità residua al di sotto del limite indicato dalla scheda tecnica del produttore.

Si riporta nella tabella sottostante l'elenco dei materiali utilizzati con il tempo medio di deumidificazione e la temperatura dell'aria di processo adottati; si indica inoltre l'umidità residua richiesta (limite d'impiego) per una corretta trasformazione dei polimeri.

Tabella 5.3. Condizioni di essiccamento dei polimeri omogenei adoperate in laboratorio. Nel caso dell'HDPE si ci riferisce a quelle consigliate dalla guida di un noto costruttore italiano di apparecchiature per lo stampaggio ad iniezione (HRSflow, 2010). Per quanto riguarda la designazione dell'EVOH, con l'apice LT (low temperature) all'interno delle parentesi tonde, si è indicato il materiale essiccato a 120°C; mentre con HT (high temperature) quello essiccato a 140°C.

| Componente | Tecnologia di essiccazione | Temp. [°C] | Durata [h] | Umidità [ppm] |
|---------------------------|-----------------------------------|------------|------------|---------------|
| HDPE | (Essiccatore ad aria esterna) | (90) | (3) | <1000 |
| PET | Deumidificatore ad aria compressa | 160 | 12 | 50÷400 |
| EVOH ^(LT) | Deumidificatore ad aria compressa | 120 | 2 o 5 | <3000 |
| EVOH ^(HT) | Deumidificatore ad aria compressa | 140 | 6 | |
| LLDPE-g-MAH | Forno a convezione forzata | 100 | 2 | <1000 |
| LLDPE-g-MAH /OMMT (75/25) | Forno a convezione forzata | 100 | 2 | |

Come si può osservare dalla Tabella 5.3 le esigenze di essiccazione sono state assai diverse a seconda del polimero considerato. Il PET rappresenta il materiale più sensibile alla presenza di umidità *assorbita*, dato che quest'ultima causa idrolisi ad alta temperatura e per sua natura chimica è un materiale igroscopico. Pertanto condizione imprescindibile per ottenere prodotti di buona qualità è un efficiente essiccamento prima della lavorazione. Il contenuto di acqua residuo deve essere pari allo 0,04% (o 400 ppm) o meglio ancora allo 0,02% (vale a dire 200 ppm) (Pilati F., 2006). In alcune applicazioni, per prevenire la perdita di chiarezza e alcune proprietà fisiche, la resina

deve essere asciugata in modo tale che contenga meno dello 0,005% di umidità (50 ppm) prima di entrare all'interno della macchina di stampaggio (Rosato D.V., 2000).

Per quanto riguarda gli altri polimeri, si è attuata una fase di essiccamento preliminare nel caso dei materiali caratterizzati da gruppi pendenti polari (EVOH e LLDPE-g-MAH), dovuta alla parziale igroscopia indotta dalla polarità acquisita. Per l'EVOH, come si vede dalla Tabella 5.3, si sono variate le condizioni di processo in base alla matrice con cui si è stato accoppiato e alle problematiche di degradazione che saranno discusse nel §5.2.1. Il trattamento di essiccamento si è reso ancor più spendibile nel caso del *masterbatch* LLDPE-g-MAH/OMMT (75/25) in quanto, alla natura igroscopica della matrice, si è aggiunta l'idrofilia della carica inorganica ivi contenuta (la montmorillonite è per sua costituzione un fillosilicato). Il solo HDPE non è stato sottoposto al processo, per il quale, data la sua natura non igroscopica, si è ritenuto di poterlo adoperare nelle condizioni di stoccaggio (temperatura di 23°C, UR compresa tra 30÷35%).

Vale inoltre precisato che una fase di essiccamento si è resa necessaria dopo l'operazione di *compounding*, dato che la solidificazione dello spaghetti, all'uscita dell'estrusore, è avvenuta per immersione in acqua. Le condizioni di processo sono riportate nella Tabella 5.3 e in linea di principio dovrebbero ricalcare i parametri di *optimum* della matrice. Come si può notare, mentre nel caso delle formulazioni a base HDPE sono rispettati i valori prescritti dal riferimento per il polimero tal quale (HRSflow, 2010), nel caso dei *blends* a base PET ci si è dovuto adattare alle esigenze operative dell'additivo disperso, dato che, come già documentato in un precedente lavoro di tesi (Boaretti C., 2012), alle condizioni di essiccamento della matrice (160°C per 12 ore) si verificava degradazione termo-ossidativa dell'EVOH.

Tabella 5.4. Condizioni di essiccamento dei compounds polimerici

| Componente | Tecnologia di essiccazione | Temp. [°C] | Durata [h] | Umidità [ppm] |
|----------------|---|------------|------------|---------------|
| HDPE compounds | Forno a convezione forzata | 90 | 4 | <1000 |
| PET compounds | Deumidificatore ad aria compressa (due cicli) | 80 140 | 4 6 | 200÷400 |

5.2.1. Ottimizzazione del processo di essiccazione dell'EVOH

Con il fenomeno dell' "incompatibilità termica" evidenziato, ma al fine di poter operare a delle condizioni di essiccamento che si avvicinassero a quelle imposte dal PET (a garanzia del raggiungimento di un valore di umidità residua ottimale), si è effettuata una fase di monitoraggio discontinuo ad intervalli regolari di 2 ore (per un totale di 8), dei granuli di EVOH processati a due differenti temperature di esercizio (120 e 140°C).

In ciascun prelievo, si è verificata l'eventuale comparsa di fenomeni ottici (*yellowing*) indicatori di avvenuta degradazione termo-ossidativa. Al contempo si è misurata la quantità di umidità residua attraverso metodo manometrico, al fine di valutare se il quantitativo presente potesse essere deleterio per una corretta trasformazione del PET. Infatti com'è intuibile, al momento della miscelazione fisica all'estrusore, la frazione ponderale di acqua presente si diluirebbe nella massa fusa generando l'idrolisi del PET. Nei campioni analizzati, ciascuno del peso di 100÷150 grammi, non si è mai constatata degradazione termica durante l'essiccamento a 120°C, mentre nel processo condotto a 140°C si è assistito alla progressiva comparsa di talune unità di granuli ingialliti a partire dalle 4 ore. Si parla di quantitativi minimi, compresi da una ad un massimo di 5 unità.

La campagna di test con il misuratore di umidità in dotazione nel laboratorio (Brabender® Aquatrac-3E) ha portato ai dati diagrammati nella figura sottostante, dove si riporta il quantitativo di umidità residua (ppm) alle due temperature impostate versus il tempo di essiccamento (h). I punti, con relativa barra d'errore sono collegati da una linea spezzata ad evidenziare il *trend* di essiccamento del materiale.

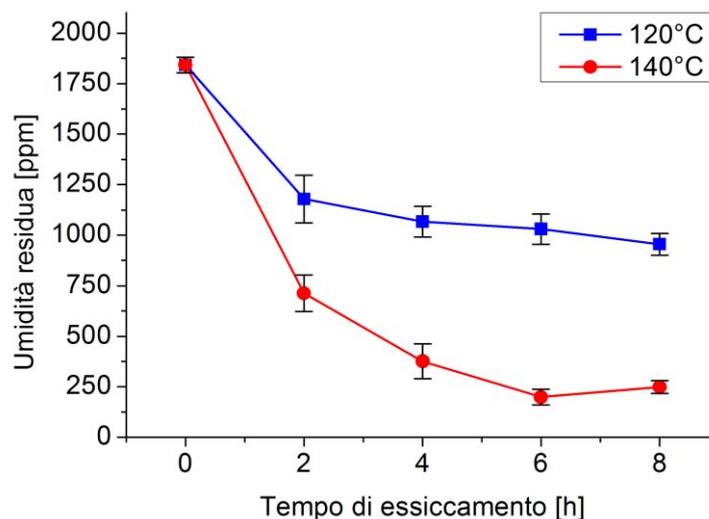


Figura 5.1. Curve di essiccamento per EVOH. Condizioni di test: 120°C, 140°C. Modalità di rappresentazione: simbolo = media campionaria; barra d'errore = incertezza tipo sul valor medio (SE). Serie di dati analizzati: 2 campioni per prelievo a 120°C; 3 campioni per prelievo a 140°C.

Come si può notare, indipendentemente dalla temperatura, basta un essiccamento di 2 ore per rientrare nell'intervallo di umidità residua idoneo alla trasformazione del materiale (il produttore indica come valore soglia i 3000 ppm). Quindi la scelta di diversificare le condizioni di essiccamento dell'EVOH a seconda della matrice di accoppiamento (come riportato nelle tabelle seguenti), segue la logica preannunciata di non introdurre un contenuto di umidità eccessivo nel corso del *compounding* del

materiale, fatto salvo di non degradare lo stesso materiale (comparsa di *yellowing*) durante l'evolversi del processo.

Tabella 5.5. Condizioni di essiccamento EVOH a seconda della matrice di accoppiamento.

| | HDPE | | PET | |
|----------------------|------|-----|------|-----|
| | [°C] | [h] | [°C] | [h] |
| EVOH ^(LT) | 120 | 2 | 120 | 5 |
| EVOH ^(HT) | 140 | 6 | 140 | 6 |

In entrambi i casi, con l'apice LT (*low temperature*) all'interno delle parentesi tonde, si è indicato il materiale essiccato a 120°C; mentre con HT (*high temperature*) quello essiccato a 140°C. Si ricorda che nel caso del PET, si sono riutilizzate le condizioni più gravose per essiccare i blend prodotti all'estrusore (vedi Tabella 5.4), ma non si è verificato il contenuto di umidità residua ancora presente nei granuli.

5.3. Compounding dei polimeri

Dopo la fase di essiccamento preliminare si sono effettuate le miscele fisiche dei componenti all'estrusore bivate. Il risultato è stato l'ottenimento di una miscela, data la l'immiscibilità dell'EVOH nelle matrici polimeriche investigate (HDPE, PET), o di un nano-composito nel caso dell'utilizzo del *masterbatch* con l'*organoclay* di montmorillonite all'interno dell'HDPE.

Come noto, il grado di sinergia tra le fasi presenti è in larga parte determinato dal raggiungimento di elevati standard qualitativi nel *mixing* distributivo e dispersivo del componente aggiunto, o equivalentemente, nell'ottenimento della massima estensione dell'area interfacciale tra le fasi coinvolte. Ciò, dal lato pratico, si traduce nell'esigenza operativa di fornire, attraverso l'apparecchiatura preposta, l'aliquota di energia necessaria a deformare plasticamente la fase introdotta fino a raggiungerne la rottura. In entrambi i casi (*blending* e *compounding*), l'uso di compatibilizzanti promuove l'adesione tra le fasi, favorendone termodinamicamente la miscelazione; inoltre, nel caso dei *blend*, impedisce la coalescenza del "soluto" una volta disperso all'interno della matrice.

Il nostro obiettivo dunque, è stato quello di disperdere adeguatamente l'additivo a funzione barriera (polimero o carica inorganica) all'interno della matrice, in modo tale da aumentare il grado di tortuosità nel percorso che l'agente permeante deve compiere per oltrepassare la barriera fisica rappresentata dal film polimerico.

A livello operativo, si è provveduto come primo *step* a mescolare a secco i componenti della miscela in granuli. Solo successivamente, il *dry blend* (miscela dei componenti

granulati) è stato lavorato all'estrusore bivite¹⁸, programmato secondo profili di temperatura e velocità di rotazioni delle viti riportate nelle tabelle successive (vedi Tabella 5.7 per HDPE e Tabella 5.8 per PET). In linea di principio, le temperature di riscaldamento (univoche per tipologia di matrice additivata) sono state dettate dall'esigenza tecnica di portare alla completa plastificazione il polimero che funge da fase continua nei sistemi investigati. Per quanto concerne la variazione di rotazione delle viti, invece, i cambiamenti rispetto al valore nominale di 50 RPM, seguono la logica di incremento degli standard qualitativi di miscelazione delle fasi presenti. Come ultimo, l'aggiunta del LLDPE-g-MAH nei sistemi a base HDPE (intenzionalmente per i blend con l'EVOH e inevitabilmente nel caso del *masterbatch*) è servita a monitorare la sua efficacia come compatibilizzante nei confronti dell'additivo presente. Sempre in questa fase, per tutti i materiali investigati, si è provveduto a campionare parte dello spaghetti in uscita dal capillare dell'estrusore per effettuare delle analisi microscopiche sulla distribuzione delle fasi coinvolte.

5.3.1. Temperature di plastificazione

Analogamente a quanto fatto per l'essiccazione, si riportano nella Tabella 5.6 le temperature di plastificazione dei polimeri, indicate dai produttori nelle rispettive schede tecniche (non citate tra le fonti e consultabili in rete). In aggiunta per i polimeri poliolefinici si pone come caratteristica reologica l'indice di fluidità secondo l'ISO 1133-05 mentre per il PET la sua temperatura di fusione. La mancanza del dato in lettura è correlabile al comportamento reologico del materiale, che oltrepassata la propria temperatura di fusione assume elevatissima fluidità e attitudini newtoniane. Ciò riflette l'alta cristallinità della sua struttura unita ad un PM molto più basso delle poliolefine, conseguenza di una sintesi avvenuta per policondensazione anziché poliaddizione.

Tabella 5.6. Finestra di lavorazione (valore min. e max.) e temperatura del fuso raccomandata (racc.) per tipologia di polimero.

| Sigla | MFI ¹⁹ | [g/10 min] | Temp. del fuso [°C] | | |
|-------------|-------------------|---------------|---------------------|------|-------|
| | | | min. | max. | racc. |
| HDPE | MFR (196/2.16) | 2.2 | 160 | 260 | 190 |
| EVOH | MFR (210/2.16) | 13 | 180 | 230 | 210 |
| LLDPE-g-MAH | MFR (196/2.16) | 2.7 | 210 | 260 | 235 |
| PET | T _m | 250°C | 270 | 300 | 290 |

¹⁸ Problematica comune è stata riscontrata nella fase di alimentazione del granulato pre-miscelato; dato che, nel transito all'interno della tramoggia, si verifica parziale separazione elettrostatica dei granuli di EVOH sulle pareti metalliche del dosatore.

¹⁹ Dato non disponibile per il PET del quale si riporta la sua temperatura di fusione (T_m)

I valori espressi sono da considerarsi per il confronto delle temperature utilizzate nelle fasi di *processing* delle rispettive formulazioni, secondo gli schemi produttivi indicati nel §5.5.

5.3.2. Condizioni di processing dei sistemi polimerici a base HDPE

Come si può notare dalla Tabella 5.7 il profilo di temperatura impostato è al limite della finestra di processing dell'*omopolimero*. Nelle formulazioni riportate come seconde, si sono dovuti innalzare i valori impostati in prima battuta per evitare che si generassero fenomeni di instabilità di flusso (comparsa dello *shark skin*). L'anomalia è stata attribuita ad un guasto nell'apparecchiatura di controllo dell'estrusore, che è stata successivamente risolta.

Tabella 5.7. Condizioni di estrusione e parametri di processo misurati nella fase di *compounding* dell'HDPE. Per quanto riguarda la designazione dell'EVOH, con l'apice *LT* (low temperature) all'interno delle parentesi tonde, si è indicato il materiale essiccato a 120°C; mentre con *HT* (high temperature) quello essiccato a 140°C.

| Sistema polimerico | Velocità vite [rpm] | Profilo di Temp. [°C] | | | | | Temp. fuso [°C] | Pr. fuso [bar] | Amp. motore [%] |
|------------------------------------|------------------------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|--------------------|-------------------|--------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | |
| HDPE (omopolimero) | | | | | | | 162 | 85 | 64 |
| HDPE-EVOH ^(HT) 5% | 50 | 130 | 140 | 140 | 150 | 160 | 162 | 75 | 65 |
| HDPE-EVOH ^(HT) 10% | | | | | | | 162 | 68 | 69 |
| HDPE (omopolimero) | | | | | | | 173 | 98 | 65 |
| HDPE-EVOH ^(LT) -MA 5-5% | 50 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 173 | 97 | 67 |
| HDPE-OMMT(MA) 5-15% | | | | | | | 173 | 112 | 69 |

La scelta di lavorare con un profilo di temperatura al limite della processabilità dell'HDPE, nasce dall'esigenza di disporre di una fase continua ad elevata viscosità che permetta il massimo trasferimento degli sforzi meccanici all'interfaccia con la fase discontinua. Questo, in linea di principio, dovrebbe promuovere un maggior *mixing* dispersivo, obiettivo sempre da raggiungere nella fase di *compounding*. Dando un'occhiata agli altri parametri che compaiono nella tabella, si può notare come all'aumentare del contenuto di EVOH si abbassi la pressione del fuso (in bar, rilevata da un trasduttore sulla testa dell'apparecchiatura), ad indicare una maggiore fluidità del materiale. Tale comportamento è connesso all'introduzione di una seconda fase che, come si può notare in Tabella 5.6, è caratterizzata da una viscosità apparente 6 volte inferiore a quella dell'HDPE ad una temperatura (210°C) leggermente superiore a quella del riferimento (196°C).

La situazione cambia con l'introduzione dell'LLDPE maleicato (HDPE-EVOH^(LT)-MA 5-5%) ad indicare probabilmente un'azione di adesione reciproca additivo barriera-matrice. Tuttavia è da notare che il MFI del compatibilizzante è simile al valore riportato per l'HDPE; al quale si aggiunge la presenza del gruppo polare maleico che, aumentando le interazioni intermolecolari e la T_m della fase cristallina, rende la viscosità della poliolefina probabilmente ancora molto elevata per le basse temperature in gioco. Considerazioni analoghe possono scaturire dall'interpretazione della pressione del fuso nella formulazione con il *masterbatch* LLDPE-g-MAH /OMMT (75/25); in cui è presente una frazione ponderale di compatibilizzante pari al 15% (triplo rispetto al caso precedente). Se poi si aggiunge l'effetto di *entanglement* dovuto alla presenza di un quantitativo di *organoclay* pari al 5% in peso, si può comprendere il motivo del massimo valore di pressione registrato.

Per quanto riguarda la corrente assorbita (%), la variazione dei dati registrati rientra nell'intervallo di variabilità della misura ($\pm 1 \div 2\%$) e per tale motivo non è parametro da tenere in considerazione per un'analisi fenomenologia del processo basata sull'interpretazione dei dati misurati. Come ultima considerazione, ma non meno importante, va evidenziato il fatto che nei sistemi polimeri a base HDPE, la temperatura di plastificazione raccomandata della matrice è inferiore a quella di tutte le altre fasi polimeriche secondarie. Questo a garanzia di salvaguardare l'integrità delle macromolecole, di quest'ultimi, dalla genesi di fenomeni termo-degradativi.

5.3.3. Condizioni di processing dei sistemi polimerici a base PET

La miscelazione dei blend a base PET ha dato i risultati riportati in Tabella 5.8. Al contrario del caso precedente, la temperatura richiesta per portare a fusione la fase continua è nettamente superiore a quella raccomandata per la lavorazione dell'EVOH.

Tabella 5.8. Condizioni di estrusione e parametri di processo misurati nella fase di compounding del PET. Per quanto riguarda la designazione dell'EVOH, con l'apice LT (low temperature) all'interno delle parentesi tonde, si è indicato il materiale essiccato a 120°C; mentre con HT (high temperature) quello essiccato a 140°C.

| Sistema polimerico | Velocità vite [rpm] | Profilo di Temp. [°C] | | | | | Temp. fuso [°C] | Pr. fuso [bar] | Amp. motore [%] |
|-------------------------------------|------------------------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|--------------------|-------------------|--------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | |
| PET (omopolimero) | | | | | | | 266 | 25 | 65 |
| PET-EVOH ^(LT) 5%-TSE/50 | 50 | 170 | 240 | 255 | 260 | 265 | 266 | 25 | 55 |
| PET-EVOH ^(HT) 5%-TSE/50 | 50 | | | | | | 265 | 25 | 59 |
| PET-EVOH ^(HT) 5%-TSE/100 | 100 | 170 | 240 | 255 | 260 | 265 | 267 | 23 | 57 |
| PET-EVOH ^(HT) 5%-TSE/150 | 150 | | | | | | 268 | 34 | 61 |

La conseguenza di questa necessità lavorativa, porta inevitabilmente a ripercussioni sulla stabilità termica della fase dispersa. Come si evince dal lavoro di Alvarez *et. al* (2003), anche se il contenuto di unità etilenica (38÷44 mol%) che caratterizza il grado di EVOH prescelto assicura la maggiore stabilità termo-degradativa del polimero, non si è immuni dallo sviluppo di tali fenomeni.

Per quanto riguarda i *trend* dei parametri di processo, l'aggiunta dell'additivo barriera a velocità di rotazione delle viti costante, ha comportato un abbassamento della potenza assorbita dal motore (in %) ma non una diminuzione contestuale della pressione rilevata a valle dell'estrusore. Ciò indica che se da un lato è richiesto un minor sforzo meccanico, per portare a fusione la massa polimerica attraverso il percorso dettato dalla configurazione geometrica dell'estrusore, è altrettanto vero che, raggiunta la completa plastificazione, la presenza dell'EVOH non altera la fluidità intrinseca del PET. Nelle prove a velocità di rotazione delle viti crescente, si assiste ad un cambiamento della situazione solo nel caso del valore di rotazione più elevato, in cui, oltre all'aumento progressivo dello sforzo motore, si registra un incremento della pressione rilevata dal trasduttore. La variazione riscontrata è imputabile all'aumento della portata massica nella fase di alimentazione dell'estrusore, a cui, verosimilmente, non corrisponde un paritario efflusso del materiale all'uscita dell'apparecchiatura. In ultima analisi, si vuole menzionare che durante tutte le operazioni di *blending*, non si è notata instabilità di flusso e fenomeni ottici riconducibili ad una parziale de-miscelazione delle fasi costituenti.

5.4. Stampaggio ad iniezione dei polimeri

Dopo la miscelazione fisica dei componenti tal quali, secondo le formulazioni indicate, e l'operazione di essiccamento dei granuli, con i parametri riportati in Tabella 5.4, si è provveduto all'operazione di stampaggio ad iniezione. Oltre ai *compound*, sono stati processati con le medesime condizioni anche gli stessi polimeri base partendo dal granulo vergine. Ciò ha consentito l'ottenimento dei provini per la caratterizzazione meccanica e termo-meccanica (DMA) dei materiali investigati. Inoltre, dagli stessi, si sono prelevati i campioni per la caratterizzazione termica (DSC e TGA) e per le tecniche microscopiche di analisi: SEM, TEM e ottico per i sistemi a base HDPE, solamente TEM per i blend del PET.

Come si può osservare in Tabella 5.9, i parametri di processo che logicamente cambiano nel passare da una matrice all'altra, sono le temperature impostate nelle diverse zone della vite plastificatrice della pressa ad iniezione.

Tabella 5.9. Parametri di iniezione suddivisi in base alla tipologia di matrice polimerica.

| Parametri | | | HDPE | PET |
|-------------------------|----------------|-------|------|-----|
| VITE | Corsa dosaggio | [mm] | 50 | 47 |
| PLASTIFI- CATRICE | Risucchio | [mm] | 8 | 8 |
| | Profilo di | 1 | 180 | 230 |
| | Temp. [°C] | 2 | 200 | 260 |
| | | 3 | 200 | 260 |
| | | 4 | 220 | 265 |
| PROFILO DI INIEZIONE | Corsa [mm] | da | 50 | 47 |
| | | a | 13 | 13 |
| | Velocità | [%] | 40 | 40 |
| | Pressione max | [bar] | 80 | 80 |
| POST- PRESSIONE | Commutazione | [mm] | 13 | 13 |
| | Pressione | [bar] | 80 | 80 |
| | Tempo | [s] | 25 | 25 |
| RAFFREDDA- MENTO | Temp. stampo | [°C] | 20 | 50 |
| | Tempo | [s] | 27 | 27 |

Per inciso, nel caso del PET rimangono essenzialmente quelle indicate nella fase di *blending*, a sottolineare il comportamento reologico fortemente dipendente dalla sola temperatura di fusione (T_m). Per l'HDPE invece, data la maggiore flessibilità reologica alle condizioni di *processing*, si è optato per un profilo di temperatura leggermente superiore (20÷30°C in più rispetto a quello impostato all'estrusore). La scelta è stata dettata dall'esigenza di ottenere la fluidità necessaria al completo riempimento dello stampo, anche nel caso di quei sistemi polimeri, in cui l'introduzione dell'additivo modifica radicalmente la curva di flusso del materiale (si pensi alla presenza del solo LLDPE maleicato o assieme alla nanocarica di montmorillonite).

Riguardo gli altri parametri, si assiste ad una sostanziale uguaglianza delle condizioni di riempimento e mantenimento dello stampo; l'unica eccezione interessa la fase di raffreddamento, che nel caso del PET è stata condotta con temperatura stampo settata a 50°C, anziché temperatura ambiente come fatto per l'HDPE. Ciò ha consentito, da un lato, di disporre di un fronte di avanzamento fluido che fosse in grado di completare il riempimento dello stampo nelle condizioni di raffreddamento imposte dal sistema (poco sotto la T_g del polimero), ma dall'altro, di concedere al materiale delle condizioni termiche più favorevoli ad una maggiore cristallizzazione della struttura.

5.5. Metodologie di produzione dei film

Indipendentemente dal materiale trattato, i film su cui effettuare la misura di permeabilità, sono stati realizzati secondo uno dei seguenti procedimenti:

- (*metodo A*) per stampaggio a compressione a partire da un parallelepipedo (78.5×10×2 mm) ottenuto per stampaggio ad iniezione;
- (*metodo B*) ricavando un lembo di materiale da bottiglie inietto-stiro-soffiate nell'impianto pilota aziendale.

Il primo metodo è stato applicato ai materiali vergini e a tutte le formulazioni ottenute per ambo le tipologie di matrice, attraverso la miscelazione fisica all'estrusore bivate. Il secondo metodo, invece, ha consentito la realizzazione di sole bottiglie a base PET, omopolimero e in blend con EVOH. Quest'ultimi sono stati prodotti in parte, attraverso l'estrusore bivate, e quindi solo processati nell'impianto ISBM (*injection stretch blow molding*), e in parte direttamente in linea, miscelando a secco i due componenti (*dry blend*) ed introducendoli nella tramoggia di carico dell'unità di plastificazione posta all'inizio della linea di produzione. I due procedimenti che hanno consentito la realizzazione dei film sono schematizzati in Figura 5.2 e Figura 5.3; dove, accanto al *flow chart* delle singole operazioni tecnologiche, si riportano i metodi di caratterizzazione condotti sull'*output* nella specifica fase produttiva.

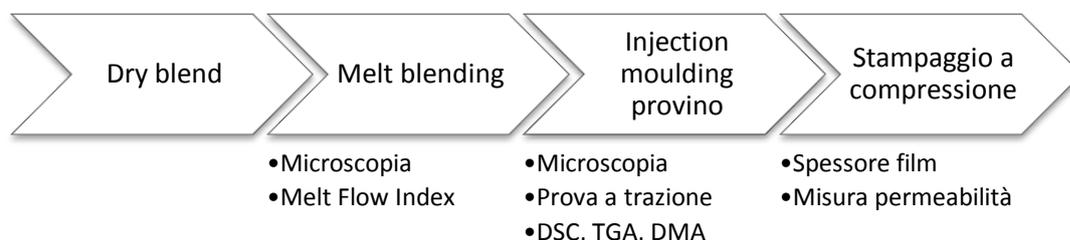


Figura 5.2. Metodo A per la produzione dei film (laboratorio polimeri).

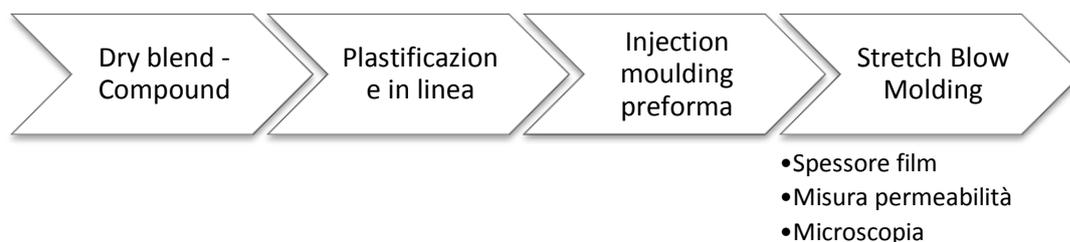


Figura 5.3. Metodo B per la produzione delle bottiglie da cui ricavare i film per la misura di permeabilità (impianto ISBM).

5.5.1. Metodo A: stampaggio per compression moulding

Nelle tabelle che seguono si indicano i parametri adottati in questa fase, suddivisi a seconda della tipologia di matrice presente nelle formulazioni trasformate.

Tabella 5.10 Condizioni di processing per compression moulding di film in HDPE.

| Fase del ciclo | Tempo [s] | Temp. [°C] | P [bar] |
|----------------|--------------|---------------|------------|
| Riscaldamento | 180 | 210 | 1 |
| Mantenimento | 90 | 210 | 100 |
| Raffreddamento | 900 | 40 | 120 |

Tabella 5.11. Condizioni di processing per compression moulding di film in PET.

| Fase del ciclo | Tempo [s] | Temp. [°C] | P [bar] |
|-----------------|---------------------------|---------------|------------|
| Riscaldamento | 20 | 260 | 1 |
| Mantenimento 01 | 20 | 260 | 5 |
| Mantenimento 02 | 20 | 260 | 10 |
| Mantenimento 03 | 100 | 260 | 30 |
| Raffreddamento | <i>Quenching</i> in acqua | | |

In entrambi i casi si è provveduto, prima della realizzazione in sequenza dei film come riportato, ad una fase di settaggio dei parametri macchina. L'obiettivo perseguito era duplice: da un lato ottenere un manufatto che presentasse un valore di spessore nella parte centrale il più basso possibile, dall'altro ridurre gli eventuali difetti estetici (bolle, striature, ecc.) che potessero compromettere la successiva analisi al permeabilmetro.

Occorre, tuttavia, fare del distinguo sul modo di operare assunto a seconda dei casi. Mentre per l'HDPE l'ottimizzazione si è effettuata solamente sullo spessore del film, non presentando problemi di degradazione termica alle condizioni di processing (temperatura, umidità relativa), per il PET la situazione è stata più problematica per i ben noti problemi di idrolisi alle alte temperature (vedi §5.2), ed è stato necessario adottare dei provvedimenti ad *hoc* prima e dopo l'introduzione del campione all'interno della pressa.

Innanzitutto si è effettuata una fase di essiccamento preliminare, in modo tale da disporre di campioni esenti, almeno superficialmente, dall'umidità adsorbita. Una seconda variante, cruciale ai fini dell'ottenimento di un buon risultato finale, è stata quella di preriscaldare le piastre alla temperatura della prima fase temporale del ciclo di trasformazione (denominata nella Tabella 5.11 come fase di riscaldamento). Questo ha consentito di ridurre drasticamente i tempi destinati alla fusione del PET, dato che è

venuta a mancare, nel meccanismo di trasferimento del calore, l'inerzia termica conseguente al progressivo riscaldamento delle stesse piastre. In aggiunta, si sono predisposti nella fase di mantenimento, tre differenti *step* a pressione crescente, tali da deformare il fuso in modo progressivo fino alla massima espansione superficiale. Per inciso, la pressione di esercizio massima non è stata quella che consentisse di minimizzare lo spessore del film, dato che a valori superiori di quello riportato si verificavano fenomeni locali di effettivo assottigliamento.

La fase più problematica dell'intera lavorazione si è verificata, tuttavia, al momento dell'estrazione del film, contenuto tra le due piastre metalliche, ed immersione dello stesso (*quenching*) in un bagno d'acqua mantenuto ad una temperatura oscillante tra 20÷23°C. Questo accorgimento è risultato essenziale al fine di evitare il compiersi dei fenomeni termo-degradativi nell'arco di tempo che, altrimenti, sarebbe trascorso per il raffreddamento del manufatto stampato all'interno della pressa. Come ultima precisazione occorre riportare della presenza di due film di Teflon® interposti tra le piastre ed il fuso lungo tutto il processo di trasformazione, onde evitare fenomeni di adesione piastra-materiale. Inoltre sugli stessi si è provveduto alla deposizione di un *layer* di silicone via *spray* (distaccante per stampi) dopo l'operazione di asciugatura conseguente al quenching del film. Il provvedimento è stato preso al fine di ridurre i fenomeni di idrolisi del PET causa l'umidità adsorbita dai fogli di Teflon® utilizzati (comparsa di bolle all'interno dei film stampati).

5.5.2. Metodo B: produzione di bottiglie per inietto-stiro-soffiaggio

Questo procedimento è stato condotto presso l'impianto pilota aziendale e ha consentito la realizzazione di bottiglie di PET, del volume di 0.6 Lt e peso pari a 17 grammi. Prima del caricamento dei granuli nella tramoggia di alimentazione si è attuata una fase di essiccamento preliminare con l'unità di deumidificazione sotto vuoto presente nell'impianto (vedi Tabella 5.12). L'intento era quello di partire da un contenuto di umidità assorbita che non fosse deleteria per i ben noti problemi di idrolisi del PET ad alta temperatura (vedi §5.2).

Tabella 5.12. Parametri di essiccamento adottati nell'impianto aziendale

| Componente | Tecnologia di essiccazione | Temp. [°C] | Durata [h] |
|----------------------|-----------------------------------|------------|------------|
| PET | Deumidificatore sotto vuoto | 160 | 2 |
| EVOH ^(LT) | Deumidificatore sotto vuoto | 120 | 1 |
| (in Lab.) | Deum. ad aria compressa | 120 | 5 |
| PET-EVOH 5% | Deumidificatore sotto vuoto | 140 | 1 |
| (in Lab.) | Deum. ad aria compressa (2 cicli) | 80/140 | 4/6 |

Come rappresentato nello schema a blocchi riportato in Figura 5.3, la linea produttiva è suddivisibile nelle seguenti operazioni unitarie:

1. realizzazione della preforma attraverso stampaggio ad iniezione, seguita da un rapido raffreddamento del fuso all'interno dello stampo per mantenere la preforma amorfa;
2. estrazione della preforma ancora calda (c.ca 70 °C) e sovrariscaldamento della stessa attraverso un getto di aria calda ad una temperatura superiore alla T_g del PET (il valore misurato è stato di 105°C);
3. inserimento robotizzato nell'unità di soffiaggio;
4. *stretching* meccanizzato e simultaneo *blowing* pneumatico della preforma;
5. rapido raffreddamento sulle pareti dello stampo finitore;
6. estrazione robotizzata della bottiglia.

La tecnologia dell'*injection stretch blow molding* (ISBM) consente elevati ratei produttivi e permette l'ottenimento di contenitori in PET di peso ridotto (mediamente il 2,5% del contenuto) ed elevato standard qualitativo in termini di trasparenza ed uniformità di spessore. I parametri di processo adoperati, indipendentemente dalla formulazione stampata, e la tipologia di bottiglia prodotta sono riportati nelle tabelle che seguono.

Tabella 5.13. Caratteristiche e destinazione d'uso della bottiglia prodotta

| Tipologia contenitore | | |
|------------------------------|-------|-------------------|
| Forma | | cilindrica |
| Base | | 6 petali |
| Taglia | [cc] | 530 |
| Peso | [g] | 17 |
| Dia. collo | [mm] | 38 |
| Rapporto di stiro | | |
| Assiale | | 3.1 |
| Radiale | | 3.9 |
| Destinazione d'uso | | |
| Tipologia | | bibita gassata |
| Livello CO2 | [vol] | 2÷4.5 |

Tabella 5.14. Parametri di processing adoperati per lo stampaggio delle bottiglie

| Iniezione | | |
|-------------------------------|-------|-------|
| Profilo di | 1 | 275 |
| Temp. [°C] | 2 | 280 |
| | 3 | 280 |
| | 4 | 280 |
| | 5 | 285 |
| Temp. stampo | [°C] | 5 |
| Tempo | [s] | 6 |
| Riscaldamento preforma | | |
| Temp. aria | [°C] | 340 |
| Soffiaggio | | |
| Tempo | [s] | 1÷2 |
| Temp. stampo | [°C] | 11÷12 |
| P (bassa) | [bar] | 10 |
| P (alta) | [bar] | 30 |

E' bene sottolineare le seguenti peculiarità dell'impianto visitato:

- nelle operazioni di miscelazione dei componenti in linea si è sfruttata la vite plastificatrice installata nell'unità di iniezione dell'impianto (vite a profilo standard);
- il sovrariscaldamento della preforma mira ad ottenere un taglio termico netto tra la zona del filetto (da afferrare meccanicamente) e la parte sottostante (su cui effettuare l'operazione di stiro-soffiaggio), sfruttando la bassa conducibilità termica tipica dei materiali plastici;
- il soffiaggio da una temperatura ben al di sopra della T_g (110°C anziché 75°C) incrementa il rateo di raffreddamento subito dal materiale nella fase di solidificazione; ciò per evitare la crescita sferulitica e dare un basso tasso di cristallizzazione al manufatto finale (vi è il requisito della trasparenza);
- l'operazione di *stretching* del materiale all'interno dello stampo, prima e contestualmente alla fase di soffiaggio, serve per orientare maggiormente le macromolecole nella direzione assiale rispetto a quella radiale (alla fine il corpo è anisotropo) e limitare le disuniformità dello spessore radiale²⁰ nella zona centrale della bottiglia;
- l'espansione pneumatica induce uno stato di stress bi-assiale che organizza le macromolecole in cristalli lamellari bi-orientati ma di dimensioni inferiori alla lunghezza della luce VIS (380÷700 nm), il polimero rimane quindi otticamente chiaro. I cristalli orientati provocano permeabilità ai gas inferiore e migliorate proprietà meccaniche (C. Ruth, 2012);
- la velocità di raffreddamento finale è un parametro critico; dato che un raffreddamento troppo rapido comporterebbe un materiale completamente amorfo che sarebbe otticamente chiaro ma altamente permeabile ai gas; altresì un raffreddamento lento, darebbe un materiale altamente cristallino, otticamente opaco (sferuliti di dimensioni maggiori a quelli della lunghezza d'onda nel visibile) e fragile.

²⁰ Le disuniformità sono causate dal *warpage* della preforma derivante dal processo di stampaggio ad iniezione. Come riferito dal tecnico, un differenza di 0,05-0,06 mm nello spessore della preforma, in assenza di stretch, si evolverebbe in una differenza di 0,1 mm nello spessore della parete della bottiglia una volta soffiata (con conseguenti variazioni locali di 5-6°C nella temperatura del manufatto all'uscita dallo stampo).

Tabella 5.15. Materiali trasformati per ISBM e relative denominazioni

| Componenti | Misc. in linea (OnB) | Denominazione bottiglie |
|--|-------------------------|-------------------------|
| PET | (-) | PET |
| <i>Dry blend</i> PET + EVOH ^(LT) 2.5% | SI' | PET-EVOH 2.5%-OnB |
| <i>Dry blend</i> PET + EVOH ^(LT) 5% | SI' | PET-EVOH 5%-OnB |
| <i>Compound</i> PET-EVOH ^(LT) 5% | NO | PET-EVOH 5%-TSE/50 |

5.5.3. Analisi delle criticità riscontrate

Le differenti metodiche di produzione si sono riflesse sulle caratteristiche geometriche e chimo-fisiche dei film, che a loro volta hanno influito sul valore di permeabilità rilevato nella fase di sperimentazione. Le variabili dipendenti dal processo sono così riassumibili:

1. distribuzione dello spessore lungo la superficie;
2. valore della rugosità media superficiale;
3. parziale depolimerizzazione dovuta a fenomeni termo-degradativi (ripetute plastificazioni del polimero, quantità di umidità residua presente al momento della fusione/rammollimento);
4. grado di cristallinità a seconda del rateo di raffreddamento subito dal film nel corso della solidificazione;
5. eventuale orientamento delle macromolecole nell'eventuale direzione di stiro (anisotropia meccanica).

Per quanto concerne i primi due punti, si tratta di variazioni oggettive riscontrate macroscopicamente nei campioni durante la fase di misura (punto 1) e, al tatto, nella fase di manipolazione (punto 2). Particolare attenzione deve essere riposta nel punto 1 dato che dalla distribuzione dello spessore si ricava il valor medio da considerare per il calcolo dei coefficienti di trasporto. Dai dati rilevati, la misura risulta più accurata per i film ottenuti con il metodo B, rispetto a quelli del metodo A. Infatti l'incertezza media relativa, come riportato in Figura 5.4, passa dal 1% del primo caso, al 5% del secondo. La maggior dispersione nella misura dello spessore medio ha come effetto l'incremento dell'errore che si commette nel calcolo dei coefficienti di trasporto (come riportato nel § 6.2.1 e) secondo il procedimento utilizzato per la propagazione dell'incertezza (vedi Capitolo 2).

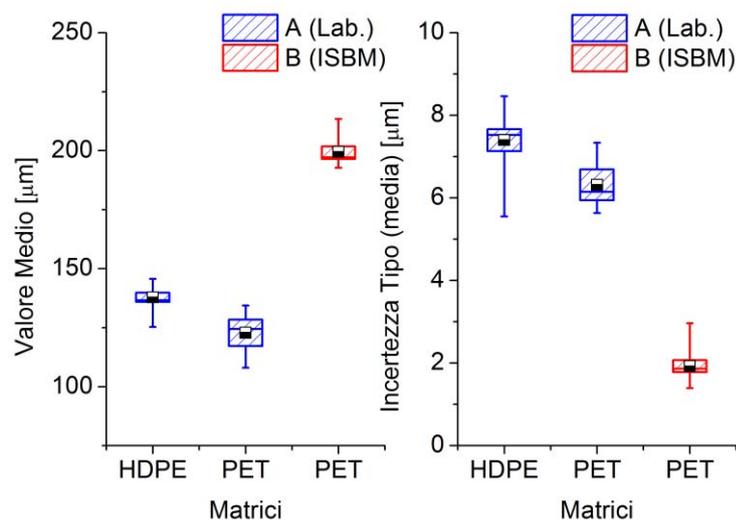


Figura 5.4. Box plot dello spessore medio e dell'incertezza tipo (media) dei film analizzati. I dati sono suddivisi in base al tipo di matrice (asse orizzontale) e a seconda del metodo di fabbricazione: in bleu, metodo A (laboratorio), in rosso, metodo B (impianto ISBM). Modalità di rappresentazione: simbolo = media campionaria; tratto orizzontale box = mediana; altezza box = l'incertezza tipo sul valor medio (SE); baffo = intervallo 5-95%. Serie di dati analizzati: 10 campioni di HDPE (metodo A), 14 di PET (di cui 4 metodo A; 10 metodo B).

Ai fini di una valutazione qualitativa del p.to 3 sulle bottiglie in PET, si può disporre, invece, dai dati rappresentati dalla pressione a scoppio o *burst pressure* (in bar) delle bottiglie, come verrà sviluppato nel § 6.3.3.

Per le altre 2 voci elencate (punti da 4 e 5) non si dispone di una relativa misura con la quale quantificare l'effetto delle differenti metodiche di *processing* sulle proprietà finali del manufatto. Tuttavia, la presenza di uno o dell'altro fenomeno (cristallinità o anisotropia), è strettamente correlata al processo scelto per l'ottenimento del film. Nel caso dello stampaggio a compressione, caratterizzato da lunghi tempi di raffreddamento, sarà presente solo il primo effetto; fenomeno a sua volta escluso, a favore di una struttura orientata ed amorfa, se si percorre la strada dell'inietto-stirosoffiaggio.

5.6. Riepilogo dei campioni utilizzati per le altre tecniche di caratterizzazione

A livello reologico, si è effettuato solo per i sistemi a base HDPE, la prova del MFI al plastografo dei granuli vergini e compoundati.

Per l'analisi morfologica della fase dispersa (SEM, TEM, XRD) si sono prelevati, in entrambi i sistemi polimerici, porzioni di materiale lungo diversi punti del processo produttivo, allo scopo di trovare eventuali relazioni tra processo, distribuzione, e relativo *aspect ratio* dell'additivo ivi contenuto. Precisamente, nel caso dei film prodotti con il metodo 1 si sono considerati:

- frazioni dello spaghetti all'uscita dell'estrusore (secondo l'asse longitudinale e trasversale);
- sezioni dei provini ottenuti per stampaggio ad iniezione.

Nel caso delle bottiglie ottenute con il metodo 2, invece, si sono analizzate diverse sezioni estratte da alcuni campioni del lotto prodotto in azienda.

Per quanto riguarda la caratterizzazione meccanica si sono considerati i provini ottenuti per stampaggio ad iniezione. Su frazioni dell'ordine del mg, estratte dal volume di materiale trasformato dopo *compounding* e/o iniezione (nel caso dei soli polimeri vergini), si sono eseguite le analisi di caratterizzazione termica (DSC) e termo-mecca (DMA).

Capitolo 6

Rappresentazione e discussione dei risultati

In questo capitolo si descrivono i risultati della caratterizzazione sperimentale condotta sulle differenti formulazioni oggetto dello studio. L'analisi dati, e le rispettive conclusioni, saranno suddivise a seconda della matrice polimerica considerata. Prima di tutto, però, si ricapitolano le metodologie di caratterizzazione utilizzate con il relativo obiettivo di investigazione.

6.1. Obiettivi delle tecniche di caratterizzazione

Le tecnologie con cui si è effettuata la caratterizzazione dei materiali e i fini della loro esecuzione sono enunciati nel seguito. L'ordine di stesura rispecchia la successione delle prove così come riportate nell'analisi dati di ciascuna tipologia di matrice.

Dato l'obiettivo della tesi, si considererà come test principale la misura di permeabilità assieme al metodo numerico sviluppato per estrarre da essa i coefficienti di trasporto del sistema gas-solido analizzato. Tutte le altre analisi sono a contorno, per comprendere la morfologia della fase dispersa o come tecnica di caratterizzazione per valutare eventuali correlazioni tra determinate proprietà termo-fisiche e la risposta data dal permeabilmetro. In aggiunta, si sono effettuati test industriali (MFI e *burst resistance*) per determinare l'idoneità, o meno, delle rispettive matrici additivate al processo di trasformazione richiesto per la realizzazione del manufatto finale (stampaggio ad iniezione per i compounds a base HDPE) o, all'*end use* del prodotto (confezionamento di bibite gassate per i blend a base PET).

Test di permeabilità

Prove di permeabilità, rispettivamente a O₂ (secondo ASTM F2622-08) e CO₂ (secondo ASTM F2476-05), sono state realizzate impiegando il permeabilmetro a disposizione (Extrasolution, modello TotalPerm). Le misure, condotte a temperatura di 23°C e differenti livelli di umidità, si sono effettuate su campioni di circa 50 cm² di superficie e spessore di qualche decimo di mm.

Analisi di microscopia elettronica (TEM/SEM) e ottica

L'utilizzo di tecniche SEM (JEOL, modello JSM-6490), TEM (FEI, modello Tecnai 12) e di microscopia ottica, hanno consentito l'analisi morfologica dei sistemi polimerici in differenti momenti del processo produttivo (vedi §5.6). Relativamente all'analisi TEM, i campioni sono stati preventivamente tagliati in fettine sottili (50 nm di spessore circa) mediante un ultramicrotomo (Reichert Ultracut) in modo tale da consentire la visualizzazione in trasmissione.

Analisi diffrattometrica (WAXD)

Limitatamente alla nanocomposito polimerico a base HDPE, si è valutato il grado di intercalazione-esfoliazione raggiunto dall'*organoclay* sottoponendo un campione massivo all'analisi XRD ad ampio angolo (Wide angle X-ray, XRD). Il pattern diffrattometrico è stato registrato in un *range* angolare compreso tra 1.5° e 40° (2theta) con un Philips X'Pert PRO diffractometer. Il passo della scansione è stato di 0.02° con incertezza di misura in termini di distanza lineare di circa 0.05 nm (2σ).

Prove meccaniche secondo norma ISO 527-1

La caratterizzazione meccanica è stata condotta mediante dinamometro Galdabini, modello Sun 2500. I test effettuati hanno permesso di ricavare il modulo elastico e la curva a trazione di provini normati, a forma di osso di cane, realizzati attraverso la fase di stampaggio a iniezione. Per la ripetibilità dei dati sono stati testati almeno cinque provini per ciascuna tipologia di materiale, su cui si è effettuata l'analisi statistica dei risultati.

Pressione a scoppio (burst pressure) dei contenitori

Relativamente alle bottiglie ottenute per inietto-stiro-soffiaggio si è valutata la resistenza a scoppio dei campioni con il metodo *manual fill-ramp*. La prova è consistita nel collegare il collo della bottiglia ad un adattatore, a valle di una linea di aria compressa; dopo di ché, agendo manualmente sulla valvola di intercettazione del flusso, si è progressivamente aumentata la pressione del fluido contenuto in essa fino a provocarne lo scoppio. Il valore limite, al quale è avvenuta la deflagrazione, è stato letto attraverso un manometro (posizionato tra la valvola e il collo della bottiglia) e assunto come resistenza allo scoppio (*burst resistance*) del materiale.

DSC (Differential Scanning Calorimetry)

L'identificazione delle transizioni termiche e del comportamento della fase cristallina è stato possibile mediante un calorimetro a scansione differenziale (TA Instruments, modello Q200), impiegando per tutte le prove una modalità di scansione *heat/cool/heat* con *heating rate* di 10°C/min e *cooling rate* di 5°C/min. Le analisi sono state condotte su campioni ricavati dai provini ottenuti per stampaggio ad iniezione.

DMA (Dynamical Mechanical Analysis)

Le proprietà viscoelastiche della fase amorfa sono state valutate mediante analisi dinamico-meccanica (TA Instruments, modello Q800) in modalità single cantilever effettuata in scansione di temperatura (velocità di riscaldamento di 3°C/min), con frequenza di 1 Hz e un'ampiezza di oscillazione di 15 µm. Le prove sono state condotte su campioni rettangolari (25×10×4 mm) ottenuti per stampaggio ad iniezione.

Melt Flow Index (MFI) secondo norma ISO 1133-05

Per quanto riguarda le sole formulazioni a base HDPE si è eseguita la prova di fluidità al *melt flow index tester* (Brabender). Per ogni sistema polimerico sono stati effettuati due test ad una temperatura di 190°C, applicando rispettivamente come carico standard il peso di 2,16 e 10 Kg. L'intento è stato quello di avere un indice qualitativo della reologia del fuso polimerico rispetto al polimero base, inoltre il doppio dato a disposizione ha permesso di calcolare anche lo *shear sensitivity* dei sistemi testati.

6.2. Blend e nanocompositi a base HDPE

6.2.1. Misure di permeabilità e coefficienti di trasporto

Per questa classe di polimeri si sono effettuate delle prove a permeabilità sia ad ossigeno (O₂) che ad anidride carbonica (CO₂), impostando per tutti i test un valore di umidità pari al 50% ed una temperatura di prova di 23°C. I campioni di misura sono stati tutti realizzati con il "metodo A" descritto nel §5.5.1, a cui si rimanda per approfondimenti. Per ogni tipologia di formulazione, sono stati testati da uno a due campioni, e per ogni campione si sono effettuate più prove in successione. Per ognuna delle prove è stato applicato il metodo time-lag come descritto nel Capitolo 2, ricavando i coefficienti di trasporto del sistema gas-polimero analizzato. Il valore medio e lo scarto tipo di ognuno di essi è riportato nelle tabelle che seguono (rispettivamente per O₂ e CO₂), dove, in aggiunta, compaiono gli indici prestabiliti per una valutazione dell'adattamento del modello di regressione lineare ad ogni singola misura di permeabilità effettuata. Come si può notare, indipendentemente dal campione analizzato

e dal numero consecutivo di analisi eseguite (indicate con N°), la retta di regressione si adatta bene ai risultati sperimentali, dato che il coefficiente di determinazione (R^2) è pressoché 1. Analoghe considerazioni si possono fare per la grandezza RMSE, che determina l'errore medio che si commette nell'approssimare la curva reale con il modello lineare. Per quanto riguarda l'intervallo di punti considerato nella regressione (N_{fin}/N_{in}), si notano i seguenti *trend*:

- per i blend binari HDPE-EVOH la percentuale dei punti considerata è in ogni caso superiore al 50%;
- nelle formulazioni contenenti LLDPE-g-MAH (blend e nanocomposito) la percentuale è leggermente inferiore (intorno al 30%).

La variabilità tra le diverse formulazioni indica cinetiche di permeazione differenti. Tuttavia è ipotizzabile, dato il valore di T_g ben al di sotto della temperatura ambiente (-120°C circa) di tutti i sistemi polimerici analizzati, che il modello fisico del time-lag (*fickian diffusion*) si adatti bene a descrivere il processo di permeazione. E' dunque ragionevole supporre che i coefficienti della retta di regressione rappresentino verosimilmente il tratto stazionario della misura. A valle di questa buona approssimazione si notano tuttavia, all'interno di ogni serie di misurazioni ripetute sullo stesso campione, le seguenti anomalie²¹:

- valore del coefficiente D (diffusività), funzione dell'inverso del time-lag ($\tau = -\beta_0/\beta_1$), con variabilità superiore al 10%;
- valore del coefficiente S (solubilità), funzione del solo β_0 , situazione analoga;
- valore della permeabilità, prodotto tra i due coefficienti succitati e funzione del solo β_1 , variabilità bassa (mediamente inferiore al 5%).

Inoltre dal riesame delle tabelle riportate, si nota come il *trend* di variabilità evidenziato sia superiore a parità di polimero nelle misurazioni a O_2 anziché a CO_2 , e a parità di gas di prova, come l'aggiunta del LLDPE-g-MAH ne attenui le differenze. Escludendo l'effetto del maleicato, si può trovare una spiegazione nella variabilità dei coefficienti dal tipo di misurazione che si compie per la registrazione della curva *gas TR* nello strumento di prova. Infatti, essendo una misura differenziale preceduta da un ciclo di pulizia, si può ragionevolmente supporre che durante la prima fase non si riesca a raggiungere la completa rimozione del gas presente all'interno della membrana, ma

²¹ Per la descrizione matematica completa dei coefficienti di permeazione si rimanda al capitolo 2.

Tabella 6.1 Campioni a base HDPE (Film). Riepilogo dei coefficienti di trasporto (valor medio e scarto tipo) per la permeazione a O₂ (23°C, 50% UR). In ogni campione statistico di dati raccolti, si riporta (in rosso) la variazione delle singole grandezze rispetto al test con il numero progressivo di misura inferiore (N°), condotto sullo stesso campione.

| Materiale | # | N° | Adattamento del modello di regressione | | | Coefficienti retta | | Coeff. di diffusione (D) | | | Var. % Δ | Coeff. di solubilità (S) | | | Var. % Δ | Permeabilità (P) | | | Var. % Δ |
|---------------------|---|----|--|----------------------|----------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-------------|--------------------------|-------|------|-------------|------------------|--|--|-------------|
| | | | N _{fin} /N _{in} | RMSE | R ² | β ₀ | β ₁ | Media | SE | Media | | SE | Media | SE | | | | | |
| | | | [%] | [cc/m ²] | [ad] | [cm ³ /m ²] | [cm ³ /m ² ·s] | [cm ² /s] | [cc/cm ³ ·bar] | [cc·mm/(m ² ·day·bar)] | | | | | | | | | |
| HDPE | A | 1 | 88% | 7.0E-01 | 0.9997 | -7.3 | 3.8E-03 | 1.6E-08 | 2E-09 | 0% | 0.3184 | 1E-03 | 0% | 44.3 | 4.8 | 0% | | | |
| | A | 5 | 46% | 6.8E-03 | 1.0000 | -3.0 | 3.5E-03 | 3.7E-08 | 4E-09 | 130% | 0.1285 | 2E-04 | -60% | 41.2 | 4.5 | -7% | | | |
| | A | 6 | 51% | 6.6E-03 | 1.0000 | -2.5 | 3.4E-03 | 4.2E-08 | 5E-09 | 160% | 0.1074 | 2E-04 | -66% | 38.9 | 4.2 | -12% | | | |
| HDPE-EVOH 5% | A | 1 | 90% | 4.8E-01 | 0.9998 | -4.5 | 3.3E-03 | 2.3E-08 | 3E-09 | 0% | 0.1997 | 8E-04 | 0% | 39.3 | 4.6 | 0% | | | |
| | A | 2 | 99% | 6.3E-01 | 0.9998 | -0.7 | 3.1E-03 | 1.3E-07 | 2E-08 | 459% | 0.0327 | 7E-04 | -84% | 36.0 | 4.3 | -8% | | | |
| | A | 3 | 87% | 8.3E-02 | 1.0000 | -2.9 | 3.3E-03 | 3.4E-08 | 4E-09 | 50% | 0.1293 | 3E-04 | -35% | 38.3 | 4.4 | -3% | | | |
| HDPE-EVOH-MA 5-5% | A | 1 | 53% | 5.8E-03 | 1.0000 | -2.0 | 2.8E-03 | 5.0E-08 | 4E-09 | - | 0.0809 | 1E-04 | - | 35.1 | 2.7 | - | | | |
| | B | 2 | 50% | 6.9E-03 | 1.0000 | -2.5 | 3.2E-03 | 3.9E-08 | 4E-09 | 0% | 0.1099 | 2E-04 | 0% | 37.2 | 3.9 | 0% | | | |
| | B | 3 | 65% | 2.6E-02 | 0.9999 | -2.5 | 3.2E-03 | 4.1E-08 | 4E-09 | 4% | 0.1068 | 2E-04 | -3% | 37.5 | 3.9 | 1% | | | |
| HDPE-EVOH 10% | A | 2 | 94% | 4.3E-01 | 0.9999 | -3.2 | 3.0E-03 | 2.9E-08 | 3E-09 | 0% | 0.1380 | 6E-04 | 0% | 35.0 | 3.9 | 0% | | | |
| | A | 3 | 80% | 6.0E-02 | 1.0000 | -2.7 | 3.2E-03 | 3.6E-08 | 4E-09 | 23% | 0.1106 | 2E-04 | -20% | 34.4 | 3.9 | -2% | | | |
| HDPE-OMMT(MA) 5-15% | A | 1 | 51% | 7.9E-03 | 1.0000 | -2.5 | 3.1E-03 | 4.3E-08 | 4E-09 | 0% | 0.1051 | 1E-04 | 0% | 38.6 | 3.7 | 0% | | | |
| | A | 3 | 49% | 7.2E-03 | 1.0000 | -2.8 | 3.4E-03 | 4.2E-08 | 4E-09 | -1% | 0.1147 | 2E-04 | 9% | 41.6 | 4.0 | 8% | | | |
| | A | 4 | 51% | 6.8E-03 | 1.0000 | -2.5 | 3.4E-03 | 4.6E-08 | 4E-09 | 8% | 0.1021 | 1E-04 | -3% | 40.6 | 3.9 | 5% | | | |
| | B | 1 | 45% | 4.4E-03 | 1.0000 | -2.5 | 3.1E-03 | 4.4E-08 | 5E-09 | - | 0.1017 | 1E-04 | - | 38.8 | 4.1 | - | | | |

Tabella 6.2. Campioni a base HDPE (Film). Riepilogo dei coefficienti di trasporto (valor medio e scarto tipo) per la permeazione a CO₂ (23°C, 50% UR). In ogni campione statistico di dati raccolti, si riporta (in rosso) la variazione delle singole grandezze rispetto al test con il numero progressivo di misura inferiore (N°), condotto sullo stesso campione.

| Materiale | # | N° | Adattamento del modello di regressione | | | Coefficienti retta | | Coeff. di diffusione (D) | | | Var. % Δ | Coeff. di solubilità (S) | | | Var. % Δ | Permeabilità (P) | | | Var. % Δ |
|---------------------|---|----|--|----------------------|----------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-------------|--------------------------|-------|-------|-------------|------------------|--|--|-------------|
| | | | N _{fin} /N _{in} | RMSE | R ² | β ₀ | β ₁ | Media | SE | Media | | SE | Media | SE | | | | | |
| | | | [%] | [cc/m ²] | [ad] | [cm ³ /m ²] | [cm ³ /m ² ·s] | [cm ² /s] | [cc/cm ³ ·bar] | [cc·mm/(m ² ·day·bar)] | | | | | | | | | |
| HDPE | A | 2 | 67% | 3.3E-02 | 1.0000 | -10.6 | 1.5E-02 | 4.5E-08 | 5E-09 | 0% | 0.4581 | 6E-04 | 0% | 176.6 | 19.2 | 0% | | | |
| | A | 3 | 93% | 1.5E-01 | 1.0000 | -11.5 | 1.6E-02 | 4.2E-08 | 5E-09 | -6% | 0.4993 | 6E-04 | 9% | 180.7 | 19.7 | 2% | | | |
| | A | 4 | 74% | 4.2E-02 | 1.0000 | -10.4 | 1.5E-02 | 4.5E-08 | 5E-09 | 2% | 0.4519 | 6E-04 | -1% | 177.2 | 19.3 | 0% | | | |
| | B | 1 | 42% | 1.1E-02 | 1.0000 | -10.0 | 1.5E-02 | 4.6E-08 | 6E-09 | - | 0.4507 | 7E-04 | - | 179.6 | 22.7 | - | | | |
| HDPE-EVOH 5% | A | 4 | 79% | 7.0E-02 | 1.0000 | -11.0 | 1.3E-02 | 3.6E-08 | 4E-09 | 0% | 0.4799 | 7E-04 | 0% | 149.4 | 17.3 | 0% | | | |
| | A | 5 | 93% | 1.6E-01 | 1.0000 | -10.3 | 1.3E-02 | 3.9E-08 | 5E-09 | 8% | 0.4498 | 6E-04 | -6% | 151.5 | 17.6 | 1% | | | |
| | A | 6 | 69% | 3.7E-02 | 1.0000 | -9.2 | 1.3E-02 | 4.3E-08 | 5E-09 | 19% | 0.4036 | 6E-04 | -16% | 149.4 | 17.3 | 0% | | | |
| | B | 1 | 74% | 4.5E-02 | 1.0000 | -9.4 | 1.2E-02 | 4.1E-08 | 4E-09 | 0% | 0.3912 | 5E-04 | 0% | 138.1 | 14.0 | 0% | | | |
| HDPE-EVOH-MA 5-5% | B | 2 | 51% | 1.6E-02 | 1.0000 | -8.6 | 1.2E-02 | 4.4E-08 | 4E-09 | 8% | 0.3583 | 4E-04 | -8% | 137.1 | 13.9 | -1% | | | |
| | A | 2 | 24% | 1.9E-03 | 1.0000 | -12.3 | 1.6E-02 | 4.6E-08 | 3E-09 | 0% | 0.5042 | 4E-04 | 0% | 199.5 | 15.2 | 0% | | | |
| | A | 3 | 33% | 5.6E-03 | 1.0000 | -11.5 | 1.5E-02 | 4.6E-08 | 3E-09 | 0% | 0.4670 | 4E-04 | -7% | 185.3 | 14.1 | -7% | | | |
| | A | 4 | 38% | 7.8E-03 | 1.0000 | -10.2 | 1.5E-02 | 5.2E-08 | 4E-09 | 13% | 0.4148 | 4E-04 | -18% | 185.9 | 14.2 | -7% | | | |
| HDPE-EVOH 10% | B | 1 | 25% | 2.3E-03 | 1.0000 | -12.7 | 1.7E-02 | 4.2E-08 | 4E-09 | - | 0.5531 | 6E-04 | - | 199.0 | 20.5 | - | | | |
| | A | 5 | 99% | 1.9E+00 | 1.0000 | -10.4 | 1.3E-02 | 3.8E-08 | 4E-09 | 0% | 0.4569 | 1E-03 | 0% | 151.0 | 16.9 | 0% | | | |
| | A | 6 | 81% | 5.4E-02 | 1.0000 | -9.2 | 1.3E-02 | 4.2E-08 | 5E-09 | 10% | 0.4038 | 5E-04 | -12% | 146.4 | 16.4 | -3% | | | |
| | A | 7 | 93% | 9.2E-02 | 1.0000 | -9.7 | 1.3E-02 | 4.1E-08 | 5E-09 | 7% | 0.4207 | 5E-04 | -8% | 148.1 | 16.6 | -2% | | | |
| HDPE-OMMT(MA) 5-15% | B | 1 | 61% | 3.8E-02 | 1.0000 | -9.0 | 1.4E-02 | 4.0E-08 | 5E-09 | 0% | 0.4238 | 8E-04 | 0% | 144.9 | 19.3 | 0% | | | |
| | B | 2 | 56% | 3.3E-02 | 1.0000 | -8.8 | 1.4E-02 | 4.0E-08 | 5E-09 | 1% | 0.4167 | 8E-04 | -2% | 144.6 | 19.3 | 0% | | | |
| | A | 2 | 33% | 6.0E-03 | 1.0000 | -12.3 | 1.9E-02 | 5.1E-08 | 5E-09 | 0% | 0.5147 | 6E-04 | 0% | 227.0 | 21.6 | 0% | | | |
| | A | 5 | 29% | 2.0E-03 | 1.0000 | -13.2 | 1.7E-02 | 4.4E-08 | 4E-09 | -13% | 0.5476 | 6E-04 | 6% | 209.6 | 20.0 | -8% | | | |
| HDPE-OMMT(MA) 5-15% | A | 6 | 37% | 6.5E-03 | 1.0000 | -11.3 | 1.7E-02 | 5.2E-08 | 5E-09 | 1% | 0.4669 | 5E-04 | -9% | 207.9 | 19.8 | -8% | | | |
| | B | 2 | 29% | 3.2E-03 | 1.0000 | -14.5 | 1.9E-02 | 4.5E-08 | 5E-09 | - | 0.6000 | 7E-04 | - | 234.7 | 25.0 | - | | | |

piuttosto a deadsorbirne solo quello presente nelle zone più esterne. Tale situazione comporterebbe inevitabilmente che il quantitativo totale di gas $Q(t)$, derivato dall'integrazione del segnale datoci dallo strumento (*gas TR*), differisca da prova a prova e che quindi, il valore di β_0 (cc/m^2), che ne rappresenta l'extrapolazione ideale allo momento dello *switch* tra il regime transitorio e quello stazionario, possa effettivamente essere traslato sull'asse delle ordine, in funzione della concentrazione del gas di prova già presente all'inizio della misura all'interno del film analizzato.

Concludendo il ragionamento, sarebbe proprio questa variabilità incognita che inficia entrambi i coefficienti D ed S, il cui valore dipende algebricamente dal coefficiente β_0 estrapolato. Viceversa la permeabilità (P), essendo funzione della sola pendenza (β_1), non ne è di fatto influenzata; dato che quest'ultimo termine esprime il flusso di gas in uscita dalla membrana raggiunto lo stazionario, e non è legato alla concentrazione di gas eventualmente presente all'avvio della prova. Per tale motivo, si considererà per la valutazione delle proprietà barriera di ciascun sistema testato, solo la prima prova²² effettuata su ciascun campione (indicata in grassetto nelle rispettive Tabelle 6.1 e 6.2), e si confronteranno i risultati relativi alla sola permeabilità tra le diverse formulazioni analizzate.

Per quanto riguarda l'errore sperimentale che si commette nella valutazione della sola permeabilità è mediamente attorno al 8÷10% se si ha a disposizione una sola prova, come si evince dal rapporto tra lo *standard error* (SE) indicato in tabella e la rispettiva misura. Tale valore si abbassa nel caso si abbiano a disposizione due test attendibili da cui ricavare il valore medio di permeabilità. Come anticipato nel §5.5.3, l'elevata incertezza della misura deriva dalla propagazione dell'errore sperimentale che si commette sulla valutazione dello spessore medio di film ottenuti con il metodo A, mediamente dal 3% al 5%.

Tabella 6.3. Riepilogo dei coefficienti di trasporto al processo di permeazione a O_2 (23°C , 50% UR) per campioni a base HDPE ottenuti con metodo A (Film).

| Materiale | D | | Var. | S | | Var. | P | | Var. |
|---------------------|----------------------------|-------|-------------|--|-------|-------------|--|-----|-------------|
| | [cm^2/s] | | | [$\text{cc}/\text{cm}^3\cdot\text{bar}$] | | | [$\text{cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{bar})$] | | |
| | Media | SE | Media | SE | Media | SE | | | |
| HDPE | 1.6E-08 | 2E-09 | <i>RIF.</i> | 0.3184 | 1E-03 | <i>RIF.</i> | 44.3 | 4.8 | <i>RIF.</i> |
| HDPE-EVOH 5% | 2.3E-08 | 3E-09 | 41% | 0.1997 | 8E-04 | -37% | 39.3 | 4.6 | -11% |
| HDPE-EVOH 10% | 2.9E-08 | 3E-09 | 82% | 0.1380 | 6E-04 | -57% | 35.0 | 3.9 | -21% |
| HDPE-EVOH-MA 5-5% | 4.5E-08 | 3E-09 | 177% | 0.0954 | 9E-05 | -70% | 36.1 | 2.3 | -18% |
| HDPE-OMMT(MA) 5-15% | 4.3E-08 | 3E-09 | 169% | 0.1034 | 1E-04 | -68% | 38.7 | 2.8 | -13% |

²² In alcuni casi si sono considerate anche le seconde prove nel computo della media, in altri casi solo quest'ultime per la mancanza di prove su film allo stato vergine.

Tabella 6.4. Riepilogo dei coefficienti di trasporto al processo di permeazione a CO₂ (23°C, 50% UR) per campioni a base HDPE ottenuti con metodo A (Film).

| Materiale | D | | Var. [%] | S | | Var. [%] | P | | Var. [%] |
|---------------------|----------------------|-------|-------------|---------------------------|-------|-------------|---------------------------------------|------|-------------|
| | [cm ² /s] | | | [cc/cm ³ ·bar] | | | [cc·mm/ (m ² ·day·bar)] | | |
| | Media | SE | Media | SE | Media | SE | | | |
| HDPE | 4.5E-08 | 4E-09 | RIF. | 0.4544 | 5E-04 | RIF. | 178.1 | 14.9 | RIF. |
| HDPE-EVOH 5% | 4.1E-08 | 4E-09 | -10% | 0.3912 | 5E-04 | -14% | 138.1 | 14.0 | -22% |
| HDPE-EVOH 10% | 4.0E-08 | 5E-09 | -13% | 0.4238 | 8E-04 | -7% | 144.9 | 19.3 | -19% |
| HDPE-EVOH-MA 5-5% | 4.4E-08 | 3E-09 | -4% | 0.5287 | 4E-04 | 16% | 199.3 | 12.8 | 12% |
| HDPE-OMMT(MA) 5-15% | 4.8E-08 | 3E-09 | 6% | 0.5573 | 4E-04 | 23% | 230.9 | 16.5 | 30% |

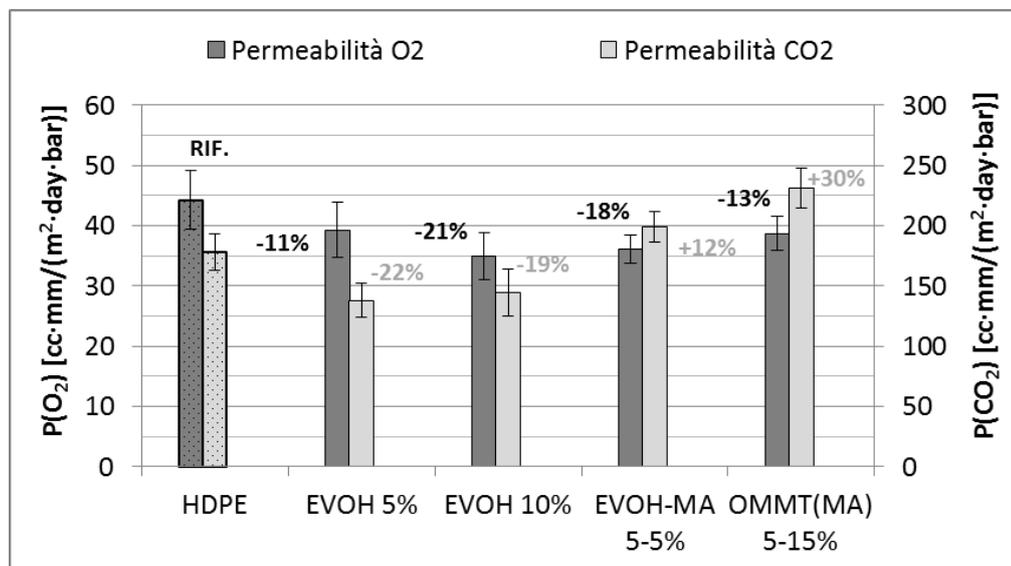


Figura 6.1. Riepilogo della permeabilità (P) ai gas di prova (O₂ e CO₂ a 23°C, 50% UR) nelle formulazioni a base HDPE (valore medio e scarto tipo).

Dai dati rispecchia un miglioramento abbastanza uniforme della barriera ad ossigeno per tutti i sistemi a base HDPE analizzati, inoltre è da riscontrare che l'aggiunta del LLDPE-g-MAH nel blend con il 5% di EVOH incrementi ulteriormente le performance a barriera dell'additivo. Anche il nanocomposito esprime un miglioramento confrontabile al blend binario con l'EVOH al 5%. La situazione diventa di difficile interpretazione nel caso della permeabilità a CO₂. Infatti, mentre si assiste ad un miglioramento per i blend al 5 e 10% di EVOH, il risultato cambia nel caso della contemporanea presenza nel blend al 5% del LLDPE maleicato. Da evidenziare inoltre che, contrariamente al caso precedente, non vi è un miglioramento proporzionale alla quantità di additivo barriera aggiunto. Il risultato peggiore si ottiene comunque per il

sistema con l'*organoclay* in fase dispersa. Probabilmente anche in questo caso vi è il contributo negativo del compatibilizzante (LLDPE-g-MAH) a determinare il risultato finale. Ipotesi non verificabile vista la mancanza di un nanocomposito di riferimento ottenuto con sola la montmorillonite.

6.2.2. Morfologia dei blends polimerici

Dalle micrografie al microscopio ottico dei sistemi a base HDPE emerge che le proprietà della matrice polimerica nel disperdere l'additivo sono peggiorate nel caso dell'aggiunta del compatibilizzante. Infatti come si vede dalla Figura 6.2 (in alto), si passa da una distribuzione fitta e omogena di EVOH ad una più rada con morfologia che presumibilmente indica fenomeni di parziale coalescenza della fase dispersa.

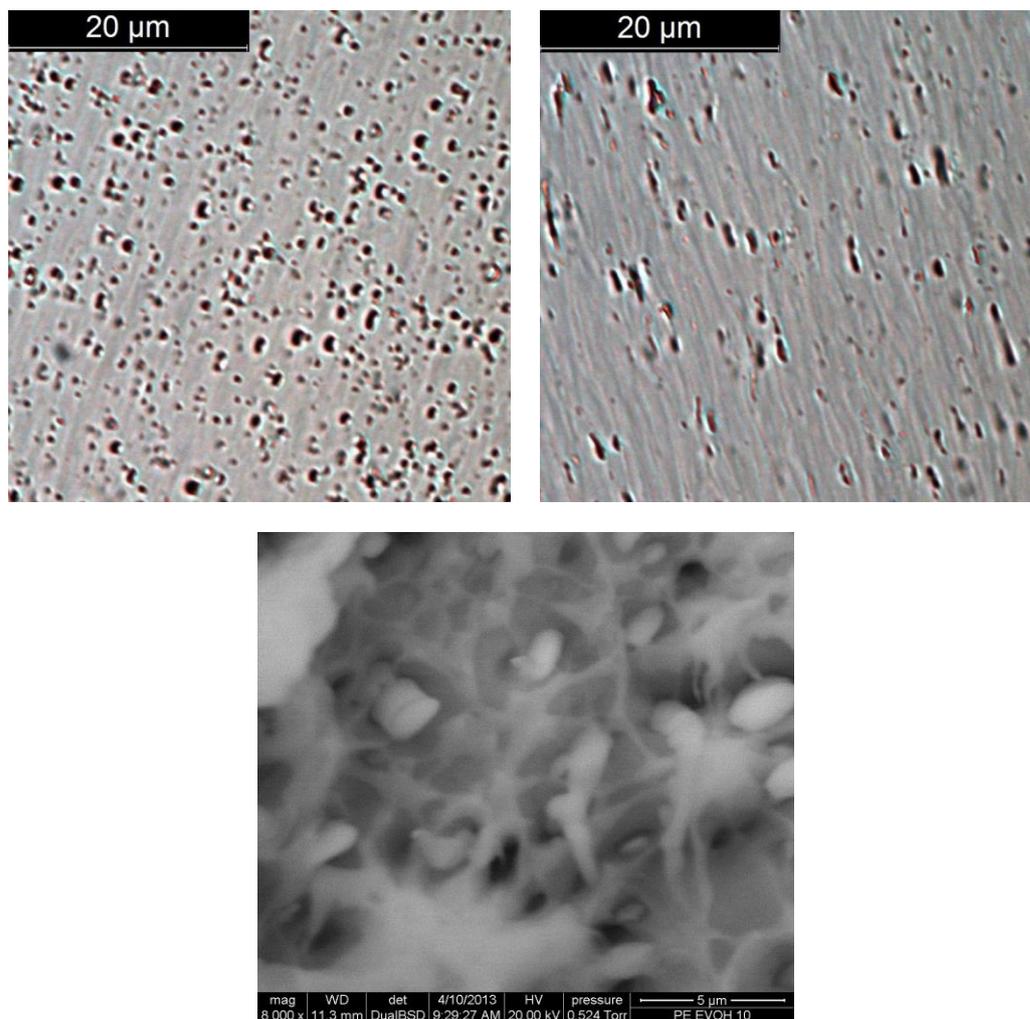


Figura 6.2. Rispettivamente da in alto a sinistra: micrografia ottica del blend HDPE-EVOH 5% e del sistema ternario HDPE-EVOH 5%-LLDPE-g-MAH 5%; sotto micrografia al SEM del blend HDPE-EVOH 10%.

Ricorrendo ad un software di elaborazione digitale delle immagini (ImageJ) si sono ricavati manualmente dalla micrografia al SEM (Figura 6.2, in basso) i parametri morfologici della fase dispersa nel caso del blend al 10% di EVOH, situazione riassunta in Tabella 6.5.

Tabella 6.5. Parametri morfologici della fase dispersa nei blend HDPE-EVOH (escluso blend ternario).

| Parametro | Media \pm SD |
|--------------------------------|-----------------|
| Diametro eq. [μm] | 1.61 \pm 0.56 |
| Asp. Ratio | 1.33 \pm 0.48 |

Il *diametro eq.* rappresenta il diametro del cerchio equivalente, avente la stessa area superficiale dell'ipotetica elisse derivata dalla proiezione dell'immagine della particella sul piano della foto, mentre l'*aspect ratio* indica il rapporto fra il semi-asse maggiore e quello minore identificabili nella stessa elisse approssimata. Dai valori riportati, media di una serie di misurazioni, si evince che la morfologia è tendenzialmente sferica con diametro medio all'incirca di 1,5 μm .

6.2.3. Dispersione della montmorillonite nel nanocomposito

Anche per quanto riguarda il nanocomposito si è eseguita una caratterizzazione morfologica su differenti scale dimensionali. Dalla micrografia ottica, la fase discontinua si presenta omogeneamente distribuita, ma tuttavia emergono aggregati di montmorillonite sull'ordine del micron. Per verificare il livello di dispersione raggiunta, indicativamente basso dalla sola analisi ottica, si sono effettuate dunque delle micrografie al TEM.



Figura 6.3. Micrografia ottica e al TEM della morfologia del nanocomposito

Queste hanno evidenziato una struttura solo in minima parte intercalata-esfoliata, come si può osservare dalla Figura 6.3 di destra. Per completare questa analisi, ed evidenziare se il fenomeno rilevato dalla micrografia potesse essere attribuito all'interno sistema, si è effettuata un'analisi WAXD su un campione massivo di HDPE-OMMT, che ha dato il *pattern* di diffrazione riportato in Figura 6.4.

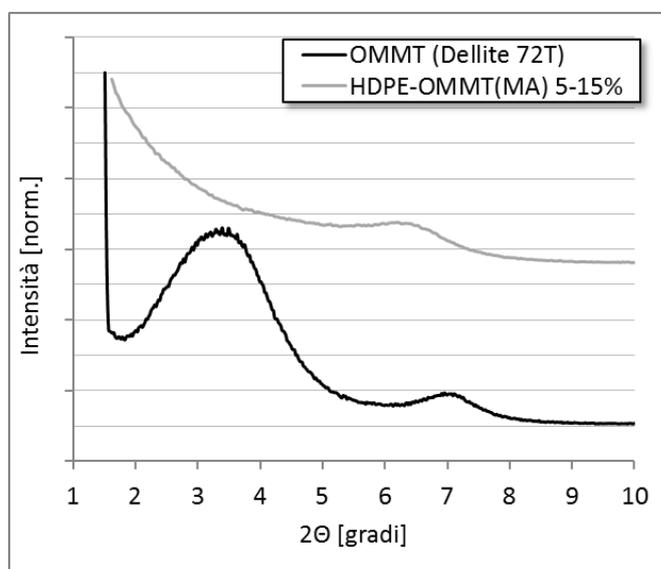


Figura 6.4. Pattern XRD della nanocarica tal quale (Dellite 72T) e del nanocomposito HDPE-OMMT-MAH 5-15%

L'organoclay di partenza (OMMT, Dellite 72T) è caratterizzato da 2 picchi principali di diffrazione ad angoli 2θ rispettivamente di 3.4 e 7.0 gradi (primo e secondo ordine rispettivamente). Ciascuna curva è stata normalizzata nella stessa scala arbitraria di intensità per facilitare la comparazione dei campioni differenti. Può essere evidenziato che un notevole spostamento del primo picco di diffrazione verso angoli più bassi verifica che sia stata realizzata una notevole intercalazione. Tuttavia il picco appare fortemente ampliato, ad indicare una struttura altamente disordinata, con curve di diffrazione provenienti dalla sovrapposizione di più segnali dati da strutture cristalline caratterizzate da diverso grado di intercalazione. Inoltre nessun'altra informazione è disponibile al di sotto di 1.4 2θ angoli. Per questi motivi non si può valutare indirettamente dalla lettura del pattern XRD la frazione di OMMT espansa, a conferma dell'analisi visiva riscontrata nelle micrografie TEM.

6.2.4. Prove meccaniche secondo norma ISO 527-1

Dai provini derivati dal processo di iniezione si è effettuata la caratterizzazione meccanica, da cui si sono ricavati i valori di modulo elastico e i parametri principali della curva sforzo-deformazione, entrambi riportati in Tabella 6.7.

Tabella 6.6. Parametri di prova assunti nell'esecuzione delle prove meccaniche, rispettivamente per la misura del modulo e della curva a trazione.

| Parametro di test | | Modulo Elastico | Curva a Trazione |
|--------------------------|----------|--------------------|---------------------|
| precarico | [MPa] | 0.8 | 0.5 |
| velocità di applicazione | [mm/min] | 1 | 50 |
| velocità di prova | [mm/min] | 1 | 50 |
| lunghezza iniziale | [mm] | 50 | 104 |
| estensimetro | | SI | NO |

Le prove al dinamometro sono state eseguite secondo i parametri di test riportati nella tabella sovrastante. La determinazione del modulo elastico (E) è stata effettuata prima della prova a trazione sottoponendo gli stessi provini ad una deformazione limitata al campo elastico e valutando la deformazione subita con l'ausilio dell'estensimetro. Il valore riportato in tabella si riferisce alla pendenza della corda nell'intervallo di deformazione pari allo 0.2% dopo il primo punto utile del grafico sforzo-deformazione.

Tabella 6.7. Riepilogo delle caratteristiche meccaniche rilevate dalla prova a trazione nei provini a base HDPE.

| | Modulo | | P.to di Snervamento | | | | P.to di Rottura | | | | Classificazione secondo ISO 527-1 |
|-----------------|------------|------|---------------------|-----|---------------------|-----|---------------------|-----|------------------------|------|---|
| | E [MPa] | SE | σ_y [MPa] | SE | ϵ_y [%] | SE | σ_b [MPa] | SE | ϵ_{tb} [%] | SE | |
| HDPE | 629.4 | 19.0 | 21.9 | 0.0 | 12.3 | 0.1 | 15.7 | 0.1 | 436.6 | 7.8 | tipo C |
| EVOH 5% | 743.2 | 23.0 | 22.4 | 0.1 | 11.2 | 0.1 | 14.7 | 0.1 | 225.7 | 5.2 | tipo C |
| EVOH 10% | 914.4 | 28.8 | 22.6 | 0.1 | 10.4 | 0.1 | 12.9 | 0.3 | 60.3 | 4.9 | tipo C |
| EVOH-MA 5-5% | 683.4 | 20.4 | 21.2 | 0.1 | 12.9 | 0.1 | 14.7 | 0.2 | 187.8 | 54.9 | tipo C |
| OMMT (MA) 5-15% | 716.7 | 6.1 | 20.2 | 0.1 | 13.7 | 0.0 | 17.7 | 0.6 | 494.0 | 13.3 | tipo B |

Il comportamento generale che si riscontra in seguito all'introduzione della fase dispersa è un irrigidimento del polimero seguito da un indebolimento a rottura. Il punto di snervamento, invece, rimane pressoché invariato. Il materiale arriva sempre oltre il punto di strizione, ma la deformazione plastica che ne consegue è limitata ad zona del provino sempre più ristretta all'aumentare della concentrazione di fase discontinua, ed i valori a rottura finale possiedono un certo grado di dispersione.

Fa eccezione da questa regola il modulo elastico del blend EVOH/LLDPE-g-MAH dovuto probabilmente alla presenza di quest'ultimo in soluzione nella matrice polietilenica che probabilmente diminuisce la % di fase cristallina presente. L'unico caso di rafforzamento della matrice, si verifica, invece, con l'aggiunta dell'*organoclay* che porta ad un incremento considerevole dell'allungamento a rottura²³ ed uno stiro a

²³ Solo 2 campioni si sono rotti, per i restanti la corsa della meccanica è stata insufficiente per portarli a rottura.

freddo non presente nel polimero vergine. A livello tecnologico tale comportamento è indice di un buon grado di dispersione della nanocarica, che altrimenti produrre un effetto opposto; ma comunque non è in grado di valutare indirettamente il grado di intercalazione-esfoliazione raggiunto all'interno della matrice polietilenica.

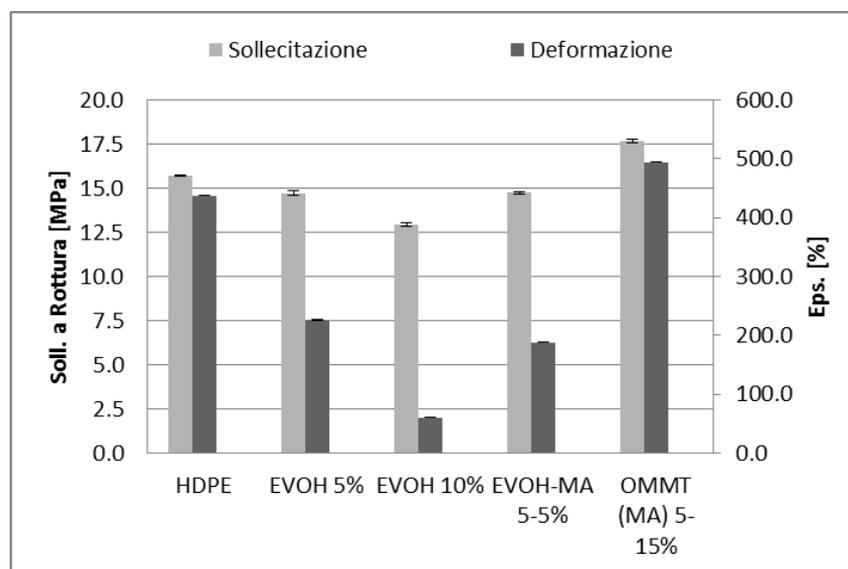


Figura 6.5. Andamento della sollecitazione e della deformazione a rottura per sistemi a base HDPE. Si riporta il valor medio e lo scarto tipo (barra d'errore)

6.2.5. Analisi termica (DSC) e termo-meccanica (DMA)

Su porzioni di materiale prelevato dopo l'operazione di stampaggio ad iniezione si sono eseguite per tutti i sistemi le analisi DSC. Per quanto riguarda i polimeri puri si nota che l'HDPE ha elevata frazione cristallina (nel rateo di raffreddamento imposto di 10°C/min) e temperature di fusione e cristallizzazione rispettivamente di 130°C e 115°C. L'entalpia di fusione/cristallizzazione è pari a circa 194 J/g. L'EVOH tal quale, invece, è debolmente cristallino, come si nota dai picchi poco pronunciati e dalla Tg ben visibile a 46°C (non visibile in figura). In questo caso le relative temperature di fusione e ricristallizzazione sono di 158°C e di 131°C.

L'introduzione dell'EVOH nella matrice HDPE non comporta alcuna variazione per le temperature di trasformazione di fase, cambiano invece le entalpie registrate. Con l'aggiunta del 5% di EVOH l'entalpia di fusione diventa, ad esempio, circa 191 J/g, leggermente inferiore a quella del HDPE tal quale. La diminuzione cresce all'aumentare della frazione ponderale della fase secondaria aggiunta, indipendentemente dalla natura chimica del polimero. Infatti, la curva che rappresenta il blend al 10% di EVOH e quella del sistema al 5% di EVOH, con l'aggiunta del 5% di compatibilizzante (LLDPE-g-MAH), sono praticamente sovrapponibili. Trend analogo si verifica in seguito all'aggiunta dell'*organoclay* (OMMT), in cui si nota una sostanziale invarianza delle

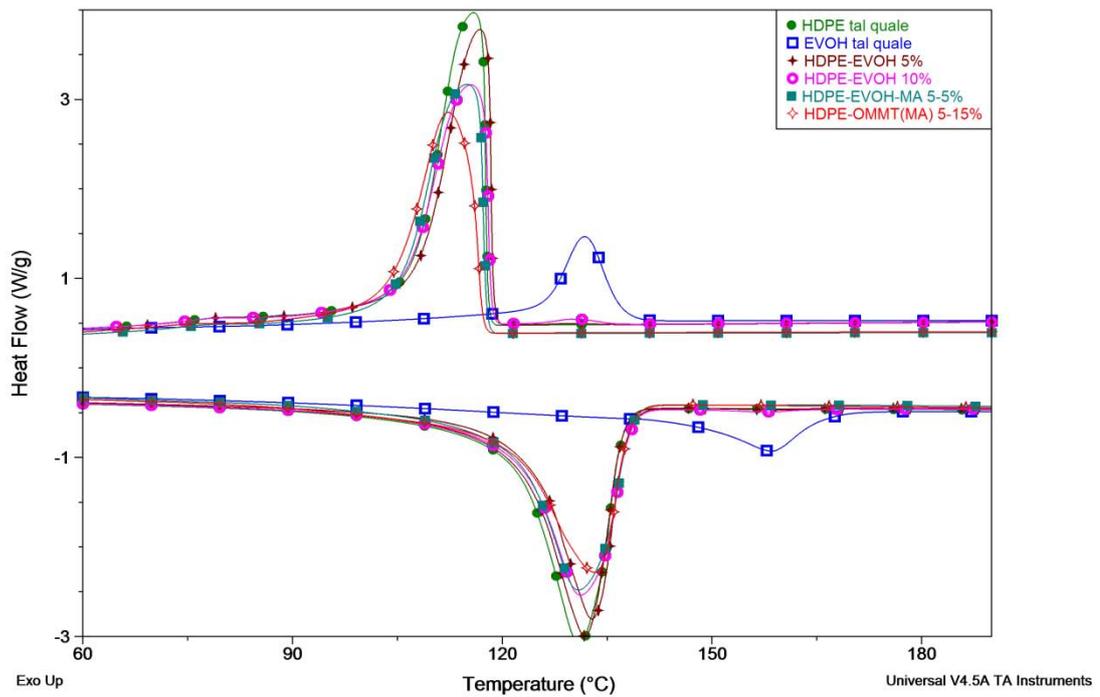


Figura 6.6. Analisi DSC dei polimeri puri (HDPE, EVOH), dei blend con l'EVOH e del nanocomposito con OMMT. Fase di secondo riscaldamento e di raffreddamento nell'intervallo di temperatura 60÷190°C.

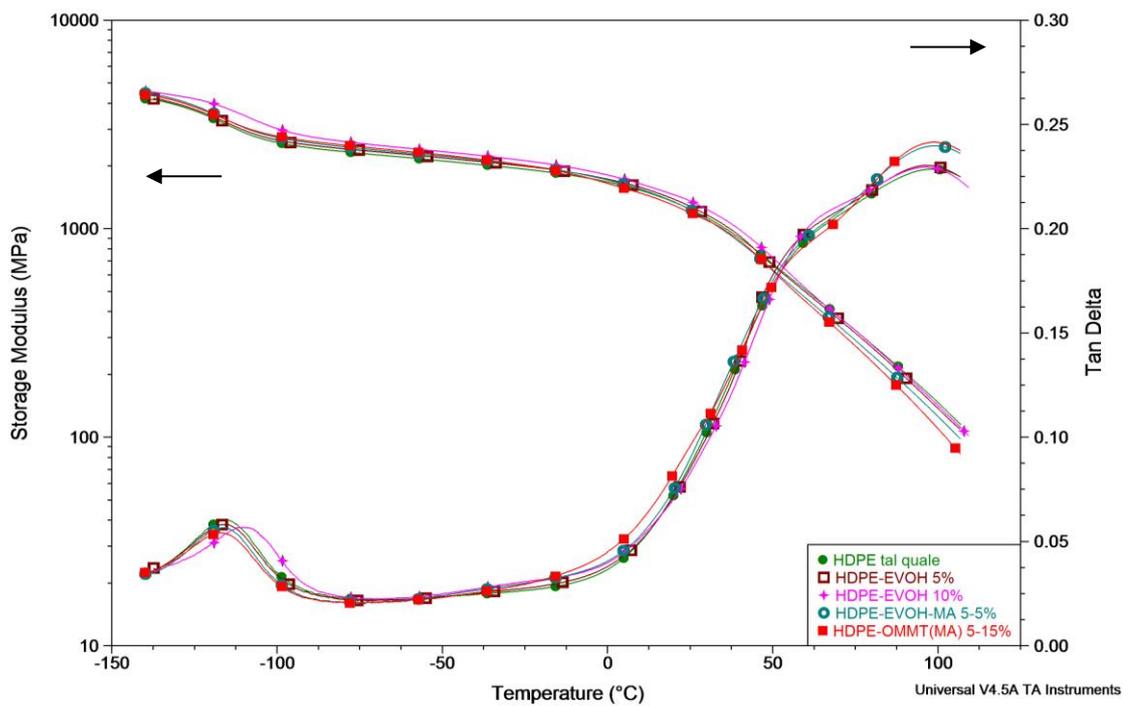


Figura 6.7. Analisi DMA del polimero puro (HDPE), dei blend con l'EVOH e del nanocomposito con OMMT. Si indicano rispettivamente a sinistra lo storage modulus (in scala logaritmica) e a destra il coefficiente di smorzamento ($\tan\delta$).

temperature di trasformazione e un'ulteriore diminuzione della cristallinità dovuta alla presenza dell'argilla e del polimero maleicato.

In aggiunta ai campioni da analizzare al DSC, dalla fase di stampaggio si sono ottenuti i provini per la caratterizzazione al DMA. La prova nella fattispecie è stata condotta in configurazione *single cantilever*, applicando sul campione una forzante di 1Hz in rampa di temperatura (3°C/min) nell'intervallo -140÷110°C. I risultati sono riportati in Figura 6.7. Essendo un polimero semi-cristallino caratterizzato da Tg molto bassa, l'HDPE puro denota rilassamento principale (punto di massimo relativo del $\tan\delta$) a circa -118°C. Il valore piuttosto basso rilevato dalla curva (intorno a 0,05) assieme alla debole variazione "a scalino" assunta dallo *storage modulus*, indicano la presenza di elevata frazione cristallina all'interno del campione di analisi. I valori sono poco influenzati dall'aggiunta delle fasi secondarie: si osserva leggero aumento della Tg nel caso della presenza del 10% di EVOH, e contemporaneo aumento dello *storage modulus* in accordo con le prove meccaniche statiche. Nel nanocomposito si osserva solo un leggero incremento della componente elastica del segnale registrato (non identificabile dalla figura visto la rappresentazione logaritmica del segnale).

6.2.6. Melt Flow Index (MFI) secondo norma ISO 1133-05

Per tutti i sistemi a base HDPE, si è valutato l'indice di fluidità con 2 differenti pesi in modo tale da calcolarne il rapporto definito FRR (flow rate ratio) o *shear sensitivity*. In questo modo, oltre a confrontare il valore di viscosità apparente in solo punto, si può avere un'indicazione del comportamento della stessa all'aumentare dello *shear*, caratteristica non di secondaria importanza per il *setting* dei parametri più idonei a trasformare il sistema polimerico attraverso lo stampaggio ad iniezione.

Tabella 6.8. Parametri di fluidità per i sistemi polimerici a base HDPE

| Parametro | HDPE | HDPE-EVOH 5% | HDPE-EVOH 10% | HDPE-EVOH-MA 5-5% | HDPE-OMMT(MA) 5-15% |
|----------------|-------|--------------|---------------|-------------------|---------------------|
| MFR (190/2,16) | 2.08 | 2.19 | 2.35 | 1.46 | 0.58 |
| MFR (190/10) | 17.60 | 19.90 | 22.82 | 17.12 | 9.41 |
| FRR | 8.46 | 9.07 | 11.72 | 9.70 | 16.18 |

Come si evince dalla Tabella 6.8, e dal relativo grafico, l'introduzione dell'EVOH fa diminuire la viscosità apparente ad entrambi gli *shear* che corrispondono ai pesi utilizzati nelle rispettive prove. Dall'altro canto l'introduzione del LLDPE maleicato fa aumentare la stessa, sia ai bassi che agli regimi di deformazione, ma tuttavia non comporta modificazioni sul comportamento pseudoplastico rispetto al vergine (il valore

di FRR rimane pressoché identico). Situazione di fluidità ancora più ridotta nel caso dell'aggiunta dell'OMMT dispersa nel *masterbatch* a base di LLDPE-g-MAH. Anche in questo caso, comunque, l'elevato indice di fluidità fa sì che si riescano a raggiungere valori equiparabili al HDPE tal quale sottoponendo il polimero a *shear* superiori.

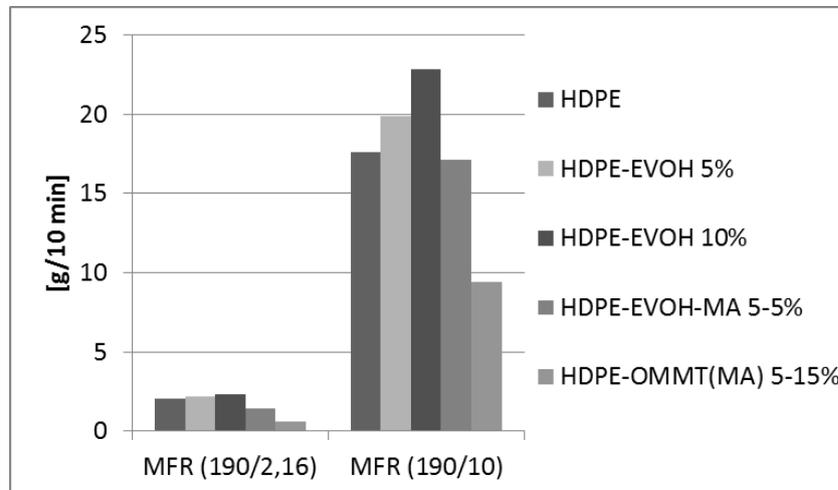


Figura 6.8. Istogramma comparativo del MFR a 190°C rispettivamente con 2,16 Kg e 10 Kg dei sistemi polimeri a base HDPE

In conclusione si può dire che, anche se l'aggiunta delle fasi secondarie modifica il valore di fluidità puntuale, il comportamento reologico del sistema si presta ad essere trasformato alla temperatura di processing prevista per il polimero vergine, intervenendo sulla velocità di deformazione per innalzarne la fluidità.

6.3. Blend a base PET

6.3.1. Misure di permeabilità e coefficienti di trasporto

Per questa classe di polimeri si sono effettuate delle prove a permeabilità ad anidride carbonica (CO₂) ad una temperatura costante di 23°C. Il contenuto di umidità relativo è stato assunto per la maggior parte dei casi pari al 50%, anche se si sono condotte una serie di prove dove il parametro è stato fissato rispettivamente a 20% e 80%.

Tabella 6.9. Campioni a base PET (Bottiglie e Film). Riepilogo dei coefficienti di trasporto (valor medio e scarto tipo) per la permeazione a CO₂ (23°C, 20-50-80% UR). In ogni campione statistico di dati raccolti, si riporta (in rosso) la variazione delle singole grandezze rispetto al test con il numero progressivo di misura inferiore (N°), condotto sullo stesso campione.

| Materiale | UR | # | N° | Adattamento del modello di regressione | | | Coefficienti retta | | Coeff. di diffusione (D) | | | Var. % | Coeff. di solubilità (S) | | | Var. % | Permeabilità (P) | | | Var. % |
|-------------------------------|----|---|----|--|----------------------|----------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-------|-----|--------|---------------------------|------|-------|--------|-----------------------------------|----|---|--------|
| | | | | N _{fin} /N _{in} | RMSE | R ² | β ₀ | β ₁ | Media | SE | Δ | | Media | SE | Δ | | Media | SE | Δ | |
| | | | | [%] | [cc/m ²] | [ad] | [cm ³ /m ²] | [cm ³ /m ² ·s] | [cm ² /s] | | | [%] | [cc/cm ³ ·bar] | | | [%] | [cc·mm/(m ² ·day·bar)] | | | [%] |
| PET (Bottle) | 23 | A | 1 | 37% | 3.8E-01 | 0.9975 | -34.7 | 3.2E-04 | 7.06E-10 | 1E-11 | 0% | 0.9539 | 8E-04 | 0% | 5.82 | 0.10 | 0% | | | |
| | 50 | A | 2 | 29% | 1.5E-01 | 0.9999 | -52.0 | 4.4E-04 | 6.45E-10 | 1E-11 | -9% | 1.4542 | 4E-04 | 52% | 8.10 | 0.14 | 39% | | | |
| | 50 | B | 1 | 36% | 2.3E-01 | 0.9990 | -35.3 | 3.3E-04 | 6.86E-10 | 9E-12 | - | 0.9952 | 5E-04 | - | 5.89 | 0.08 | - | | | |
| PET-EVOH 5% - TSE/50 (Bottle) | 50 | A | 1 | 3% | 1.4E-03 | 1.0000 | -11.0 | 1.3E-02 | 3.70E-10 | 7E-12 | 0% | 1.3755 | 2E-04 | 0% | 4.40 | 0.08 | 0% | | | |
| | 50 | A | 2 | 44% | 2.4E-01 | 0.9995 | -10.3 | 1.3E-02 | 4.29E-10 | 8E-12 | 16% | 1.0684 | 4E-04 | -22% | 3.96 | 0.07 | -10% | | | |
| + Cond (H2O) | 50 | B | 1 | 10% | 3.4E-02 | 0.9999 | -9.2 | 1.3E-02 | 3.31E-10 | 7E-12 | - | 1.5794 | 5E-04 | - | 4.52 | 0.10 | - | | | |
| PET-EVOH 5% - TSE/50 (Bottle) | 20 | A | 4 | 17% | 1.8E-02 | 1.0000 | -37.1 | 1.5E-04 | 2.49E-10 | 5E-12 | 0% | 1.1603 | 2E-04 | 0% | 2.50 | 0.05 | 0% | | | |
| | 20 | A | 5 | 27% | 6.1E-02 | 0.9999 | -19.1 | 1.4E-04 | 4.49E-10 | 8E-12 | 80% | 0.5811 | 2E-04 | -50% | 2.25 | 0.04 | -10% | | | |
| | 20 | B | 1 | 1% | 5.0E-03 | 0.9999 | -35.9 | 1.8E-04 | 3.26E-10 | 1E-11 | - | 1.0842 | 1E-03 | - | 3.05 | 0.09 | - | | | |
| PET-EVOH 5% - TSE/50 (Bottle) | 80 | A | 3 | 13% | 8.8E-03 | 1.0000 | -42.6 | 2.8E-04 | 4.11E-10 | 8E-12 | - | 1.3146 | 2E-04 | - | 4.67 | 0.09 | - | | | |
| | 80 | B | 1 | 5% | 1.2E-02 | 0.9999 | -40.8 | 2.3E-04 | 3.59E-10 | 6E-12 | - | 1.2269 | 5E-04 | - | 3.80 | 0.07 | - | | | |
| PET-EVOH 2.5% - OnB (Bottle) | 50 | A | 1 | 9% | 9.5E-03 | 1.0000 | -43.1 | 2.7E-04 | 4.19E-10 | 9E-12 | - | 1.2580 | 3E-04 | - | 4.56 | 0.10 | - | | | |
| PET-EVOH 5% - OnB (Bottle) | 50 | A | 2 | 39% | 2.4E-01 | 0.9991 | -31.6 | 1.6E-04 | 3.19E-10 | 6E-12 | - | 0.9743 | 4E-04 | - | 2.68 | 0.05 | - | | | |
| | 50 | B | 1 | 5% | 2.2E-03 | 1.0000 | -35.2 | 1.8E-04 | 3.31E-10 | 5E-12 | - | 1.0577 | 1E-04 | - | 3.03 | 0.04 | - | | | |
| PET (Film) | 50 | A | 1 | 69% | 5.3E-01 | 0.9998 | -36.7 | 1.4E-03 | 1.15E-09 | 1E-10 | - | 1.6166 | 2E-03 | - | 16.01 | 1.41 | - | | | |
| PET-EVOH 5% - TSE/50 (Film) | 50 | A | 1 | 67% | 5.6E-01 | 0.9997 | -31.2 | 1.4E-03 | 1.11E-09 | 1E-10 | - | 1.5233 | 2E-03 | - | 14.55 | 1.35 | - | | | |
| PET-EVOH 5% - TSE/100 (Film) | 50 | A | 1 | 76% | 4.5E-01 | 0.9999 | -28.8 | 1.7E-03 | 1.12E-09 | 1E-10 | - | 1.5879 | 3E-03 | - | 15.31 | 1.81 | - | | | |
| PET-EVOH 5% - TSE/150 (Film) | 50 | A | 1 | 68% | 5.9E-01 | 0.9996 | -30.1 | 1.4E-03 | 1.23E-09 | 1E-10 | - | 1.3954 | 2E-03 | - | 14.84 | 1.71 | - | | | |

I campioni di misura sono stati realizzati con entrambi i metodi, ricorrendo nel caso del “metodo B” (descritto nel §5.5.2) all’impianto aziendale di inietto-stiro-soffiaggio per la produzione delle bottiglie da dove si sono ricavati i film di misura. Per ogni tipologia di formulazione, sono stati testati da uno a due campioni, e per ogni campione si sono effettuate anche più prove in successione. Per ognuna delle prove è stato applicato il metodo time-lag come descritto nel Capitolo 2, ricavando i coefficienti di trasporto del sistema gas-polimero analizzato. Il valore medio e lo scarto tipo di ognuno di essi è riportato in Tabella 6.9, dove, in aggiunta, compaiono gli indici prestabiliti per una

valutazione dell'adattamento del modello di regressione lineare ad ogni singola misura di permeabilità effettuata. Come si può notare, anche in questo caso la retta di regressione si adatta bene ai risultati sperimentali, dato che il coefficiente di determinazione (R^2) è pressoché 1 e la grandezza RMSE, che determina l'errore medio che si commette nell'approssimazione lineare, è relativamente piccola e varia a seconda della quantità di punti considerata nella regressione. In analogia a quanto visto per l'HDPE, data l'enorme variabilità nei risultati a seguito della riesecuzione delle prove, si terranno in considerazione per le ulteriori analisi solo i test effettuati su ciascun film vergine.

E' bene comunque evidenziare il fatto che essendo il PET un polimero vetroso alla temperatura di test, il modello fisico del time-lag non si adatta bene a descrivere queste cinetiche di diffusione (*Non Fickian diffusion*). La controprova viene data dalle lunghe prove sperimentali che sono state necessarie per portare allo stato stazionario i film durante le analisi (da 100 a 160 ore). Nonostante questo, i punti che il modello numerico ha considerato per la convergenza sono stati in numero esiguo (da 3 a 10%), ad evidenziare la mancanza di una condizione di perfetta stazionarietà, come nel caso dei sistemi HDPE. Quantità di punti superiori sono stati considerati occasionalmente, dato che lo stop della fase di misura è stato manuale senza considerare una durata comune delle varie prove effettuate. In questi casi, e indipendentemente da ciò, nelle prove effettuate con i film ottenuti dal "metodo A" si sono riscontrati valori sensibilmente superiori del parametro RMSE. Per tali motivi, e rimandando alle considerazioni sulla variabilità dei parametri D ed S connesse al metodologia di misura utilizzata (di tipo differenziale), si considererà per la valutazione delle proprietà barriera la sola permeabilità (P) del sistema polimero-permeante.

Lasciando da parte queste approssimazioni, fonte di errore comune, si può dire invece che nel caso dei film ricavati da bottiglia ("metodo B") la propagazione dell'incertezza sulla misura della permeabilità è di molto inferiore. Si passa infatti da un errore del 2÷3% di questi casi, contro il 9÷12% se si analizzano film a base PET ottenuti in laboratorio (vedi Tabella 6.9, in fondo). La netta diminuzione dell'errore sperimentale è dovuta alla costanza dello spessore del film nelle bottiglie, che si traduce in errore % sulla media dello stesso al di sotto dell'1%.

Per quanto riguarda l'organizzazione delle prove, la formulazione dei campioni è rimasta pressoché invariata e pari al 5% di EVOH, mentre si sono valutati distintamente altri 3 parametri che influenzano le proprietà barriera dei blend tra i 2 polimeri. In ordine di stesura, si è valutata l'influenza di:

- la velocità di miscelazione nel *melt blending* dei polimeri nell'estrusore bivate;

- il metodo di miscelazione dell'additivo all'interno della matrice, ovvero per *compounding* o direttamente nell'impianto pilota;
- la quantità di umidità relativa presente nella misura della permeabilità, e l'eventuale degradabilità dell'additivo a seguito di un periodo di packaging simulato (4 mesi a contatto con acqua minerale).

6.3.1.1. Influenza dei parametri di compounding e correlazione con micrografie TEM

Una primo filone di sperimentazioni ha riguardato l'eventuale influenza, nel grado di dispersione dell'additivo EVOH, della velocità di miscelazione utilizzata nell'estrusore bivate corotante durante l'operazione di *blending*. I film analizzati sono stati ottenuti a partire dal *compound* attraverso il "metodo A". Come si può osservare dal valore della permeabilità dei film (vedi Tabella 6.10) non vi è influenza di questa variabile sulle *performance* a barriera della formulazione con il 5% di EVOH. L'eventuale lieve peggioramento riscontrato all'aumentare della velocità rientra nell'incertezza sperimentale della prova, in questo caso elevata (intorno al 10%), per la presenza di un film il cui spessore si presenta variabile.

Dalla tabelle si riscontra in ogni caso che il miglioramento dovuto all'additivo barriera è contenuto. Probabilmente tale effetto è causa del metodo di preparazione dei film che non consente di assicurare la completa assenza di difetti superficiali, peraltro non distinguibili ad occhio nudo, che alterano la misura.

Tabella 6.10. Riepilogo dei parametri di trasporto a CO₂ (23°C, 50% UR) dei sistemi PET-EVOH 5% a seconda della velocità di miscelazione (RPM) adottata in fase di melt blending.

| Materiale | RPM | D | | Var. [%] | S | | Var. [%] | P | | Var. [%] |
|------------|-----|----------------------|-------|-------------|---------------------------|-------|-------------|---------------------------------------|-----|-------------|
| | | [cm ² /s] | | | [cc/cm ³ ·bar] | | | [cc·mm/ (m ² ·day·bar)] | | |
| | | Media | SE | Media | SE | Media | SE | | | |
| PET (Film) | - | 1.15E-09 | 1E-10 | RIF. | 1.6166 | 2E-03 | RIF. | 16.0 | 1.4 | RIF. |
| EVOH 5% | 50 | 1.11E-09 | 1E-10 | -4% | 1.5233 | 2E-03 | -6% | 14.5 | 1.4 | -9% |
| EVOH 5% | 100 | 1.12E-09 | 1E-10 | -3% | 1.5879 | 3E-03 | -2% | 15.3 | 1.8 | -4% |
| EVOH 5% | 150 | 1.23E-09 | 1E-10 | 7% | 1.3954 | 2E-03 | -14% | 14.8 | 1.7 | -7% |

Una conferma dell'andamento riscontrato ci viene data dalle micrografie al TEM dove si osserva che effettivamente la dimensione media della particelle cresce all'aumentare della velocità di rotazione (come riportato in Tabella 6.11). A dire il vero dalle misure ricavate dal software di elaborazione digitale delle immagini (ImageJ), si verificherebbe

una leggera diminuzione del diametro equivalente a 100 RPM, ma il dato non viene supportato dalla misura di permeabilità che invece peggiora.

Tabella 6.11. Parametri morfologici della fase dispersa nei blend PET-EVOH 5% a varie condizioni di melt blending e in fasi diverse del processo produttivo.

| RPM | Prelievo | Dia. eq. [nm] | | Asp. Ratio | |
|-----|----------|---------------|------|------------|-----|
| | | Media | SD | Media | SD |
| 50 | provino | 92.4 | 20.3 | 3.4 | 0.4 |
| 100 | provino | 76.1 | 18.3 | 2.6 | 0.4 |
| 150 | provino | 130.9 | 12.1 | 3.1 | 0.6 |
| 150 | filo | 155.5 | 25.1 | 3.1 | 0.5 |

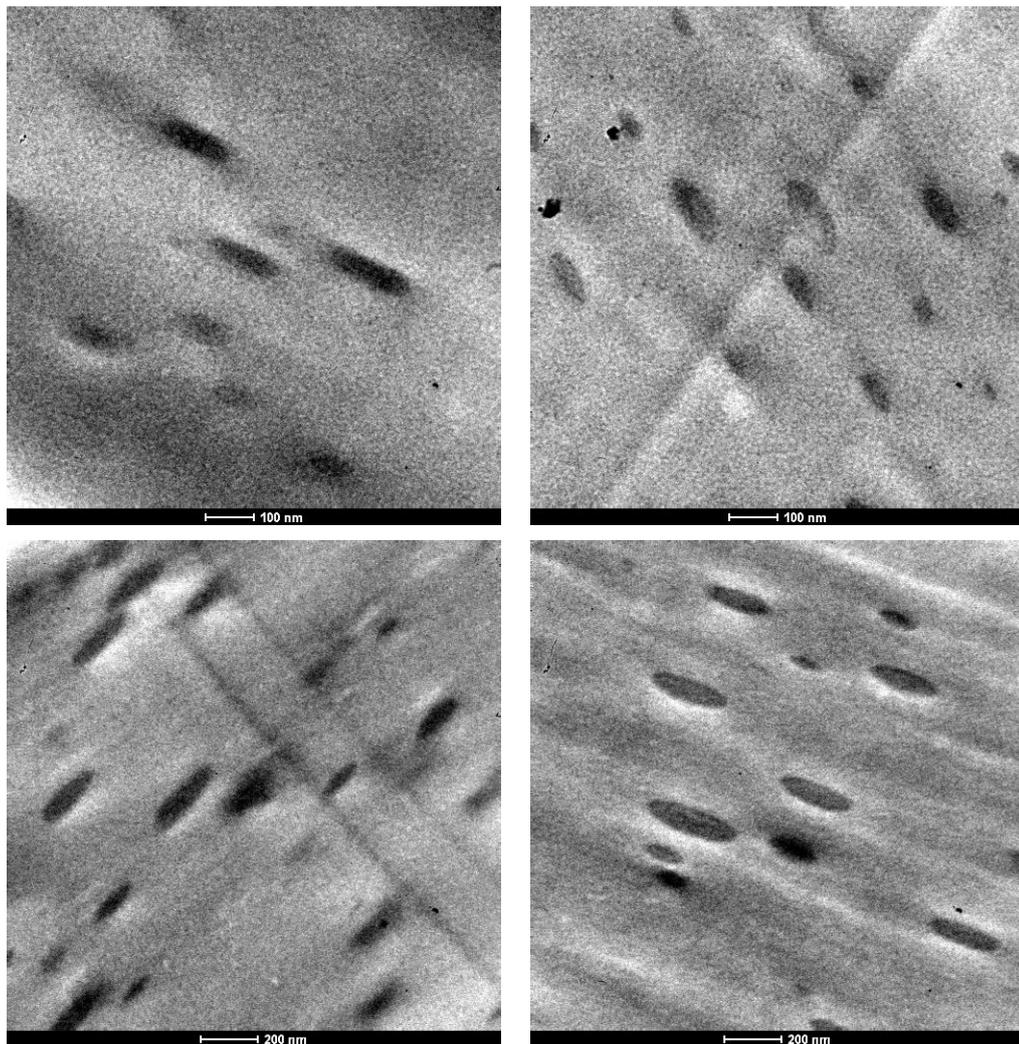


Figura 6.9. Rispettivamente da in alto a sinistra: micrografia al TEM su campione stampato per iniezione del blend PET-EVOH 5% miscelato a 50 RPM; a destra, campione ottenuto con lo stesso procedimento ma miscelato a 100 RPM; in basso a sinistra, analoghe condizioni ma fase di compounding effettuata a 150 RPM; in basso a destra, micrografia di una porzione di spaghetti, dello stesso blend, prelevato all'uscita dall'estrusore..

Teoricamente infatti al diminuire della dimensione media delle particelle disperse, si dovrebbe presentare alla specie che permea un percorso forzato all'interno della matrice PET con un maggior grado di tortuosità a cui corrisponderebbe una diminuzione della permeabilità del mezzo diffuso. Per verificare la presenza di eventuali fenomeni di coalescenza, visto che i campioni analizzati erano sempre stati prelevati da provini ottenuti per stampaggio ad iniezione, si sono effettuate delle ulteriori micrografie dallo stesso spaghetti in uscita dall'estrusore dopo l'operazione di compounding. In tutti i casi non è stata verificata l'ipotesi, come si può osservare dalla Figura 6.9.

6.3.1.2. Influenza del metodo di miscelazione e correlazione con micrografie TEM

I risultati migliori si sono ottenuti miscelando l'additivo ed il PET a bordo macchina ed introducendo il *dry blend* direttamente all'interno dell'impianto pilota di inietto-stirosoffiaggio. Le 2 fasi, con questo procedimento, si sono miscelate all'interno dell'unità plastificatrice della pressa ad iniezione da cui si è ottenuta la preforma, che successivamente ha subito lo *stretch blowing* per assumere l'aspetto della bottiglia. Nella Tabella 6.12 si riassume l'esito della sperimentazione sul processo condotta in azienda, dove si sono prodotte bottiglie di PET, rispettivamente al 2.5% e 5% di EVOH direttamente in linea, oltre a quelle derivate dal compound ottenuto dall'estrusore bivate presente in laboratorio.

Tabella 6.12. Coefficienti di trasporto a CO₂ (23°C, 50% UR) nei blend PET-EVOH a seconda dell'operazione di miscelazione delle 2 fasi, e della % in peso dell'additivo barriera.

| Materiale | Modalità mixing | D | | | S | | | P | | |
|-------------|-----------------|----------------------|-------|----------|---------------------------|-------|----------|-----------------------------------|------|----------|
| | | [cm ² /s] | | Var. [%] | [cc/cm ³ ·bar] | | Var. [%] | [cc·mm/(m ² ·day·bar)] | | Var. [%] |
| | | Media | SE | | Media | SE | Media | SE | | |
| PET (Bott.) | - | 6.86E-10 | 9E-12 | 0% | 0.9952 | 5E-04 | 0% | 5.89 | 0.08 | 0% |
| EVOH 2.5% | On Board | 4.19E-10 | 9E-12 | -39% | 1.2580 | 3E-04 | 26% | 4.56 | 0.10 | -23% |
| EVOH 5% | On Board | 3.31E-10 | 5E-12 | -52% | 1.0577 | 1E-04 | 6% | 3.03 | 0.04 | -49% |
| EVOH 5% | TSE | 3.70E-10 | 7E-12 | -46% | 1.3755 | 2E-04 | 38% | 4.40 | 0.08 | -25% |

I risultati mostrano che nelle condizioni testate il blend al 2.5% produce lo stesso risultato di quello al 5% ottenuto da compounding in laboratorio, e con lo stesso quantitativo si produce un beneficio doppio, arrivando a valori di permeabilità dimezzati rispetto alla bottiglia di PET tal quale.

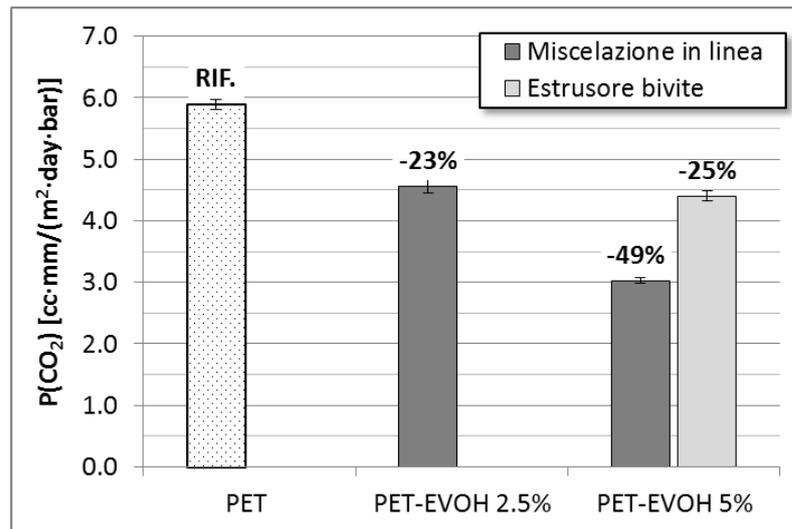


Figura 6.10. Istogramma riepilogativo dei dati riportati in Tabella 6.12

La spiegazione di questa enorme differenza sta nel processo di degradazione dell'EVOH. Come appreso dalla letteratura, infatti, il gruppo idrossilico presente nel copolimero del vinil alcool condensa in H₂O già a temperature prossime ai 300°C. Tali temperature corrispondono a quelle tipiche in cui avviene il *processing* del PET (nel nostro caso 280°C). In una tale situazione quindi, la lavorazione del PET comporta inevitabilmente la degradazione dell'additivo ivi contenuto. Purtroppo a questa nota negativa, che influenzerebbe solamente l'EVOH, va ad aggiungersi il fatto che la presenza di H₂O all'interno della stessa matrice PET porta all'idrolisi dello stesso polimero. E' proprio la dipendenza reciproca del meccanismo di degradazione del PET da quello dell'EVOH, che compensa il miglioramento a barriera dovuto all'additivo con il peggioramento delle caratteristiche della stessa matrice per la comparsa di fenomeni degradativi che ne riducono il PM medio. Alla base di questa spiegazione dunque, è logico attendersi che l'aggiunta dell'additivo in linea, elimina la fase di degrado termico della matrice a seguito della prima operazione di compounding e quindi conduce ai miglioramenti della barriera dell'intero sistema PET-EVOH.

Una parziale conferma del meccanismo preposto ci viene dato dall'analisi TEM di porzioni di bottiglia ricavate da campioni ottenuti rispettivamente da entrambi i metodi di miscelazione testati. Dall'analisi della Figura 6.11 si sono ricavati i parametri morfologici della fase dispersa per entrambi i metodi, che sono stati raccolti nella Tabella 6.12. Come si può osservare, nel caso dell'aggiunta dell'additivo a bordo macchina ("On Board") non si assiste ad un miglioramento dei parametri morfologici della fase dispersa tali da far supporre che siano questi a produrre la riduzione di permeabilità registrata. Anzi, dalle misure eseguite con il software di elaborazione delle immagini, si constata che sarebbe eventualmente il blend compoundato all'estrusore ad assicurare le particelle con maggior *aspect ratio* che garantirebbero i percorsi con

maggiore tortuosità e quindi la minore permeabilità teorica. E' quindi evidente che la spiegazione proposta per il miglioramento di proprietà sancito dalla miscelazione in linea, sia verosimilmente accettabile.

Tabella 6.13. Parametri morfologici della fase dispersa nei blend PET-EVOH a seconda dell'operazione di miscelazione delle 2 fasi, e della % in peso dell'additivo barriera.

| EVOH % | Modalità mixing | Dia. eq. [nm] | | Asp. Ratio | |
|-----------|--------------------|---------------|-------|------------|-----|
| | | Media | SD | Media | SD |
| 2.5 | On Board | 839.6 | 199.1 | 12.4 | 6.4 |
| 5.0 | On Board | 582.4 | 139.2 | 12.5 | 7.9 |
| 5.0 | TSE | 589.8 | 169.8 | 22.9 | 9.2 |

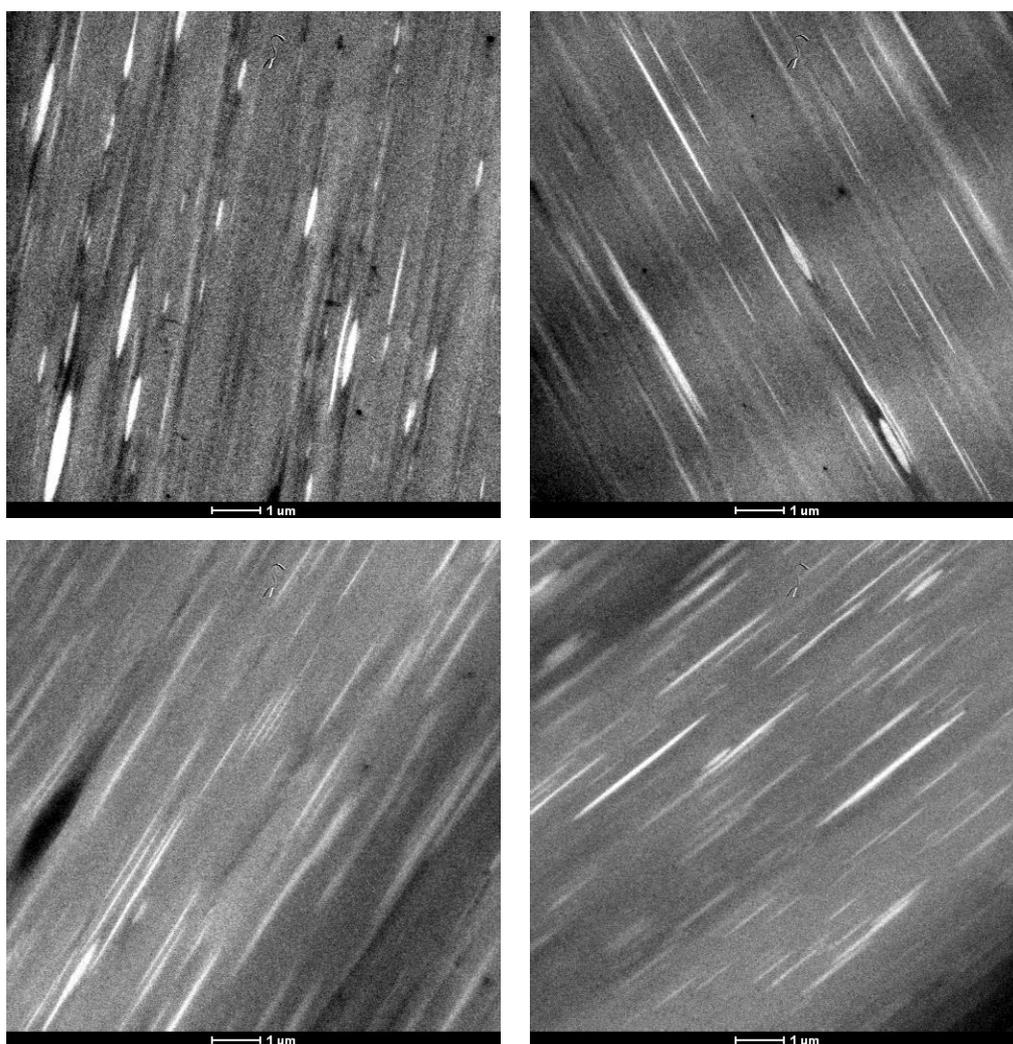


Figura 6.11. Rispettivamente: in alto, micrografie TEM del blend PET-EVOH 2.5% miscelato direttamente nell'impianto di produzione delle bottiglie; in basso a sinistra, la formulazione con il 5% di EVOH ottenuta allo stesso modo ("On Board") e a destra, invece, nell'estrusore bivate (Twin Screw Extruder).

Aspetto comune a tutte le strutture analizzate sta nell'orientamento della fase dispersa nella direzione di stiro per effetto degli *shear* che si trasmettono all'interfaccia polimero-additivo. Nel caso del blend compoundato all'estrusore si può calcolare che l'allungamento in tale direzione vari da 7 a 10 volte il valore assunto dall'asse maggiore della particella, approssimativamente ellittica, prima della deformazione.

6.3.1.3. Influenza dell'umidità relativa e del periodo di condizionamento in H₂O

A conferma dell'eventuale applicazione dei blend analizzati nel campo del confezionamento di bibite gassate, si è voluto investigare l'effetto della presenza della specie H₂O sulla durabilità e sulla permeabilità del prodotto ottenuto dal blend con l'EVOH, di cui è nota la tendenza ad assorbire acqua e la conseguente decadenza delle performance a barriera.

Tabella 6.14. Coefficienti di trasporto a CO₂ (23°C) nei blend PET-EVOH 5% (Bottiglie), a seconda dell'umidità relativa (UR%) impostata nella prova e dopo un periodo di condizionamento in H₂O.

| Materiale | UR [%] | D | | Var. [%] | S | | Var. [%] | P | | Var. [%] |
|--------------------------|-----------|----------------------|-------|-------------|---------------------------|-------|-------------|---------------------------------------|------|-------------|
| | | [cm ² /s] | | | [cc/cm ³ ·bar] | | | [cc·mm/ (m ² ·day·bar)] | | |
| | | Media | SE | | Media | SE | | Media | SE | |
| PET (Bott.) | 50% | 6.86E-10 | 9E-12 | RIF. | 0.9952 | 5E-04 | RIF. | 5.89 | 0.08 | RIF. |
| EVOH 5% | 20% | 3.26E-10 | 1E-11 | -52% | 1.0842 | 1E-03 | 9% | 3.05 | 0.09 | -48% |
| EVOH 5% | 50% | 3.70E-10 | 7E-12 | -46% | 1.3755 | 2E-04 | 38% | 4.40 | 0.08 | -25% |
| EVOH 5% | 50% | 3.31E-10 | 7E-12 | -52% | 1.5794 | 5E-04 | 59% | 4.52 | 0.10 | -23% |
| Cond. (H ₂ O) | | | | | | | | | | |
| EVOH 5% | 80% | 4.11E-10 | 8E-12 | -40% | 1.3146 | 2E-04 | 32% | 4.67 | 0.09 | -21% |

Gli esperimenti che si sono condotti sono stati rispettivamente quelli di testare porzioni di bottiglie ottenute dal processo di *stretch blow molding* a differenti livelli di umidità, rispettivamente al 20%, 50% e 80% di umidità relativa. Da questi esperimenti si ricalca il trend evidenziato nel caso dell'EVOH tal quale, a cui corrisponde un peggioramento delle proprietà a barriera all'innalzamento del quantitativo di umidità presente. Questo comportamento è correlato alla struttura chimica del copolimero, dove appunto la presenza del gruppo idrossilico, solvata l'eventuale H₂O disciolta all'interno delle macromolecole abbassandone le *performance* a barriera. Sotto queste premesse, si è voluto investigare se l'eventuale presenza di acqua stoccata per un periodo di 4 mesi all'interno di bottiglie PET-EVOH, potesse in un qualche modo pregiudicare la durabilità dell'additivo.

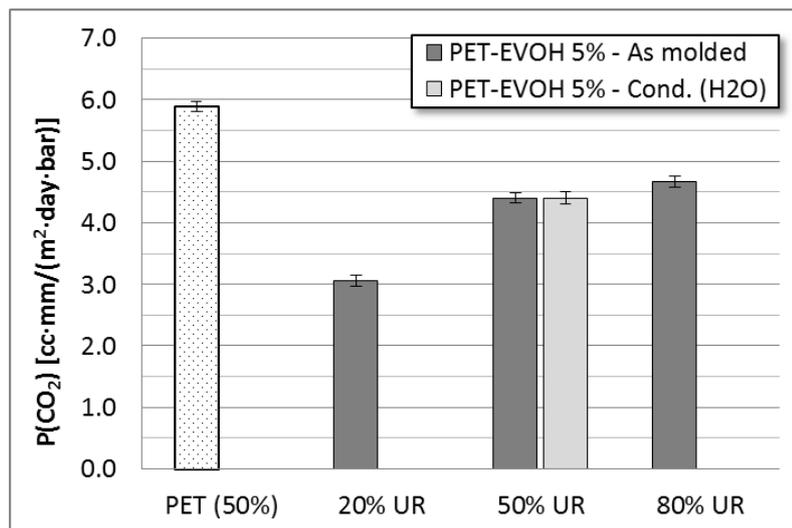


Figura 6.12. Istogramma riepilogativo dei dati riportati in Tabella 6.14

Per tale motivo, si è eseguita una prova che prevedesse l'utilizzo di un film estratto da uno di queste, sottoponendolo a permeabilità a CO₂ con umidità relativa del 50%. I risultati (vedi Figura 6.12) non hanno evidenziato nessun peggioramento rispetto alla medesima senza periodo di condizionamento, scongiurando la possibilità che la stessa acqua condensata potesse ridurre le *performance* a barriera dell'additivo “sigillato” all'interno della matrice PET.

6.3.2. Prove meccaniche a trazione

Le prove meccaniche sono state ricavate sia sui campioni, analogamente a quanto già fatto per l'altra matrice, ma anche su film ricavati dalle stesse bottiglie. Il motivo è stato quello di ricercare eventuali correlazioni tra i parametri di test e le metodologie di processing, che potessero confermare, o meno, i meccanismi di degradazione presupposti per la spiegazione dei risultati visti in permeabilità.

6.3.2.1. Influenza dei parametri di compounding sulla resistenza meccanica dei provini ottenuti per stampaggio ad iniezione

Dai provini derivati dal processo di iniezione si è effettuata la caratterizzazione meccanica (secondo norma ISO 527-1), da cui si sono ricavati i valori di modulo elastico e i parametri principali della curva sforzo-deformazione, entrambi riportati in Tabella 6.15. Le prove al dinamometro sono state eseguite secondo i parametri di test riportati nella Tabella 6.15. La determinazione del modulo elastico (E) è stata effettuata prima della prova a trazione sottoponendo gli stessi provini ad una deformazione limitata al campo elastico e valutando la deformazione subita con l'ausilio dell'estensimetro. Il valore del modulo riportato in Tabella 6.16 si riferisce alla

pendenza della corda nell'intervallo di deformazione pari allo 0.2% dopo il primo punto utile del grafico sforzo-deformazione.

Tabella 6.15. Parametri di prova assunti nell'esecuzione delle prove meccaniche, rispettivamente per la misura del modulo e della curva a trazione.

| Parametro di test | Modulo Elastico | Curva a Trazione |
|-----------------------------------|--------------------|---------------------|
| precarico | 0.5 MPa | 50 N |
| velocità di applicazione [mm/min] | 5 | 50 |
| velocità di prova [mm/min] | 1 | 50 |
| lunghezza iniziale [mm] | 50 | 50 |
| estensimetro | SI | NO |

Tabella 6.16. Riepilogo delle caratteristiche meccaniche rilevate dalla prova a trazione nei provini realizzati in PET-EVOH 5% con differenti velocità di miscelazione.

| Materiale | RPM | Modulo | | P.to di Snervamento | | | | P.to di Rottura | | | | Classificazione secondo ISO 527-1 |
|-----------|-----|------------|-----|---------------------|-----|---------------------|-----|---------------------|-----|------------------------|------|---|
| | | E [MPa] | SE | σ_y [MPa] | SE | ϵ_y [%] | SE | σ_b [MPa] | SE | ϵ_{tb} [%] | SE | |
| PET | - | 2626 | 107 | 61.8 | 0.2 | 6.8 | 0.0 | 26.8 | 2.5 | 73.6 | 51.4 | tipo C |
| EVOH 5% | 50 | 2159 | 85 | 59.4 | 0.4 | 6.7 | 0.1 | 36.0 | 1.3 | 211.2 | 48.9 | tipo B |
| EVOH 5% | 100 | 2212 | 77 | 59.4 | 0.1 | 6.7 | 0.0 | 37.1 | 0.7 | 332.4 | 3.1 | tipo B |
| EVOH 5% | 150 | 1968 | 61 | 59.7 | 0.2 | 6.8 | 0.1 | 23.4 | 2.7 | 152.5 | 62.9 | tipo B |

I valori dei moduli rivelano un abbassamento della rigidità del materiale nel caso della miscelazione condotta a 150 RPM. Inoltre nel medesimo caso si assiste ad un peggioramento marcato del punto a rottura del materiale. Entrambi i parametri sono indici di una miscelazione non omogenea e quindi da evitare. Sulle altre due modalità di *mixing*, quello a 100 RPM ammette i valori di deformazione a rottura meno dispersi. Ciò probabilmente è indice di una distribuzione migliore dell'additivo e probabilmente (in accordo a quanto visto al TEM) di una fase dispersa di dimensioni più piccole.

6.3.2.2. Influenza del metodo di miscelazione sulla resistenza meccanica dei contenitori

Come anticipato, si sono condotte una serie di prove a trazione su porzioni di film ottenute da entrambe le tipologie di bottiglie derivate dalle differenti modalità di miscelazione dell'additivo EVOH. Lo scopo era quello di trovare eventuali correlazioni tra le caratteristiche meccaniche e i processi di degradazione che presumibilmente si verificano all'interno della matrice PET. I risultati di tale caratterizzazione sono riportati in Tabella 6.17. Come si può osservare anche in questo caso l'influenza dello stiro è notevole sulle proprietà meccaniche rilevate lungo la direzione dello stesso.

Come indice di miglioramento minimo si passa ad un valore doppio rispetto al carico di snervamento rilevato nel caso dei provini ottenuti per iniezione. A parte l'effetto dello stiro, l'unica cosa che si rileva è il leggero peggioramento della resistenza meccanica a seguito dell'introduzione della fase dispersa rispetto al polimero vergine. I dati non riescono a tener conto dell'eventuale indebolimento della matrice causa fenomeni di idrolisi ad alta temperatura dovuti alla presenza dell'acqua condensata dall'EVOH.

Tabella 6.17. Valori massimi delle proprietà meccaniche rilevate su film estratti da bottiglie PET-EVOH, a seconda dell'operazione di miscelazione delle 2 fasi, e della % in peso dell'additivo barriera.

| Materiale | Modalità mixing | Soll. max [MPa] | | Def. max [ε%] | |
|-----------|-----------------|-----------------|----|---------------|----|
| | | Media | SD | Media | SD |
| PET | - | 150 | 2 | 57 | 2 |
| EVOH 2.5% | On Board | 139 | 7 | 41 | 5 |
| EVOH 5% | On Board | 147 | 10 | 45 | 2 |
| EVOH 5% | TSE | 140 | 7 | 42 | 3 |

6.3.2.3. Influenza del periodo di condizionamento in H₂O sulla resistenza meccanica dei contenitori

Anche nel caso delle bottiglie condizionate in acqua per un periodo di 4 mesi, si è voluto valutare l'eventuale indebolimento strutturale del blend, per presumibili fenomeni di degradabilità dell'EVOH a seguito del prolungato contatto con la fase acquosa. I test condotti sono riassunti in Tabella 6.18. In questo caso si denota un leggero indebolimento meccanico del blend, sia in allungamento che a carico, di un valore intorno al 10%.

Tabella 6.18. Valori massimi delle proprietà meccaniche rilevate su film estratti da bottiglie PET-EVOH 5% prima e dopo un periodo di condizionamento in H₂O.

| Materiale | Cond. in H ₂ O (4 mesi) | Soll. max [MPa] | | Def. max [ε%] | |
|-------------|------------------------------------|-----------------|----|---------------|----|
| | | Media | SD | Media | SD |
| PET | no | 150 | 2 | 57 | 2 |
| | si | 152 | 3 | 53 | 1 |
| PET-EVOH 5% | no | 140 | 7 | 42 | 3 |
| | si | 125 | 3 | 38 | 3 |

6.3.3. *Pressione a scoppio dei contenitori (burst resistance)*

A fianco alla caratterizzazione al dinamometro delle bottiglie stampate si è condotta una prova industriale di *burst resistance*, tipico test di qualità nel settore del *beverage packaging* per valutare l'idoneità di una contenitore a resistere alla pressioni derivate

dal volume di gas disciolto all'interno della bevanda confezionata. I risultati sono riportati in Tabella 6.19. Per tutte le prove il valore minimo di resistenza è il doppio della pressione derivata dal gas disciolto nella bevanda. Nel caso delle *carbonated soft drinks (end use del blend testato)* la soglia è rappresentata dal valore di 7÷8 bar. Come si può osservare dalla Figura 6.13 la resistenza a scoppio è simile a quella del PET vergine solo nel caso della miscelazione in linea, mentre lo stesso valore decade della metà se l'additivo è stato precedente disperso all'estrusore.

Tabella 6.19. Pressione a scoppio (burst resistance) dei contenitori in PET-EVOH, a seconda dell'operazione di miscelazione delle 2 fasi, e della % in peso dell'additivo barriera.

| Materiale | Modalità mixing | Burst resistance [bar] | | Massa base bott. [g] |
|---------------|-----------------|------------------------|------|----------------------|
| | | Media | SD | |
| PET | - | 8.00 | 0.1 | 2.6 |
| PET-EVOH 2.5% | On Board | 7.00 | 0.25 | 2.6 |
| PET-EVOH 5% | On Board | 7.00 | 0.25 | 2.6 |
| PET-EVOH 2.5% | TSE | 3.50 | 0.5 | 3.0 |
| PET-EVOH 5% | TSE | 3.50 | 0.5 | 3.0 |

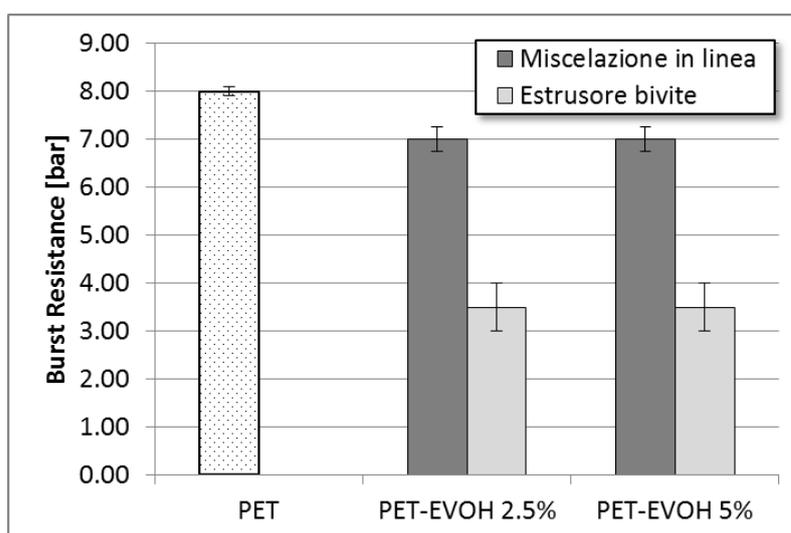


Figura 6.13. Istogramma riepilogativo dei dati riportati in Tabella 6.19

Dato che in tutti i test effettuati, la discontinuità da cui partiva la cricca è attribuibile al punto di iniezione della preforma, e come visto nel § 6.3.2.2 la resistenza meccanica dei film risente poco dell'eventuale degradazione subita dalla matrice, si può ritenere la pressione a scoppio come proporzionale all'indice di tenacità a frattura del materiale polimerico (K_{IC}). Tale proprietà rappresenta dunque l'indice che tiene conto della riduzione delle performance della matrice PET a seguito dei fenomeni di idrolisi che riducono il PM medio del polimero.

6.3.4. Analisi termica (DSC) e termo-meccanica (DMA)

Su porzioni di materiale prelevato dopo l'operazione di stampaggio ad iniezione si sono eseguite per tutti i sistemi le analisi DSC. Come si vede dalla Figura 6.14 esso hanno dimostrato la presenza nel caso del PET tal quale di una differenza tra le entalpie di cristallizzazione e fusione. Quella di fusione è inferiore in quanto comprende anche dei fenomeni esotermici (perfezionamenti cristallini) che ne diminuiscono il valore totale. L'aggiunta dell'EVOH, indipendentemente dalla velocità di mixing, non modifica l'entalpia di fusione (che rimane praticamente invariata) ma determina un fenomeno di polimorfismo, ovvero il picco di fusione si separa in due picchi adiacenti legati alla presenza di due diverse tipologie di cristalli. In particolare l'EVOH sembra promuovere la formazione di cristalli meno stabili (che fondono a temperature più basse).

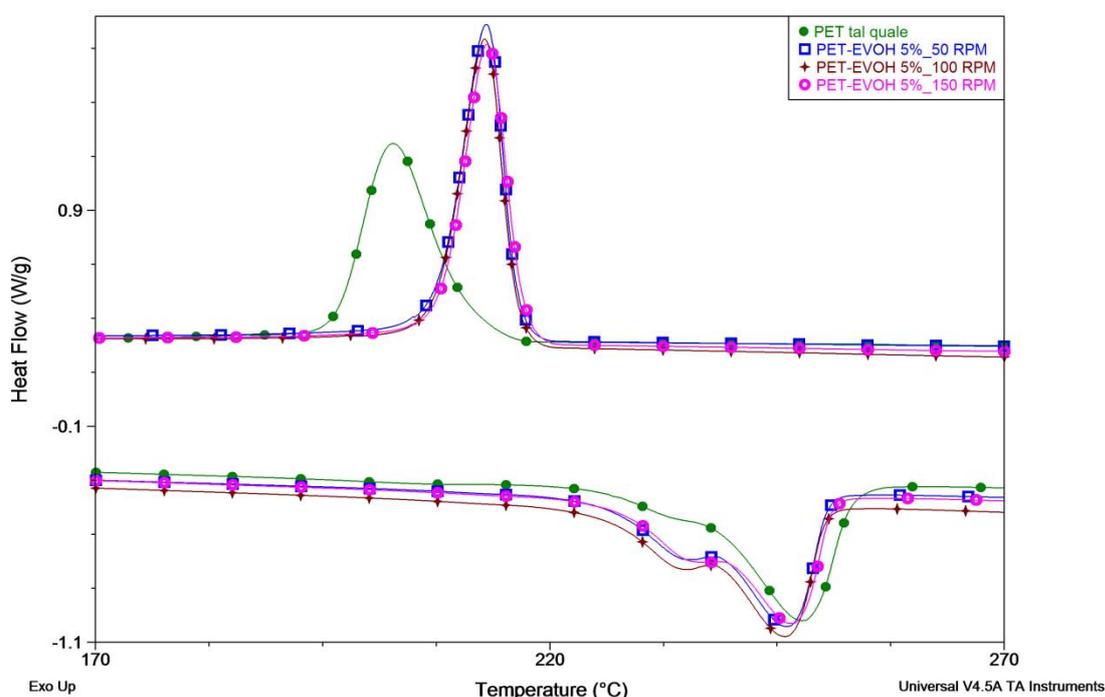


Figura 6.14. Analisi DSC del PET puro e dei blend contenenti EVOH al 5% miscelati a differenti velocità nell'estrusore bivite. Fase di secondo riscaldamento e di raffreddamento nell'intervallo di temperatura 170÷270°C.

In aggiunta ai campioni da analizzare al DSC, dalla fase di stampaggio si sono ottenuti i provini per la caratterizzazione al DMA. La prova nella fattispecie è stata condotta in configurazione *single cantilever*, applicando sul campione una forzante di 1Hz in rampa di temperatura (3°C/min) nell'intervallo -110÷100°C. I risultati sono riportati in Figura 6.15. Come si denota dal picco accentuato del $\tan\delta$ a circa 72°C e dalla consistente variazione a "scalino" dello *storage modulus* oltrepassato tale valore (che rappresenta la Tg del polimero) il campione di analisi è quasi del tutto privo di fase cristallina. Data la

quasi completa sovrapposizione delle curve, l'introduzione dell'additivo non comporta modificazioni né del modulo né del fattore di smorzamento.

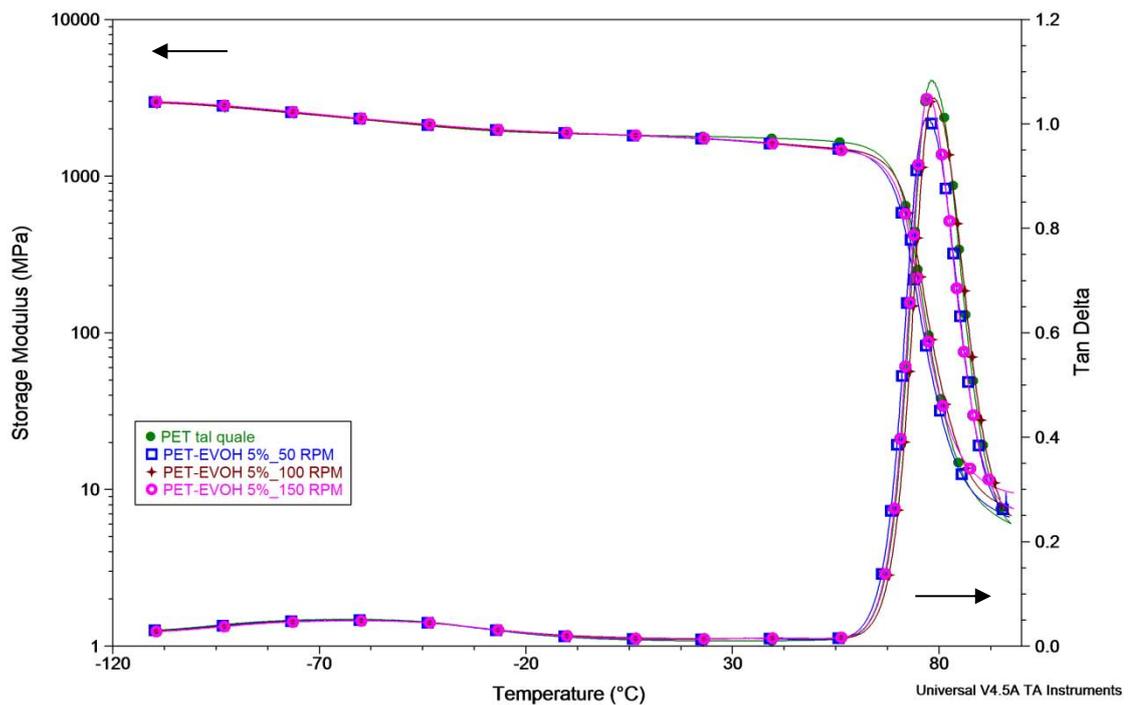


Figura 6.15. Analisi DMA del PET puro e dei blend contenenti EVOH al 5% miscelati a differenti velocità nell'estrusore bivate. Si indicano rispettivamente a sinistra lo storage modulus (in scala logaritmica) e a destra il coefficiente di smorzamento ($\tan\delta$).

Conclusioni

Alla luce del lavoro fatto e dei risultati ottenuti, si possono suddividere le conclusioni, sia dal punto di vista di un'analisi critica della metodologia sperimentale utilizzata per misurare le proprietà barriera, che ovviamente, sull'interpretazione dei dati raccolti dai polimeri investigati nel contesto delle altre prove di caratterizzazione effettuate.

In generale, sulle modalità di misura adottate per la valutazione della permeabilità e degli altri coefficienti di trasporto si è potuto osservare che innanzitutto non si possono effettuare prove di permeabilità in serie sullo stesso campione come statistica di riproducibilità. Dai dati raccolti, infatti, è ragionevole supporre che prove successive alla prima partano da una situazione iniziale con concentrazione del gas permeante non nulla, alterando quindi la misura stessa. Per tale motivo si devono considerare ai fini della riproducibilità della misura solo la prova effettuata su ciascun film vergine.

Il metodo *time-lag* è applicabile teoricamente solo a polimeri che presentano *Fickian diffusion* (diffusività indipendente dalla concentrazione e solubilità del gas isoterma lineare) e che quindi siano allo stato gommoso alla temperatura in cui viene misurata la permeabilità. Anche nel caso che i polimeri rientrino nella categoria indicata, si deve garantire la completa assenza di tracce del gas di prova (O_2 , CO_2) già presente nei campioni di analisi per contaminazione atmosferica. Per tale motivo, bisognerebbe disporre di un ulteriore metodo di condizionamento dei film prima della fase di misura vera e propria, che dal canto suo è già preceduta da un ciclo di pulizia all'interno della stessa camera di prova. Inoltre per affinare l'analisi dei coefficienti di trasporto nel caso di fenomenologie di diffusione più complesse (*Non-Fickian diffusion*) sarebbe opportuno sviluppare metodi analitici che considerino l'intera curva di permeazione (transitorio e stato stazionario) e la interpolino con funzioni non lineari, in analogia al lavoro pubblicato di Scheichl R. *et al.* (2005).

In mancanza di questi strumenti conviene riferirsi alla determinazione della sola permeabilità come indice di *performance* delle proprietà barriera evidenziate in un particolare *setting* sperimentale (materiale più *processing*). Come visto, essa è calcolata a partire dalla pendenza della retta che approssima il tratto stazionario della curva $Q(t)$, e che coincide con il valore rilevato dallo stesso strumento quando si raggiunge il *plateau* nel grafico *gas TR*. In ogni caso, per ridurre l'errore sperimentale che si commette nella valutazione della proprietà (dipendente a sua volta dallo spessore della membrana permeata), occorrerebbe adottare un processo di produzione dei film in laboratorio che consentisse di ottenere dei campioni con minore irregolarità dello spessore. Alternativamente, si potrebbe considerare un metodo di misura che permetta

un stima più accurata dello spessore medio, anziché utilizzare il micrometro per una scansione meccanica punto per punto. A tal proposito si rimanda alla norma ISO 4591 (ASTM D4321) in cui si riporta un metodo indiretto per la determinazione dello spessore .

Detto ciò, si riportano gli aspetti generali riscontrati a seguito della modifica delle matrici oggetto dello studio con gli additivi barriera preposti all'innalzamento della proprietà medesima. Per quanto riguarda l'HDPE le strade percorse hanno comportato il *melt blending* della matrice con l'EVOH o la dispersione all'interno della stessa di un *organoclay* a base di montmorillonite compoundato con LLDPE-g-MAH in un *masterbatch* pronto all'uso. L'ottenimento dei rispettivi sistemi (*blends* e nanocomposito) è stato sottoposto alla permeazione sia di O₂ che di CO₂. I dati mostrano una leggera selettività delle membrane nel confronto del gas di analisi. Infatti, mentre nel caso dell'ossigeno il miglioramento in tutti i sistemi è minimo del 10%, e massimo del 20% nel caso della presenza del maggior quantitativo di additivo barriera; se sottoposti alla CO₂, si manifesta un calo delle performance in generale e addirittura un peggioramento in entrambi sistemi in cui è stato aggiunto l'LLDPE-g-MAH come agente compatibilizzante, rispettivamente per l'EVOH (al 5% in peso) e della nanocarica organo modificata (al 15% in peso).

Le analisi micrografiche (ottico, TEM, SEM) hanno mostrato che nel caso dei *blend* la fase dispersa da morfologia sferica con diametro all'incirca di 1.5 µm, e che l'aggiunta del polietilene maleicato sostanzialmente non produce effetti, anzi, comporta un leggera coalescenza dell'EVOH. Per il nanocomposito l'analisi incrociata di micrografie al TEM, pattern XRD e prove meccaniche convergono sull'ipotesi che la carica inorganica sia effettivamente ben distribuita all'interno del materiale e con un certo grado di esfoliazione-intercalazione, comunque da migliorare. Dall'analisi DSC si è visto un calo della cristallinità in tutti i sistemi e in misura maggiore in quelli in cui è stato aggiunto il compatibilizzante. Sovrapponendo i risultati della caratterizzazione ottica, termica e meccanica con le misure di permeabilità rilevata si può dunque affermare che gli additivi (EVOH, OMMT) promuovono un certo miglioramento delle proprietà barriera dell'HDPE. E' da considerare come contributo indipendente l'effetto dell'LLDPE-g-MAH, che sciogliendosi all'interno della matrice determina una soluzione polimerica la cui struttura amorfa interagisce un modo differente a seconda del gas permeante. Probabilmente tale effetto è da giudicare in relazione al diametro cinetico delle specie diffuse (CO₂ < O₂) con il volume libero della fase amorfa che consegue all'aggiunta del compatibilizzante.

Lo studio condotto sul PET ha evidenziato l'influenza delle variabili di *processing* e operative sulla medesima formulazione, PET-EVOH al 5%, che un lavoro prima di questo aveva già individuato come miglior candidato per l'aumento delle proprietà a

barriera della matrice. In questo caso, a differenza del precedente, si è avuto l'opportunità di valutare il sistema polimerico dopo l'operazione tecnologica di inietto-stiro-soffiaggio che rappresenta l'ultimo *step* di trasformazione dei blend a destinazione *beverage packaging*.

L'operazione, come si è visto, influisce in maniera determinante, sia sulle *performance* a barriera del materiale, che su eventuali meccanismi di degradazione termica che avvengono alle alte temperature. Dalle misure di permeabilità condotte, unite a test meccanici e analisi al TEM, risulta infatti che a seguito del *reprocessing* del materiale si enfatizza l'idrolisi termica del PET, dovuta alla contemporanea degradazione dell'EVOH che porta alla condensazione di H₂O, a sua volta diffusa all'interno della matrice. Per tali motivi si è visto che, seppur il *compounding* all'estrusore bivate comporti un *mixing* dispersivo del polimero barriera migliore, conviene evitare la doppia lavorazione del *blend*, addizionando l'additivo direttamente all'impianto di produzione. Così facendo si ottengono le migliori proprietà a barriera del sistema polimerico, che risultano raddoppiate rispetto a quelle della matrice tal quale, ed inoltre si migliora l'economia del processo evitando lo *step* precedente di lavorazione.

Di questi *blend* si è valutata, inoltre, l'influenza della presenza di acqua condensata e in fase gas sull'eventuale degradabilità dell'EVOH a seguito dell'interazione con la specie chimica. Dai test effettuati si è visto un calo delle proprietà barriera di pari passo all'aumento del livello di umidità relativo, ma si è pur riscontrato che il contatto prolungato dello stesso con la fase condensata non altera minimamente la permeabilità del sistema. Ciò a tutto vantaggio dell'*end use* a cui è destinata tale formulazione, confermando la possibilità di essere una soluzione collaudata e pronta all'impiego.

Appendice

In questa sezione si vogliono trattare alcuni aspetti che non sono stati inseriti nella parte principale dell'elaborato, ma che sono necessari ai fini della completezza espositiva degli argomenti trattati nel Capitolo 2.

A.1. Regressione lineare semplice

A.1.1. Teoria della regressione

La situazione di partenza è rappresentata da uno o più set di popolazioni di n dati, in cui si identifica:

- una variabile indipendente: x_i (da 1 ad n);
- una variabile dipendente y , eventualmente rilevata j volte;

e in cui si vuole valutare, con un certo grado di approssimazione, la relazione matematica che intercorre tra la variabile indipendente e quella dipendente:

$$x_i \mapsto y_{i,j}$$

I residui del modello di regressione sono definiti come:

$$e_i = y_i - \hat{y}_i$$

E rappresenta l'errore che si commette nel considerare al posto del valore osservato (y_i) il corrispondente valore stimato (\hat{y}_i). La procedura generale con la quale si applica un modello di regressione ai dati raccolti ($x_i, y_{i,j}$) prevede:

- l'identificazione del modello matematico con cui si vuole interpolare i dati;
- l'ottimizzazione dei parametri del modello (*best-fit*) attraverso la minimizzazione di una funzione di merito;
- la verifica dell'autoconsistenza statistica del *best-fit* (o analisi della bontà dell'adattamento) che porta alla valutazione della degli errori che si commettono nella stima dei parametri di *best-fit* e all'analisi dei residui

A.1.2. Ipotesi preliminari per l'analisi di regressione

Le assunzioni classiche per l'analisi di regressione sono le seguenti:

- il campione deve essere rappresentativo della popolazione verso la quale si vuol fare inferenza;
- le variabili indipendenti sono prive di errori (deterministiche), quindi si consideri la varianza dei dati $x(i)$ come trascurabile.

Adottare un modello di regressione richiede inoltre alcune assunzioni sull'errore che si commette approssimando i punti sperimentali con l'andamento della funzione matematica considerata:

- L'errore è assunto essere una variabile casuale con media condizionata alle variabili esplicative pari a zero;
- Gli errori sono incorrelati, cioè la matrice di varianza/covarianza degli errori è diagonale e ogni elemento non nullo è la varianza dell'errore stesso.

La varianza dell'errore determina la funzione di merito scelta per l'adattamento del modello matematico. Può essere assunta con distribuzione:

- normale e costante rispetto alle osservazioni (omoschedasticità) \Rightarrow Metodo dei minimi quadrati;
- normale e indipendente rispetto alle osservazioni \Rightarrow Metodo dei minimi quadrati pesati;
- non normale, costante o indipendente \Rightarrow Metodo del chi-quadrato, o del "*robust fitting*".

A.1.3. Modello lineare (semplice)

Il modello di regressione lineare semplice è dato da:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \cdot x \tag{A.1}$$

Dove β_0, β_1 sono definiti come i parametri del modello. Consideriamo la relazione (8.1) in riferimento alle n osservazioni del campione (x_i, y_i) si ottiene la seguente espressione:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_i + e_i \tag{A.2}$$

Dove e_i è l'errore (residuo i -esimo) che si commette nell'approssimare i dati reali con il modello teorico.

A.1.4. Ottimizzazione dei parametri (best-fit) con il metodo dei minimi quadrati

Definiamo una funzione obiettivo L come la somma degli scarti al quadrato delle osservazioni dal vero modello di regressione:

$$L = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n [y_i - (\beta_0 + \beta_1 \cdot x_i)]^2 \quad (\text{A.3})$$

Se si adotta come funzione di merito il metodo dei minimi quadrati, l'errore commesso deve essere indipendente e identicamente distribuito (in termini matematici $\varepsilon_i \sim \text{IID}(0, \sigma^2)$), vale a dire:

- gli errori devono essere variabili aleatorie incorrelate con media zero;
- gli errori devono avere varianza costante e assunta pari ad 1 (omoschedasticità).

Gli stimatori (detti ai minimi quadrati) $\widehat{\beta}_0$ e $\widehat{\beta}_1$ devono soddisfare le due equazioni con cui si impone il minimo della funzione L rispetto ai parametri β_0 e β_1 . Per l'espressione algebrica degli stimatori si fa affidamento al lavoro di Siboni S. (2012). In particolare, essi godono delle seguenti proprietà:

- sono non distorti (con media pari ai valori medesimi) e varianza sconosciuta;
- sono consistenti, ovvero asintoticamente la probabilità che assumano il vero valore del parametro è pari ad uno.

A.1.5. Verifica dell'autoconsistenza statistica del modello di regressione

È comunque possibile avere alcune indicazioni sulla correttezza del modello di regressione. Anche se non è rigorosa, i seguenti strumenti possono essere utili per questo scopo (Siboni S., 2012):

- Radice dell'errore quadratico medio della regressione (*RMSE*);
- Coefficiente di determinazione (*COD* o R^2);
- Grafico della linea di *fitting*;
- Grafico dei residui;
- Residui standardizzati e grafico della probabilità normale (*normal probability plot*).

A.1.5.1. Definizione di RMSE (Root Mean Square Error)

Rappresenta lo *standard error* (*SE*) che si commette nell'approssimare i punti reali con la retta di regressione; ed è dato da:

$$\text{RMSE} = \sqrt{MS_E} = \sqrt{\frac{RSS}{n-2}} \quad (\text{A.4})$$

Dove *RSS* è, per definizione, la somma dei quadrati dei residui o devianza spiegata (*Residual Sum of Squares*), *n* è il numero dei punti interpolati, mentre 2 sono i parametri del modello lineare.

A.1.5.2. Definizione di COD (Coefficient of Determination) o R^2

Il coefficiente di determinazione è la frazione della varianza totale che è espressa dal modello di regressione:

$$R^2 = \frac{ESS}{TSS} = \frac{1-RSS}{TSS} \quad (\text{A.5})$$

Dove:

$$ESS = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (\text{A.6})$$

$$TSS = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (\text{A.7})$$

$$RSS = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^n e_i^2 \quad (\text{A.8})$$

$$TSS = ESS + RSS \quad (\text{A.9})$$

ESS è la devianza spiegata dal modello (*Explained Sum of Squares*); *TSS* la devianza totale (*Total Sum of Squares*); *RSS* è la devianza residua (*Residual Sum of Squares*). I termini che compaiono nelle relazioni esprimono:

- y_i sono i dati osservati;
- \bar{y} è la loro media;
- \hat{y}_i sono i dati stimati dal modello ottenuto dalla regressione.

R^2 è un valore compreso tra 0 ed 1. In generale, se è prossimo ad 1, la relazione tra *X* e *Y* sarà considerata molto stretta e possiamo avere un alto grado di confidenza del nostro modello.

A.2. Programmazione numerica

Scopo principale di questa sezione è la trascrittura completa del programma utilizzato per l'elaborazione numerica dei dati in *output* dal permeabilmetro. Come già accennato il linguaggio di programmazione è LabTalk™, proprietà di OriginLab®. Lo stesso codice è stato scritto in Code Builder, un ambiente di sviluppo integrato (IDE) all'interno del programma OriginPro®8.1.

Innanzitutto, però, si vogliono approfondire quegli aspetti inerenti alla logica di programmazione da considerare per la comprensione del lavoro svolto in tal senso. A tal proposito, si illustrano sinteticamente le strutture di controllo iterative (ciclo `for` e ciclo `while`), per poi soffermarsi sulla particolare sintassi operativa che vige nel linguaggio di programmazione utilizzato.

A.2.1. Sintassi (C++) istruzione di controllo “while”

```
while (condizione) istruzione;
```

Spiegazione: (dove `condizione` è un'espressione logica) il programma esegue ripetutamente l'istruzione finché la condizione è *true* e passa all'istruzione successiva appena la condizione diventa *false*. Ovviamente, affinché il *loop* (ciclo) non si ripeta all'infinito, l'istruzione deve modificare qualche parametro della condizione.

Se le istruzioni da eseguire in base alla condizione sono più di una, bisogna creare un ambito, cioè raggruppare le istruzioni fra parentesi graffe:

```
while (condizione)
{ ..... blocco di istruzioni ..... }
```

La condizione viene verificata all'inizio di ogni iterazione del ciclo: è pertanto possibile, se la condizione è già inizialmente *false*, che il ciclo non venga eseguito neppure una volta (Ficarra A., 2003).

A.2.2. Sintassi (C++) istruzione di controllo “for”

```
for (inizializzazione; condizione; modifica) istruzione;
```

Spiegazione: (dove `inizializzazione` è un'espressione eseguita solo la prima volta, `condizione` è un'espressione logica, `modifica` è un'espressione eseguita alla fine di ogni iterazione) il programma esegue ripetutamente l'istruzione finché la condizione è *true* e passa all'istruzione successiva appena la condizione diventa *false*.

Se le istruzioni da eseguire in base alla condizione sono più di una, bisogna creare un ambito, cioè raggruppare le istruzioni fra parentesi graffe (Ficarra A., 2003):

```
for (inizializzazione; condizione; modifica)
{ ..... blocco di istruzioni ..... }
```

A.2.3. Equivalenza for-while (C++)

L'istruzione `for` è simile all'istruzione `while`, con le differenze che in `while` l'inizializzazione è impostata precedentemente e la modifica è eseguita all'interno del blocco di istruzioni del ciclo. Come in `while`, anche in `for` la condizione viene verificata all'inizio di ogni iterazione (Ficarra A., 2003).

LabTalk™ non dispone di un comando `while`, quindi deve essere simulato con il ciclo `for`. Esempio di equivalenza fra `for` e `while`:

```
expression1;                for (expression1; condition;
while (condition)           expression3)
{                             statement;
    statement;
    expression3;
}
```

Nel caso del ciclo `for`, i comandi `expression1` o `statement` hanno il compito di stabilire le condizioni che possono causare la valutazione di `condition` come *false*.

A.2.4. Programma di calcolo

Si riporta il codice con cui si è effettuata l'elaborazione numerica dei dati in *output* dal permeabilmetro.

```
//STEP-00: IMPORT RAW DATA, INTEGRATION
string bk$=%H;
wks.name$ = Raw_Data;
nImpRows = 0;
nImpRows = wks.maxRows;
wks.nRows = nImpRows;
type "The total number of rows imported is $(nImpRows)";
Col(3) = Col(2)/86400;
integ1 iy:=(1,3) oy:=(1,4);
Col(4)[C]$="Accumulated quantity of gas (exp)";
////Fine Lay-out

//STEP-01: EXTRACT DATA
bk$!page.active$ = Raw_Data;
fitLR iy:= Raw_Data!(A,D);
timelagRD = -fitLR.a/fitLR.b;
range time=1;
nExtRows01 = 0;
wxt test:="time > 2,7*timelagRD" ow:="Extra_Data"!
num:=nExtRows01;
type "Number of rows extracted = $(nExtRows01)";
//Lay-out worksheet "Extra_Data"
bk$!page.active$ = Extra_Data;
wks.labels(-S);
```

```

wks.nRows=nExtRows01;
loop (ii, 1, 2) {delete wcol (2)};
work -n 2 "B";
Col(1) [L]$="t-ext";
Col(1) [C]$="Extracted Time";
Col(2) [L]$="Q-ext";
Col(2) [C]$="Extracted Tot Q.ty of gas (exp)";
wrowheight [C:C] 3.5;
wks.colwidth = 9;
wks.col1.width=10;
//Fine Lay-out

//STEP-02: WHILE CYCLE
bk$page.active$ = Extra_Data;
fitLR iy:=Extra_Data!(A,B);
timelagEXD = -fitLR.a/fitLR.b;
type "The Time-lag approximate value by Extracted Data is
$(timelagEXD)";
threshold = Col(1)[1];
for( ;threshold <= 2,7*timelagEXD; )
{
  if (Col(A)[wks.maxRows] < 2,7*timelagEXD) break;
  range time=1;
  int delRows = 0;
  wxt test:="time < 2,7*timelagEXD" sel:= 2 num:=delRows;
  type "Number of total rows deleted = $(delRows)";
  wdelrows method:=2;
  fitLR iy:=Extra_Data!(A,B);
  timelagEXD = -fitLR.a/fitLR.b;
  type "The Time-lag approximate value by Extracted Data is
$(timelagEXD)";
  threshold = Col(1)[1];
}
nExtRows02 = 0;
timelagDEF = timelagEXD;
wdelrows m:=1;
wks.nRows=wks.maxRows;
nExtRows02=wks.nRows;
type "";
type "=====";
type "The definitive number of rows extracted is
$(wks.nRows)";
type "The Time-lag definitive value is $(timelagDEF)";
type "=====";

//STEP-03: LINEAR REGRESSION ANALYSIS
bk$page.active$ = Extra_Data;
tree lrGUI;
xop execute:=init classname:=FitLinear iotrgui:=lrGUI theme:=
PT_LFit_Qth;
lrGUI.GUI.InputData.Range1.X$=Col(A);
lrGUI.GUI.InputData.Range1.Y$=Col(B);
xop execute:=report iotrgui:=lrGUI;
xop execute:=cleanup;
bk$page.active$ = LFit_Curve;
wks.colwidth = 9;
wks.col1.width=10;

```

```

wrowheight [L:L] 4.0;
wrowheight [P:P] 1.5;
bk$!page.active$ = LFit_Res;
wks.colwidth = 9;
wks.coll.width=10;
wcolwidth Col(4) width:=15;
wrowheight [L:L] 4.0;
wrowheight [P:P] 1.5;

//STEP-04: SUMMARY REPORT
newsheet name:=MyReport, cols:=3;
bk$!page.active$ = MyReport;
wks.labels(-C);
wks.labels(+P1);
loop (ii, 1, 3) {Col($ii)[P1]$=page.label$};
wrowheight [P1:U] 1.5;
wks.colwidth = 10;
wks.coll.width=22;
//Out-Put Fit_Table_Parameters
Col(2)[L]$="Intercept";
Col(2)[U]$="[cm\+(3)/m\+(2)]";
Col(3)[L]$="Slope";
Col(3)[U]$="[cm\+(3)/(m\+(2)\g()\g(\a215))s]";
Cell(1,1)= "Value";
Cell(2,1)= "St-Error";
Cell(3,1)= "CI Half-Width";
wrcopy iw:=LFit_Table! c1:=3 c2:=4 r1:=1 r2:=2 dc1:= 2
ow:=MyReport! transpose:=1;
wrcopy iw:=LFit_Table! c1:=9 c2:=9 r1:=1 r2:=2 dc1:= 2 dr1:=
3 ow:=MyReport! transpose:=1;
Cell(4,1)= "Time-lag definitive";
Cell(4,2)=timelagDEF;
//Out-Put Data Elaboration
Cell(6,1)="DATA ELABORATION";
Cell(7,1)= "Initial P.ts num";
Cell(7,2)=nImpRows;
Cell(8,1)= "After 1st Iteration P.ts num";
Cell(8,2)=nExtRows01;
Cell(9,1)= "Final P.ts num";
Cell(9,2)= nExtRows02;
//Out-Put Fit_Table_Statistics
Cell(11,1)="STATISTICS";
Cell(12,1)="Residual Sum of Squares";
Cell(13,1)="R-Square(COD)";
Cell(14,1)="Root-MSE (SD)";
wrcopy iw:=LFit_Table! c1:=10 c2:=10 r1:=2 r2:=4 dc1:= 2
dr1:= 12 ow:=MyReport!;
wks.nRows = wks.maxRows;

```

A.3. La stima dell'incertezza di misura

In questo lavoro per il calcolo dell'incertezza ci si affida al modello probabilistico, descritto nella norma UNI CEI ENV 13005 “Guida all'espressione dell'incertezza di misura” del 31/7/2000. Nel modello descritto dalla norma, il valore assegnato al misurando è una stima del valore sperato della sua funzione densità di probabilità (d.d.p.). Nell'ipotesi che questa stima non risulti polarizzata, la grandezza che esprime gli scostamenti delle singole osservazioni del misurando dal suo valor medio è una variabile aleatoria (v.a.) a valor medio nullo: la deviazione tipo della funzione d.d.p. associata a questa nuova v.a. è assunta come informazione 'quantitativa' dell'incertezza di misura ed è detta incertezza tipo (Carullo A., 2004).

A.3.1. Incertezza tipo delle misure rilevate

Nella norma UNI CEI ENV 13005, i metodi impiegati per valutare i vari contributi di incertezza sono classificati in due categorie (Carullo A., 2004):

- valutazione di categoria A dell'incertezza, basata su un approccio statistico di tipo frequentistico;
- valutazione di categoria B dell'incertezza, eseguita mediante metodi diversi da quello frequentistico, per esempio a partire da informazioni note a priori.

Nel primo caso, la misura della generica grandezza X è assegnata fornendo le seguenti informazioni:

- il *valore sperato* di X , la cui stima è rappresentata dalla media campionaria (\bar{x}), ovvero:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^n x_k \quad (\text{A.10})$$

- l'*incertezza tipo* (assoluta) $u(x)$, pari allo scarto tipo sperimentale della media $s(\bar{x})$, che si calcola:

$$s(\bar{x}) = \frac{s(x)}{\sqrt{N}} \quad (\text{A.11})$$

e rappresenta il grado di dispersione di diverse stime della media empirica \bar{x} rispetto al valore sperato. Nella formula rappresentata $s(x)$ è la radice quadrata della varianza empirica del campione, che è detta *scarto tipo sperimentale* ed indica il grado di dispersione delle singole osservazioni intorno alla media empirica \bar{x} (rappresenta quindi la deviazione standard del campione).

Nel presente lavoro, lo scarto tipo sperimentale $s(x)$ è indicato con la sigla SD (*Standard Deviation*), mentre lo scarto tipo sperimentale della media $s(\bar{x})$ con SE , ad indicare *Standard Error*. Con il termine RSE (espresso in %), si indica invece il rapporto tra SE e la media calcolata, ovvero:

$$RSE = \frac{SE}{\bar{x}} \% \quad (A.12)$$

A.3.2. Incertezza combinata

Se la misura è ottenuta applicando un metodo di misurazione a letture ripetute oppure impiegando una relazione matematica che lega il misurando ad altre grandezze, si applicano le regole di seguito descritte, che rappresentano il modello probabilistico per la propagazione dell'incertezza (Carullo A., 2004). Si indichi con y la generica grandezza in misura, che è legata ad m grandezze x_i dalla relazione:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (A.13)$$

In tal caso ciascuna delle grandezze indipendenti x_n ($i = 1, \dots, n$) viene considerata una variabile aleatoria, pertanto caratterizzata con la sua d.d.p. (calcolata oppure ipotizzata a priori) ed i suoi parametri statistici. Si dimostra (Kline S. J., 1953) che, se le variabili aleatorie sono tutte fra loro statisticamente indipendenti, l'incertezza stimata sulla determinazione indiretta della quantità y , risulta:

$$i_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 i^2(x_i)} \quad (A.14)$$

Dove i termini $i(x_i)$ rappresentano l'incertezza tipo della generica grandezza x_i presente nella relazione (8.10), stimata applicando l'opportuna tecnica di trattamento dell'incertezza (categoria A e/o categoria B); mentre il valore $i_c(y)$ viene detto incertezza tipo composta associata alla grandezza y . La legge di propagazione delle incertezze è di grande utilità nella valutazione di incertezze su grandezze misurate per via indiretta.

Nomenclatura

| | | |
|------------|---|--|
| t | = | tempo (s) |
| T | = | temperatura (°C) |
| UR | = | umidità relativa (%) |
| p_g | = | pressione del gas di prova nella semi-cella superiore (bar) |
| L | = | spessore della membrana (mm) |
| D | = | coefficiente di diffusione (diffusività) della specie chimica allo stato gas all'interno del solido (cm ² /s) |
| C_∞ | = | concentrazione massima della specie chimica (cc/cm ³) |
| S | = | coefficiente di solubilità (cc/(cm ³ ·bar)) |
| P | = | permeabilità (cc·mm/(m ² ·day·bar)) |
| N_{fin} | = | numero di punti considerati nell'elaborazione numerica/statistica |
| $gas TR$ | = | <i>gas transmission rate</i> (segnale rilevato dalle misurazioni al permeabilmetro), rappresenta il flusso di gas (J_i) che istantaneamente permea la membrana (cc/m ² ·24 h) |
| $Q(t)$ | = | quantità totale (per unità d'area) di sostanza diffusa che ha oltrepassato il film nel tempo t (cc/m ²); matematicamente è l'integrale sul tempo della grandezza $gas TR$ |

Lettere greche

| | | |
|-----------|---|--|
| β_0 | = | intercetta retta di regressione (cc/m ²) |
| β_1 | = | pendenza retta di regressione (cc/m ² ·s) |
| τ | = | time-lag (s) |

Acronimi

| | | |
|--------|---|---|
| COD | = | coefficiente di determinazione (<i>Coefficient of determination</i>) |
| CV | = | coefficiente di variazione (<i>Coefficient of Variation</i>) |
| $ISBM$ | = | processo di inietto-stiro-soffiaggio (<i>Injection Stretch Blow Molding</i>) |
| $OMMT$ | = | montmorillonite organo-modificata (<i>organo-modified montmorillonite</i>) |
| PM | = | peso molecolare |
| $RMSE$ | = | radice dell'errore quadratico medio della regressione (<i>Root-Mean-Square Error</i>) |
| RSE | = | errore standard relativo (<i>Relative Standard Error</i>) |
| SD | = | deviazione standard campionaria (<i>Standard Deviation</i>) |
| SE | = | errore standard (<i>Standard Error</i>) |
| TSE | = | estrusore bivite (<i>Twin-Screw Extruder</i>) |

Riferimenti bibliografici

- Agnoletto M. (2012). Ottimizzazione formulativa e di processo nella produzione di nanocompositi polimerici a base poliolefinica. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali, DII, Università di Padova*.
- Albizzati. (2006). Poliolefine. In *Enciclopedia degli idrocarburi, Vol 2*. Istituto dell'enciclopedia italiana (Treccani).
- B. Flaconnèche, J. M. (2001). Transport Properties of Gases in Polymers: Experimental Methods. *Oil & Gas Science and Technology*, 245-259.
- Beghini. (2011). Seminario sulle tecnologie di deumidificazione (SIT 2011, Piovan) - Variabili critiche, impatto sui consumi energetici, soluzioni. *Tecno Plast, Settembre(6)*.
- Boaretti C. (2012). Sviluppo di blend polimerici per il miglioramento delle proprietà barriera di polimeri per il packaging alimentare. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali, DII, Università di Padova*.
- C. Ruth. (2012). *Materials Science Part IB – Course C : Polymers*. University of Cambridge.
- Carullo A. (2004, febbraio 13). Concetti di base su misurazione e incertezza.
- Cranck J. (1975). *The Mathematics Of Diffusion (2-Ed)*. Oxford University Press.
- Ficarra A., M. M. (2003). *Il linguaggio di programmazione (C++) standard - Istruzioni di Controllo*. Tratto il giorno Ottobre 7, 2013 da CNR Area della Ricerca di Bologna: <http://www.bo.cnr.it/corsi-di-informatica/corsoCstandard/Lezioni/09Controlli.html>
- HRSflow. (2010). *Introduzione allo stampaggio ad iniezione (pressoiniezione)*.
- Kline S. J., M. F. (1953). Describing Uncertainties in Single-Sample Experiments. *Mech. Eng., January*, 3.
- Klopffer M.H., F. B. (2001). Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, Vol. 56, No. 3*, 223-244.
- Lange J., Y. W. (2003; 16). Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging – a Review. *Packag. Technol. Sci.*, 149–158.
- Mark, J. E. (1999). *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press.
- Mokwena, T. (2012). Ethylene Vinyl Alcohol: a Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52, 640-650.

- N. Forgione. (2002). *Appunti ed Esercizi di Fisica Tecnica e Macchine Termiche. Elementi di psicrometria, condizionamento dell'aria e benessere ambientale.* Pisa.
- Pilati F., M. M. (2006). Enginnering plastics. In *Enciclopedia degli idrocarburi, Vol 2* (p. 885-916). Istituto dell'enciclopedia italiana (Treccani).
- Pilati, M. F. (2006). Enginnering plastics. In *Enciclopedia degli idrocarburi, Vol 2* (p. 889-890). Istituto dell'enciclopedia italiana (Treccani).
- Piovan. (2009). Il processo di essiccazione. *Tecnoplast, Agosto/Settembre*(7).
- Rosato D.V., R. M. (2000). Auxiliary Equipment and Secondary Operations. In *Injection Molding Handbook (3-Ed)* (p. 868-968). Kluwer Academic Publishers.
- Scheichl R., K. M.-D. (2005). Permeation of gases in polymers: parameter identification and nonlinear regression analysis. *Journal of Membrane Science*, 275–293.
- Siboni S. (2012). *Methods of statistical and numerical analysis (integrated course).* Statistical methods (Ph. D. in Materials Engineering), Università di Trento.
- Siracusa V. (2012). Food Packaging Permeability Behaviour: A Report. *International Journal of Polymer Science, Hindawi Publishing Corporation.*
- Solaro R. (2012). Dispensa di Polimeri per usi speciali . *Polimeri barriera, permeazione e membrane* . Pisa - Unipi.

Ringraziamenti

Ringrazio tutti coloro che con il loro lavoro hanno contribuito direttamente o indirettamente nella stesura di questo elaborato, in particolar modo il mio correlatore Ing. Stefano Besco e mio fratello.

Un ringraziamento particolare va inoltre al Prof. Michele Modesti che mi ha consentito di svolgere quest'esperienza nel laboratorio polimeri del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova.

Ringrazio poi tutti i compagni d'avventura dell'università che mi hanno fatto vivere questa esperienza nel migliore dei modi, e gli amici di sempre che mi hanno accompagnato in questo cammino.

Ringrazio con affetto i miei genitori che mi hanno sempre sostenuto durante tutto il percorso di studi e senza i quali non sarei mai riuscito a coronare questo sogno.

Infine, ma non per minor importanza, ringrazio la mia fidanzata Veronica, che mi ha aspettato con pazienza.