



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA

TESI DI LAUREA IN

INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI E DEI MATERIALI

(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Materiali)

**CARATTERIZZAZIONE DI TECNOPOLIMERI E RELATIVI
TRATTAMENTI SUPERFICIALI NEL SETTORE DEL
FOOTWEAR**

Relatore: Prof. Ing. Michele Modesti

Correlatore: Ing. Denis Hrelja

Laureanda: Valentina Freddo

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

Indice

Introduzione.....	1
Capitolo 1.....	3
1.1 Elastomeri termoplastici.....	3
1.1.1 <i>PEBAX</i>	4
1.1.2 <i>TPU</i>	4
1.2 SPC PP.....	6
1.3 HOT MELT ADHESIVE.....	7
1.3.1 <i>APAO</i>	8
1.4 Preparazione provini.....	9
Capitolo 2.....	11
2.1 FT-IR.....	11
2.2 TGA.....	13
2.3 DSC.....	14
2.4 DMA.....	16
2.5 Caratterizzazione meccanica.....	17
2.6 Teoria plasma e adesione.....	18
Capitolo 3.....	21
3.1 FT-IR.....	21
3.2 DSC.....	23
3.3 TGA.....	26
3.4 DMA.....	29
Capitolo 4.....	31
4.1 Trattamenti superficiali.....	31
4.1.1 <i>Primer</i>	31
4.1.2 <i>Plasma</i>	32
4.2 Incollaggio e Prove di adesione.....	33
Conclusioni.....	37
Appendice.....	39
Riferimenti Bibliografici.....	44

Introduzione

La montagna è luogo di molte attività sportive sia nella stagione invernale sia nella stagione estiva. In concomitanza della diffusione di tali sport è avvenuto lo sviluppo della tecnologia con l'obiettivo di renderli accessibili anche ai meno esperti e di combinare al meglio tecnica e comodità. Lo studio della tesi è stato svolto per CRISPI SPORT S.R.L., azienda leader nel settore delle calzature da montagna e alta montagna. È stato richiesto di ottimizzare l'adesione fra diversi materiali utilizzati nella produzioni di scarponi. La tesi si sviluppa in tre punti:

- 1. caratterizzazione delle materie prime fornite dai produttori dal punto di vista termico e chimico mediante analisi TGA, DSC, DMA e FT-IR;*
- 2. analisi comparativa fra diversi trattamenti superficiali sui materiali destinati all'incollaggio e soggetti a sforzi di taglio;*
- 3. incollaggio dei campioni sottoposti ai trattamenti precedentemente definiti.*

La caratterizzazione di un materiale è fondamentale perché permette di correlare la prestazione del campione in esame alle sue proprietà intrinseche e, quindi, definire le possibili applicazioni.

Un parametro determinante nella scelta del miglior trattamento oltre la bontà dei risultati riscontrati è il rapporto fra rendimento e costi. È necessario, infatti, che l'ottimizzazione delle prestazioni sia tale da giustificare costi elevati.

I trattamenti utilizzati sono applicazione di adeguati primer e plasma atmosferico; in particolare, è necessario considerare la convenienza di quest'ultimo per il quale i costi sono notevoli.

La tesi è composta da quattro capitoli: i primi due introducono i materiali oggetto di studio e offrono un approccio teorico alle strumentazioni utilizzate e ai trattamenti applicati; gli altri due riguardano la parte sperimentale e i risultati ottenuti.

Capitolo 1

I materiali polimerici

Uno scarpone è costituito da materiali diversi che assemblati insieme garantiscono una buona vestibilità e resistenza sia meccanica sia all'usura. I componenti considerati in questo studio riguardano la parte esterna, shell, e sono costituiti dai seguenti polimeri: PEBA, TPU (poliuretano termoplastico), PP (polipropilene) e APAO (poli- α -olefine amorfè). Di seguito verranno illustrati i polimeri dal punto di vista chimico e le relative proprietà meccaniche. Verrà, inoltre, descritta la preparazione dei provini mediante pressa a compressione a partire dai materiali sotto forma di pellets.

1.1 Elastomeri termoplastici

Gli elastomeri termoplastici sono una particolare classe di polimeri che possiedono sia le proprietà elastiche delle gomme sia la possibilità di essere riformati una volta portati a temperature elevate attraverso fusione. Questo è possibile perché le reticolazioni che si formano fra le catene sono legami polari o a idrogeno e pertanto legami deboli che all'aumentare della temperatura vengono sciolti.

A questo gruppo appartengono i copolimeri a blocchi nei quali si alternano blocchi soft e hard. Il vantaggio della copolimerizzazione è la possibilità di ottenere un materiale con caratteristiche intermedie rispetto ai polimeri di partenza. In un copolimero a blocchi i monomeri costituenti sono mantenuti distinti e uniti fra loro a un'estremità con una sequenza tipo ..A-A-B-B-B-B-.. .

I segmenti flessibili disordinati sono responsabili delle proprietà chimiche del materiale, della sua resistenza all'idrolisi, microbi e sostanze chimiche e inoltre della flessibilità a bassa temperatura. I segmenti rigidi cristallini determinano il comportamento di lavorazione, come fusione e solidificazione, e anche le proprietà termiche, come la temperatura di deflessione.

Le proprietà possono essere influenzate da diversi fattori: sia attraverso il processo di produzione, ossia tramite l'ordine, la forza e la temperatura di miscelazione delle materie prime; sia attraverso il rapporto quantitativo dei segmenti rigidi e flessibili.

A questa classe appartengono PEBA e TPU.

1.1.1 PEBA

Il PEBA utilizzato è stato fornito dall'Arkema (PEBAX®) appartiene alla categoria degli elastomeri termoplastici (TPE) ed è un copolimero a blocchi ottenuto dalla policondensazione di un acido carbossilico poliammide (PA) e di un polietere alcol terminale (PE).

La struttura chimica generale è

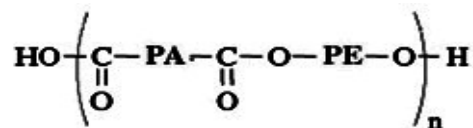


Figura 1.1 Formula chimica del PEBAX

La poliammide è caratterizzata da ottime proprietà meccaniche quali resistenza all'usura, basso coefficiente d'attrito, buona resistenza all'urto, elevata resistenza a fatica e costituisce i blocchi rigidi; il polietere, invece, quelli soffici.

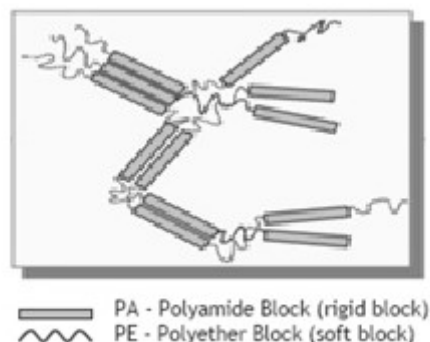


Figura 1.2 Struttura a blocchi del PEBAX in cui si alterano blocchi rigidi e soffici

In particolare, PEBAX a basse temperature fino a -40°C mantiene elevata flessibilità e resistenza all'urto e questo ha favorito il suo utilizzo nelle attrezzature sportive da alpinismo.

1.1.2 TPU

Il termine poliuretano indica la famiglia di polimeri ottenuti per reazione di un di-isocianato e di un poliolo. Il legame chimico fra di-isocianato e dioli forma il gruppo "uretano" $-\text{NH}(\text{CO})-\text{O}-$ da cui deriva il nome del materiale e che ne costituisce l'unità ripetitiva. La reazione per la sintesi dei

poliuretani fu ottenuta da Bayer e da essa è prodotta la tipologia (Desmopan®) utilizzata nella fabbricazione di attrezzature sportive oggetto della presente tesi.

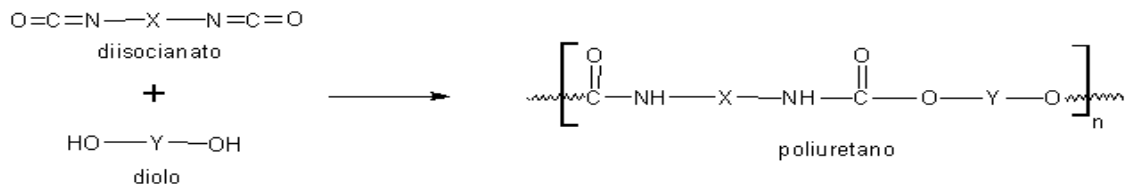


Figura 1.3 Reazione di polimerizzazione fra diisocianato e diolo per la produzione di un poliuretano

Le proprietà di questi polimeri variano in funzione dei materiali di partenza, ossia in base ai gruppi sostituenti X e Y nell'immagine, i quali essendo presenti in gran numero, offrono una svariata gamma di poliuretani. Infatti, se a essere utilizzato è un di-isocianato aromatico, il prodotto finale sarà termicamente più stabile, più economico e scarsamente resistente agli UV; se alifatico avrà migliore tenacità e miglior stabilità al colore e quindi sarà più adatto per certe applicazioni esterne. I polioli possono essere polieteri o poliesteri; i primi hanno ottima resistenza microbica, all'idrolisi e all'acqua salata e sono più flessibili. I secondi hanno migliore stabilità alla temperatura, resistenza al taglio e ai raggi UV.

Per ottenere PU termoplastico la reazione deve avvenire in eccesso di diisocianato che reagisce con il poliolo producendo un pre-polimero terminante con isocianato e isocianato libero. Gli isocianati sono quindi fatti reagire con un estensore di catena, ad esempio una polidiammina o glicole, allungando il segmento rigido. Se vi è eccesso di isocianato rispetto gli estensori di catena è possibile ottenere reticolazioni più o meno termicamente stabili; è quindi possibile controllare il grado di reticolazione.

Il prodotto ottenuto è un copolimero a blocchi nel quale si alternano segmenti flessibili e rigidi.

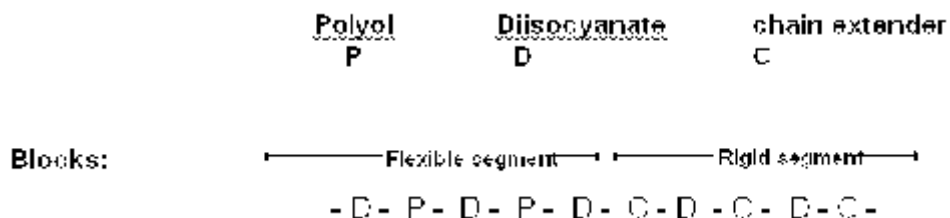


Figura 1.4 Rappresentazione della catena polimerica di un TPU

È possibile controllare la reazione tramite l'aggiunta di opportuni catalizzatori ed estensori, ottenendo un copolimero a blocchi più o meno grandi. Dall'alternanza dei blocchi rigidi e flessibili derivano le proprietà del TPU. La lunghezza della catena del polimero TPU è regolata attraverso il rapporto tra di-isocianato e dioli.

Il TPU usato è Desmopan DP 9855DU, prodotto a partire da eteri come blend polimerico, protetto dai raggi UV con durezza 55 Shore D.

1.2 SPC PP

Il polipropilene ha come gruppo sostituito nella catena un gruppo metile e in base a come questo si dispone presenta diversa tatticità.

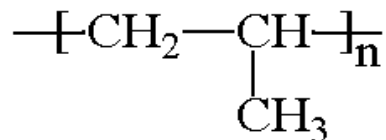


Figura 1.5 Unità ripetitiva del PP

Esso può essere, infatti, atattico, isotattico o sindiotattico, a seconda che i gruppi metilici siano disposti rispettivamente casualmente, dallo stesso lato della catena o alternati. Di interesse industriale sono il PP isotattico IPP e atattico APP; il primo è un polimero cristallino rigido; mentre, il secondo è amorfo e leggermente gommoso. È possibile ottenere PP isotattico attraverso la reazione di Ziegler-Natta che consente di controllare la tatticità del prodotto tramite opportuni catalizzatori. L'IPP presenta le seguenti proprietà: elevato carico di rottura, bassa densità, buona resistenza termica e all'abrasione.

Ora, sia per competere nella richiesta di rigidità e resistenza sia per consentirne il riciclaggio (a differenza dei compositi rinforzati con fibre in vetro), è stato sviluppato un composito in cui matrice e rinforzo sono costituiti dallo stesso polimero: il PP. Questo particolare composito è prodotto da nastri altamente orientati co-estrusi, aventi una morfologia "A:B:A". "B" è composto da PP omopolimero e costituisce il rinforzo, mentre "A" contiene un copolimero casuale PP che costituisce la matrice e ha una temperatura di fusione più bassa rispetto a "B". Oltre la riciclabilità, l'utilizzo di uno stesso polimero favorisce un legame interfacciale maggiore fra fibre e matrice.

Le proprietà delle fibre di PP sono strettamente correlate con l'orientazione molecolare nelle regioni cristalline e amorfe.

Il materiale utilizzato nella tesi è una lastra costituita da strati di SPC-PP stirati, sovrapposti in modo tale che le fibre unidirezionali costituiscano un tessuto (con filamenti di trama e ordito) e pressati.

1.3 HOT MELT ADHESIVE

L'incollaggio è la giunzione di due substrati tramite adesivo, dove quest'ultimo è una qualunque sostanza non metallica in grado di congiungere materiali mediante fissaggio superficiale. È necessario distinguere fra adesione e coesione: la prima consiste nella congiunzione di substrati; la seconda nella forza intrinseca dell'adesivo. L'adesione è il risultato di diversi meccanismi:

- Meccanico: derivato alla rugosità superficiale delle superfici;
- Fisico: dovuto principalmente a forze di Van Der Waals che si manifestano fra i materiali a contatto;
- Chimico: relativo alla bagnabilità della superficie.

La bagnabilità indica la capacità di un solido di essere bagnato da un liquido; è un requisito necessario, ma non sufficiente nell'adesione di materiali. È quantificata attraverso la misura dell'angolo di bagnabilità ed è correlata tramite l'equazione di Young all'energia superficiale:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad . \quad (1.1)$$

Nella formula γ rappresenta la tensione superficiale esistente rispettivamente tra le fasi solido-vapore, solido-liquido e liquido-vapore; mentre θ è l'angolo di bagnabilità: l'angolo che si forma fra il solido e la goccia di liquido.

Due parametri importanti nello studio degli adesivi sono:

- Set time: è il tempo di essiccamento minimo, ossia l'intervallo di tempo che deve trascorrere dopo l'applicazione dell'adesivo in attesa che evapori parte del solvente;
- Open time: subentra dopo il set time ed è l'intervallo di tempo che può intercorrere prima dell'accoppiamento dei substrati senza compromettere la forza del legame.

Gli adesivi in genere vengono classificati in base al metodo chimico o fisico mediante il quale consentono l'incollaggio.

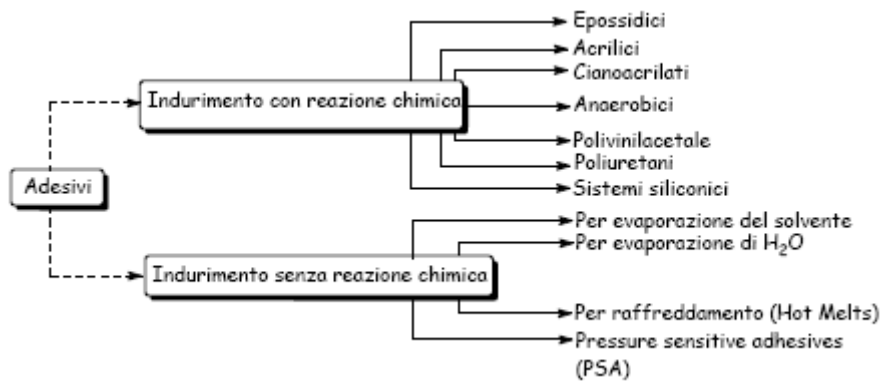


Figura 1.6 Schema di adesivi suddivisi secondo il meccanismo di indurimento

La colla a caldo appartiene al secondo gruppo; è una forma di adesivo termoplastico basato su uno o più materiali di base con aggiunta di additivi per incrementare adesività, durata e flessibilità. Viene applicato allo stato fuso e raffreddandosi solidifica formando la giunzione fra i substrati. Uno svantaggio di questi adesivi riguarda la temperatura di applicazione che impedisce l'uso per substrati termosensibili e a temperature troppo elevate per la perdita di forza di adesione dovuta allo scioglimento. Il grado di cristallinità influisce sull'adesività della colla e sulla distribuzione del carico. I polimeri cristallini sono più rigidi e hanno maggiore forza di coesione, ma sottoposto a carico trasferisce la pressione all'interfaccia adesivo-substrato. I polimeri amorfi, invece, tendono a dissipare la maggior parte delle sollecitazioni meccaniche nella struttura, cedendo solo piccoli carichi all'interfaccia; perciò, la separazione avviene per rottura coesiva, piuttosto che adesiva. La polarità del substrato influisce sull'interazione colla-substrato: composizioni più polari hanno maggiore energia superficiale e quindi maggiore aderenza; tuttavia, substrati non-polari hanno maggiore affinità con adesivi non-polari, come poliolefine. A questa classe appartengono adesivi a base di poliesteri, poliammidi e poliolefine.

1.3.1 APAO

Le poliolefine sono una particolare famiglia di polimeri che possiedono come unità ripetitiva quella in figura, dove R rappresenta un qualunque gruppo sostitutivo. Se il doppio legame nel monomero di partenza è sul carbonio α , si parla allora di poli- α -olefine.

Sono stati sviluppati e prodotti copolimeri e terpolimeri olefinici che possiedono viscosità relativamente bassa (400-30000 cps) a circa 200° C, sono apolari e resistenti ai solventi organici e acido-base. I punti di forza coesiva sono piuttosto bassi e manifestano creep a temperature elevate. Si ritiene che la bassa polarità sia la ragione principale per cui gli adesivi a caldo a base di APAO

offrono una buona adesione ai materiali a bassa energia superficiale. In genere l'energia di frattura dovuta a una rottura coesiva, più comunemente osservata, è più alta di quella determinata da rottura adesiva. Infatti, solo una piccola parte delle forze esterne raggiunge l'interfaccia dei substrati poiché viene dissipata dall'adesivo che si allunga.

Gli adesivi a base di APAO sono chimicamente inerti, offrono scarsa coesione e buona adesione ai materiali a bassa energia superficiale. Dopo aver applicato e raffreddato l'adesivo dallo stato fuso, questo offre un lungo *open time* ma non permanente; poiché perde la maggior parte dell'adesività quando è completamente essiccato. Questa caratteristica unica è molto utile per quei processi di legame che richiedono un lungo *open time* ma bassa adesività superficiale dopo l'adesione. La bassa adesività superficiale residua eviterà la futura contaminazione al bordo dell'area di adesione. Il peso molecolare è basso e questo comporta migliori prestazioni alle basse temperature e una più alta flessibilità.

1.4 Preparazione provini

I provini sono stati prodotti utilizzando una pressa a compressione da laboratorio a partire da granuli di PEBAX e TPU. Per le analisi previste la forma più idonea per i provini è rettangolare; pertanto, si sono prodotti campioni di dimensioni 2 cm di larghezza, 6 cm di lunghezza e 0,3 cm di spessore, utilizzando una dima che consente di ottenere 12 provini per pressata. La dima è uno stampo che è interposto fra due lastre metalliche su cui si dispone il materiale; affinché, per mezzo di una pressa, ne assuma la forma. Sono interposti due fogli di teflon per impedire l'adesione e facilitare il distacco dei provini dalle lastre.

I parametri da impostare nella pressa sono temperatura, pressione e tempo della fase. La produzione di provini prevede almeno tre fasi:

- fusione: una volta che le piastre dello strumento sono poste a contatto con lo stampo e hanno raggiunto la temperatura indicata, il materiale è fuso a pressione nulla;
- pressatura: trascorso il tempo impostato, necessario alla completa fusione, il macchinario sottopone lo stampo a una certa pressione in modo da distribuire uniformemente il materiale nella sagoma ed eliminare eventuali bolle d'aria;
- raffreddamento: mediante sistema di raffreddamento ad acqua lo strumento viene portato ad una temperatura più bassa, permettendo al materiale di solidificarsi, e terminato il ciclo è possibile estrarre lo stampo.

Per produrre provini di TPU e PEBAX sono state impostati seguenti parametri:

Tabella 1: *Parametri impostati nella pressa per la produzione di provini di TPU a partire da granuli*

	Fusione	Pressatura	Raffreddamento
	1° fase	2° fase	3° fase
T (°C)	215	215	40
P (bar)	0	50	50
t (s)	150	90	999

Tabella 2: *Parametri impostati nella pressa per la produzione di provini di PEBAK a partire da granuli*

	Fusione	Pressatura	Raffreddamento
	1° fase	2° fase	3° fase
T (°C)	190	190	40
P (bar)	0	50	50
t (s)	150	90	999

Nel caso del PEBAK è stato necessario utilizzare il distaccante siliconico per facilitare l'estrazione dei provini.

Il teflon, utilizzato fra le piastre, presenta una tramatura leggermente in rilievo; pertanto, la superficie dei provini non è liscia, ma è caratterizzata da una lieve rugosità. Questo fattore può influire sull'adesione di tipo meccanico; infatti, i rilievi costituiscono punti di aggancio e, quindi, contribuiscono all'aumento della resistenza dell'adesivo.

Capitolo 2

Parte teorica

Le materie prime oggetto della caratterizzazione sono PEBAX 7033 SP 01, Desmopan DP 9855DU, swift@melt9704 e PP.

Le analisi previste sono:

- Analisi con spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR), strumentazione : Nicolet NEXUS 5700 FT-IR;
- Analisi termogravimetrica (TGA), strumentazione : T.A. Instruments TGA Q600;
- Analisi calorimetrica a scansione differenziale (DSC), strumentazione: T.A. Instruments DSC Q200;
- Analisi dinamico meccanica (DMA), strumentazione: T.A. Instruments Q800.

2.1 FT-IR

L'analisi spettroscopica in trasmissione consente di determinare i gruppi funzionali e tramite confronto di riconoscere un composto; ossia, di identificare il materiale costituente il campione.

Il principio su cui si basa è la possibilità di eccitare attraverso irradiazione con un fascio di luce infrarossa le vibrazioni molecolari; ovvero le variazioni di lunghezza (stretching) e angolo di legame (bending) delle molecole.

Lo stretching può essere simmetrico se i legami si accorciano e allungano contemporaneamente, altrimenti è asimmetrico. Il bending può avvenire nel piano e si distingue in scissoring e rocking, o fuori dal piano e si differenzia tra twisting e wagging. Inoltre, è necessario che la radiazione causi variazioni della polarità della molecola, affinché ne avvenga l'assorbimento; pertanto, i solidi ionici privi di legami covalenti sono trasparenti a essa.

Quando i raggi IR possiedono frequenza uguale o multipla di quella di vibrazione del legame entrano in risonanza con essa, provocando transizioni vibrazionali.

Il materiale irradiato assorbe, quindi, determinate lunghezze d'onda che sono direttamente correlate all'energia vibrazionale del legame. Questa ultima dipende dalla natura del legame, dal tipo di atomi coinvolti, dalla conformazione, dai gruppi funzionali nell'intorno.

L'assorbimento di una frequenza comporta transizioni tra livelli energetici vibrazionali tali che la molecola passi da uno stato fondamentale a uno eccitato.

Dal punto di vista teorico la spettroscopia IR associa a una molecola biatomica il comportamento di un oscillatore armonico. Con esso ci si riferisce a una coppia di masse connesse da una molla che una volta perturbate reagiscono oscillando e vibrando attorno ad una posizione di equilibrio.

La frequenza del moto dipende dalla massa delle sfere e dalle proprietà della molla.

Risolvendo l'equazione di Schrödinger applicata al sistema

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

ricavo i livelli energetici vibrazionali permessi la cui energia in funzione del numero d'onda è

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu} \quad (2.2)$$

dove v è la lunghezza d'onda calcolata usando la legge di Hooke.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} . \quad (2.3)$$

L'apparecchiatura lavora nel campo delle radiazioni infrarosse in particolare fra 400 – 4000 cm^{-1} . Lo spettro si suddivide in due zone a seconda della lunghezza d'onda: zona dei gruppi funzionali (4000-1300) e zona delle impronte digitali (1300-400).

Il risultato dell'esame è uno spettro di trasmissione che mostra la percentuale di frequenze assorbite/trasmesse (assorbanza/trasmittanza) in funzione della frequenza, espressa come numero d'onda. La curva presenta diversi picchi ciascuno dei quali corrisponde a un preciso legame e, quindi, è possibile riconoscere il materiale. Ad esempio: la frequenza che identifica il doppio legame fra due gruppi metile -CH=CH- cis è 650-750 cm^{-1} , mentre trans è 960-970 cm^{-1} .

Lo spettrofotometro IR è costituito da una sorgente del tipo a incandescenza che produce un fascio di luce diretto al campione tramite un sistema di specchi. Il materiale assorbe determinate frequenze d'onda, trasmettendo le restanti che sono raccolte dal rivelatore. Il rivelatore fotosensibile quantifica ciascun assorbimento e lo riporta nello spettro. Il sistema di specchi prende nome di interferometro di Michelson e consiste in un complesso di tre specchi: uno fisso, uno semi riflettente e uno mobile.

Il fascio è diretto a uno specchio semi riflettente con un'inclinazione di 45° rispetto la normale alla radiazione che scompone la luce in due componenti: una diretta allo specchio fisso, l'altra a quello mobile. Quando i due fasci si ricompongono danno luogo a fenomeni di interferenza costruttiva e distruttiva, formando in tal modo l'interferogramma. Poiché lo specchio mobile varia posizione nel tempo, dipendono dal tempo anche l'interferenza fra la radiazioni e la trasmittanza del campione. La posizione dello specchio mobile è monitorata costantemente tramite un laser He-Ne; utilizzato anche per il campionamento del segnale.

Applicando la trasformata di Fourier un calcolatore permette di ottenere lo spettro infrarosso, ossia la rappresentazione dell'intensità nel dominio della frequenza.



Figura 2.1 Foto di uno Nicolet NEXUS 5700 FT-IR su cui è stato montato l'accessorio Smart Performer

Per effettuare l'analisi della superficie dei campioni si utilizza la tecnica ATR (Attenuated Total Reflectance). Essa si basa sulla capacità della luce di penetrare alcuni micron ($0,5-5 \mu\text{m}$) sulla superficie del provino. Per questa analisi viene utilizzato un cristallo di ZnSe ed è necessario assicurare il contatto maggiore possibile tramite una leggera pressione.

2.2 TGA

L'analisi termogravimetrica è un metodo che consente di registrare la perdita di peso del campione in funzione della temperatura nel tempo. Il risultato è la curva di decomposizione termica rappresentata in un termogramma, ossia un diagramma che esprime la variazione percentuale o assoluta di peso all'aumentare della temperatura.

Da una TGA possono essere ricavate diverse informazioni:

- l'eventuale presenza di residuo inorganico e solvente;

- gli intervalli di temperatura a cui avvengono fenomeni di decomposizione e ossidazione;
- la stabilità termica del materiale.

Lo strumento è costituito da una fornace, una bilancia termica con due porta campioni, un sistema di gas di spurgo che consente di controllare l'atmosfera ed un computer di comando.

L'atmosfera può essere inerte o reattiva a seconda del gas usato: argon o azoto nel primo caso; ossigeno per studiare fenomeni ossidativi.



Figura 2.2 Immagine di una T.A. Instruments TGA Q600

Il materiale è posto all'interno di un crogiolo in quantità di pochi mg e poi posto in uno dei due porta campioni; nell'altro, invece, un crogiolo vuoto così da costituire un riferimento.

La perdita di peso produce una deflessione del giogo che è compensata dall'unità modulare elettrica, nella quale è situata una bobina magnetica. Il campo magnetico generato dalla corrente nella bobina riporta il giogo nella sua posizione originale. L'assorbimento di corrente necessario per modulare la scala è proporzionale alla variazione gravimetrica del campione che viene così registrato tramite il sistema di elaborazione.

2.3 DSC

L'analisi calorimetrica fornisce gli intervalli di temperatura (o flussi di calore) associati alle trasformazioni di fase esotermiche o endotermiche con informazioni sia sulla termodinamica sia sulla cinetica delle transizioni.

I risultati sono ottenuti dalla misura delle variazioni termiche tra riferimento (crogiolo vuoto) e campione sottoposti allo stesso ciclo di temperatura. L'analisi è di tipo "Heat Flow": cioè, basata sulla misura della differenza di temperatura fra i due crogioli a cui viene fornito lo stesso calore. Lo

scarto è dovuto a reazioni all'interno del campione con emissione o assorbimento di calore. Le informazioni che posso ricavare sono diverse, tra cui: temperatura di transizione vetrosa, temperatura di cristallizzazione, temperatura di fusione e grado di cristallinità. Scegliendo secondo convenzione di indicare verso l'alto i flussi esotermici del campione, nel grafico si avranno picchi positivi per le cristallizzazioni e negativi per le fusioni e la relativa temperatura corrisponde al massimo del picco. In corrispondenza di trasformazioni termodinamiche secondarie la curva presenta variazioni di pendenza a forma di scalino. Scelti gli intervalli fra cui avviene la transizione vetrosa, il software calcola automaticamente la Tg dopo approssimazione della curva a rette spezzate. Lo strumento funziona in base alla relazione

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dT}{R} \quad (2.4)$$

dove dQ è il flusso di calore, dT la variazione di temperatura e R la resistenza del disco termoelettrico.

Lo strumento è costituito da due riscaldatori a resistenza elettrica, ossia due piattaforme collegate a una fornace in contatto con termocoppie. Su queste sono poste il campione e il riferimento e vengono mantenuti alla stessa temperatura istante per istante. Quando il crogiolo genera flussi di calore dovuti a transizioni del materiale, il computer registra queste variazioni e adegua l'apporto di calore per mantenere la temperatura costante con il riferimento.



Figura 2.3 Immagine di un T.A. Instruments DSC Q200

Le analisi vengono svolte in atmosfera inerte (argon o azoto) per evitare fenomeni di degradazione e il provino è contenuto in capsule chiuse ermeticamente.

2.4 DMA

L'analisi dinamo-meccanica è basata sulla possibilità di applicare sollecitazioni al provino sottoposto a una specifica rampa termica. È possibile lavorare in flessione, in trazione o in torsione a seconda del dispositivo utilizzato.

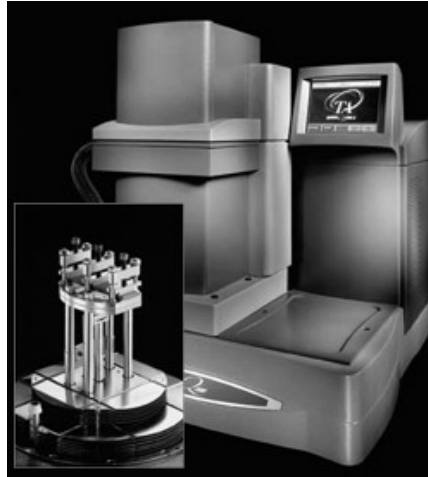


Figura 2.4 Immagine di un T.A. Instruments Q800 e della clamp single-double cantilever

All'applicazione di una deformazione periodica di tipo sinusoidale con frequenza e ampiezza fissate

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (2.5)$$

corrisponde un carico

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.6)$$

dove δ esprime lo sfasamento tra sforzo e deformazione.

A seconda del materiale costituente il provino può avere diversi valori di δ compresi tra 0° (in concordanza di fase) e 90° (in quadratura di fase), angoli ai quali corrisponde rispettivamente un comportamento tipico di un solido elastico e di un fluido viscoso.

Per valori intermedi il comportamento è di tipo viscoelastico caratteristico dei materiali polimerici. Viscoelastico, come lascia comprendere il nome, può essere considerato come la somma di un contributo elastico e uno viscoso. Un materiale ha comportamento elastico quando sottoposto a un carico si deforma immagazzinando l'energia spesa nella risposta alla sollecitazione come energia potenziale. Invece, nel caso di un fluido viscoso le deformazioni sono irreversibili e l'energia di deformazione viene dissipata.

A conferma di ciò, svolgendo la (2.6) secondo la formula trigonometrica per l'addizione ottengo

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta) \quad (2.7)$$

dove il primo termine (in fase: $\delta=0$) corrisponde al contributo elastico; il secondo (in quadratura di fase: $\delta=90^\circ$) al contributo viscoso.

Moltiplicando e dividendo per ε_0 il secondo membro dell'equazione ricavo:

$$\sigma = \varepsilon_0 [E' \sin(\omega t) + E'' \cos(\omega t)] \quad (2.8)$$

dove E' ed E'' sono:

$$E' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \cos \delta, \quad E'' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \sin \delta \quad (2.9), (2.10)$$

E' indica lo storage modulus (o funzione memoria) ed E'' il loss modulus (o modulo di sfasamento), che rappresentano i due tipi di risposta del materiale polimerico. Il primo quantifica l'energia immagazzinata; il secondo le perdite di energia durante il recupero della deformazione.

Il rapporto di queste due quantità fornisce il fattore di smorzamento:

$$\tan \delta = E'' / E' \quad (2.11)$$

che consiste in un parametro per la misura della dissipazione di energia.

Le tre grandezze ottenibili da un'analisi di DMA (E' , E'' e $\tan \delta$) sono funzioni del tempo, della temperatura, della frequenza e dell'ampiezza. Inoltre, sono strettamente correlabili con le variazioni di fase e di struttura del polimero, a causa di fenomeni di risonanza tra la frequenza di sollecitazione e le transizioni termiche (movimenti della catena polimerica attivi a determinate temperature).

La più importante fra queste è la temperatura di transizione vetrosa che in questa tesi viene determinata da valore del picco della curva di $\tan \delta$ (o in alternativa di E''), a cui corrisponde un crollo della rigidità, E' , del campione.

L'applicazione della sollecitazione viene fornita da un motore mentre l'allungamento risultante è misurato da un trasduttore di posizione e la camera ambientale.

2.5 Caratterizzazione meccanica

I giunti incollati possono essere sottoposti a diversi tipi di sollecitazione a seconda dell'uso e dell'applicazione. Per ciascuna tensione esiste una specifica prova di caratterizzazione che consente di verificare e quantificare l'adesione dei substrati nei diversi casi.

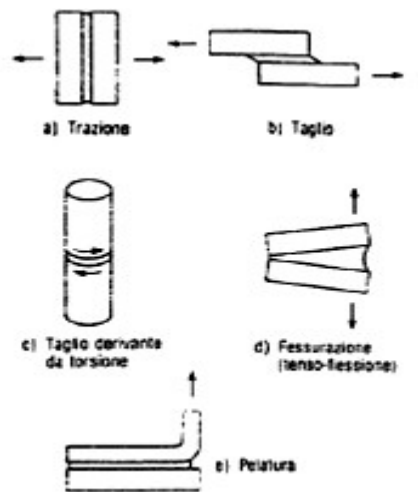


Figura 2.5 Possibili sollecitazioni a cui è sottoposto un giunto incollato

Generalmente la resistenza di un adesivo viene valutata tramite prove che misurano la resistenza al taglio, ossia lo shear test. Tali analisi vengono svolte secondo la normativa europea EN 1465:1995 relativa alla determinazione della resistenza al taglio per trazione di materiali rigidi incollati.

Le prove vengono svolte al dinamometro su substrati incollati in cui l'area di adesione ha lunghezza 25 mm e larghezza 12,5 mm la cui separazione deve avvenire in $62,5 \pm 20$ secondi con velocità di trazione costante.

In base a tali parametri e tramite alcuni test è stato scelto di svolgere le misurazioni con un precarico di 10 N e velocità della traversa di 5 mm/min.

è necessario ricordare che l'analisi oggetto della tesi era di tipo comparativo, pertanto sono state mantenute costanti le condizioni per tutte le prove per poter confrontare tra loro i risultati.

Per verificare gli effetti dei trattamenti superficiali sull'adesione dei campioni, sono state svolte prove di trazione sui provini incollati per mezzo di un dinamometro Galdabini SUN 2500 da 25 kN.

2.6 Teoria plasma e adesione

Il termine plasma identifica un gas parzialmente ionizzato in cui sono presenti specie cariche positivamente e negativamente in uguale densità di volume e che risulta, quindi, elettricamente neutro.

Il gas plasma ottenuto è diverso a seconda del tipo di interazioni che avvengono fra le specie: elastiche e anelastiche. Le collisioni fra elettroni e molecole di gas di tipo anelastico danno origine a specie reattive senza alzare significativamente la temperatura. Quando sono necessari trattamenti a temperature non elevate, quale è il caso dei polimeri, si utilizza plasma atmosferico. Questo tipo di

plasma viene ottenuto tramite scarica elettrica tra catodo e anodo all'interno di una torcia, nella quale viene immesso il flusso di gas.

Tale plasma prende il nome di plasma freddo o di non-equilibrio, poiché non raggiunge elevate temperature e gli elettroni possiedono maggiore energia rispetto le specie ioniche. Gli elettroni presenti in tali condizioni di plasma, tuttavia, hanno energia cinetica sufficientemente elevata per rompere i legami covalenti sulla superficie del campione.

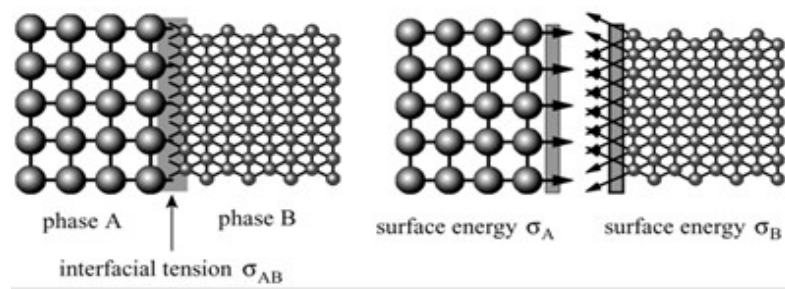
In questo caso il plasma viene utilizzato per indurre attivazione superficiale e ciò è possibile mediante ossidazione; cioè, attraverso l'introduzione di gruppi funzionali contenenti ossigeno o formazione di radicali. Il trattamento porta alla formazione di gruppi polari reattivi sulla superficie con aumento dell'energia e dell'adesione.

Non è possibile effettuare una misura diretta degli effetti del plasma sul materiale e, in particolare, della tensione superficiale. Un metodo per ricavarla è la misura dell'angolo di contatto (angolo di bagnabilità) della goccia di un liquido sul campione, tramite l'equazione di Young.

Secondo la teoria di Owens-Wendt, l'energia superficiale totale consta di due contributi: uno dispersivo e uno polare che sono stimati mediante la misura dell'angolo di contatto fra il campione e due diversi liquidi di proprietà note. I parametri che influiscono sulla formazione e sugli effetti del plasma sono molti e riguardano l'origine del campo elettrico, la geometria della camera e del campione e il processo. Le variabili su cui si è intervenuto sono la geometria della camera, ossia la distanza campione-torcia, la velocità di scorrimento del plasma, ossia il tempo di applicazione e il tipo di gas.

In seguito al trattamento sono state svolte delle misurazioni dell'angolo di contatto statico e dell'energia superficiale secondo il metodo Owens-Wendt per determinare l'effetto del plasma sulla superficie alle diverse altezze ed alle diverse velocità. Questo metodo, come detto sopra, prevede il calcolo attraverso due opportune formule dei componenti di dispersione e polare dell'energia libera superficiale (SFE). La parte polare è data dalla somma delle interazioni a idrogeno, induttive, polari e acido-base, dovute a differenza di elettronegatività degli atomi; mentre quella dispersiva dalle forze di London, dovute ad una temporanea distribuzione asimmetrica delle cariche nel nucleo degli atomi. La prima ha maggiore importanza nell'influenza del meccanismo di adesione. Per calcolare la SFE è necessario conoscere l'angolo di contatto tra la superficie in oggetto e la goccia di due liquidi: acqua distillata e diiodometano; minore è il valore dell'angolo calcolato maggiore è l'adesione tra il liquido e la superficie. Queste due grandezze forniscono un metodo diretto per la misura dell'adesività di una superficie tramite la relazione: $W_{ad} = \sigma_a + \sigma_b - \sigma_{ab}$, dove W_{ad} indica l'energia d'adesione e σ la tensione superficiale.

Figura 2.6 *Relazione fra la tensione superficiale delle fasi A e B distinte e a contatto*



Maggiore è l'energia superficiale, in particolare la parte polare, maggiore sarà la forza di adesione. Nel caso in cui a essere incollate siano superfici apolari, l'adesione è dovuta solo alla parte dispersiva; pertanto, substrati apolari mostrano maggiore affinità a substrati apolari.

Capitolo 3

Risultati della caratterizzazione

3.1 FT-IR

Sono state svolte analisi dei materiali oggetto di studio con l'ausilio dell'accessorio Smart performer che consente analisi in ATR.

Dal punto di vista operativo per prima cosa è necessario raccogliere lo spettro del background che poi sarà sottratto allo spettro del materiale. Successivamente si pone il campione da analizzare di uno spessore non eccessivo fra il cristallo e la pressa che serve a mantenere il provino in posizione. Una volta collocato, si procede con la raccolta dei dati.

Lo spettro ricavato per ciascun materiale è stato confrontato con le informazioni presenti nel database (librerie) fornito con lo strumento. I risultati hanno mostrato riscontri con le banche.

Di seguito sono riportati gli spettri caratteristici per ciascun materiale.

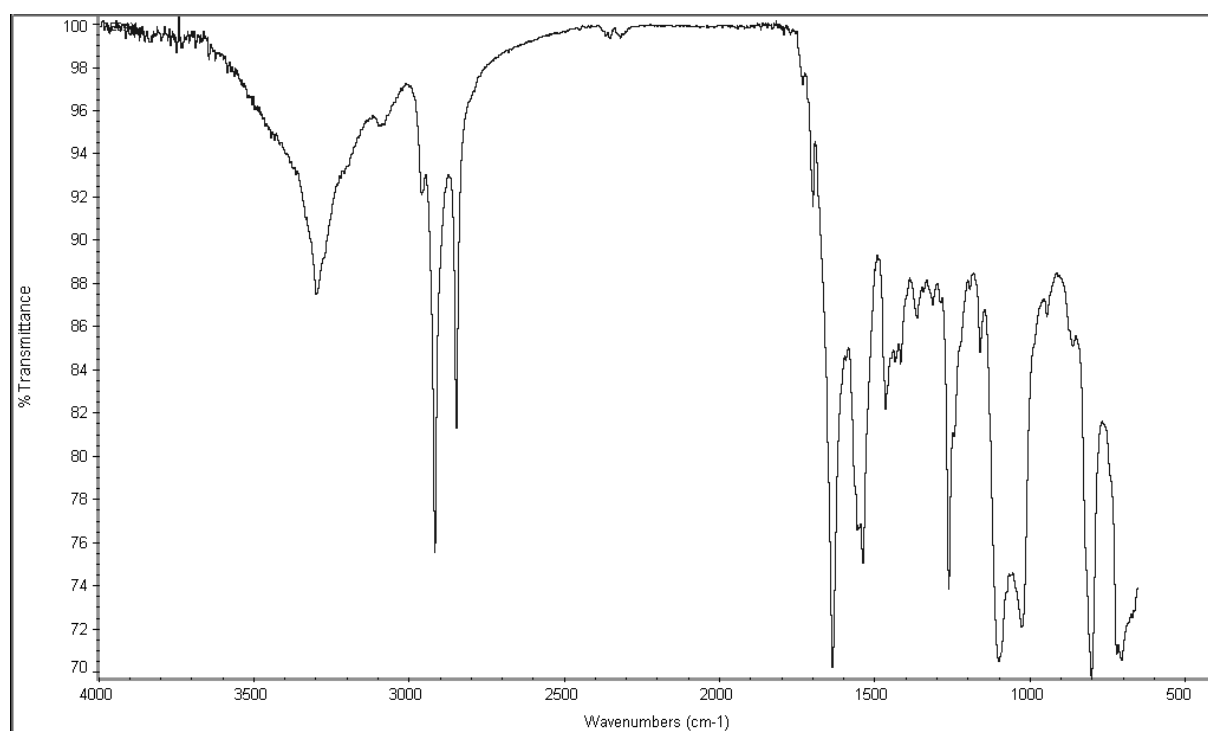


Figura 3.1 Spettro ottenuto dall'analisi FT-IR di un campione di PEBAX

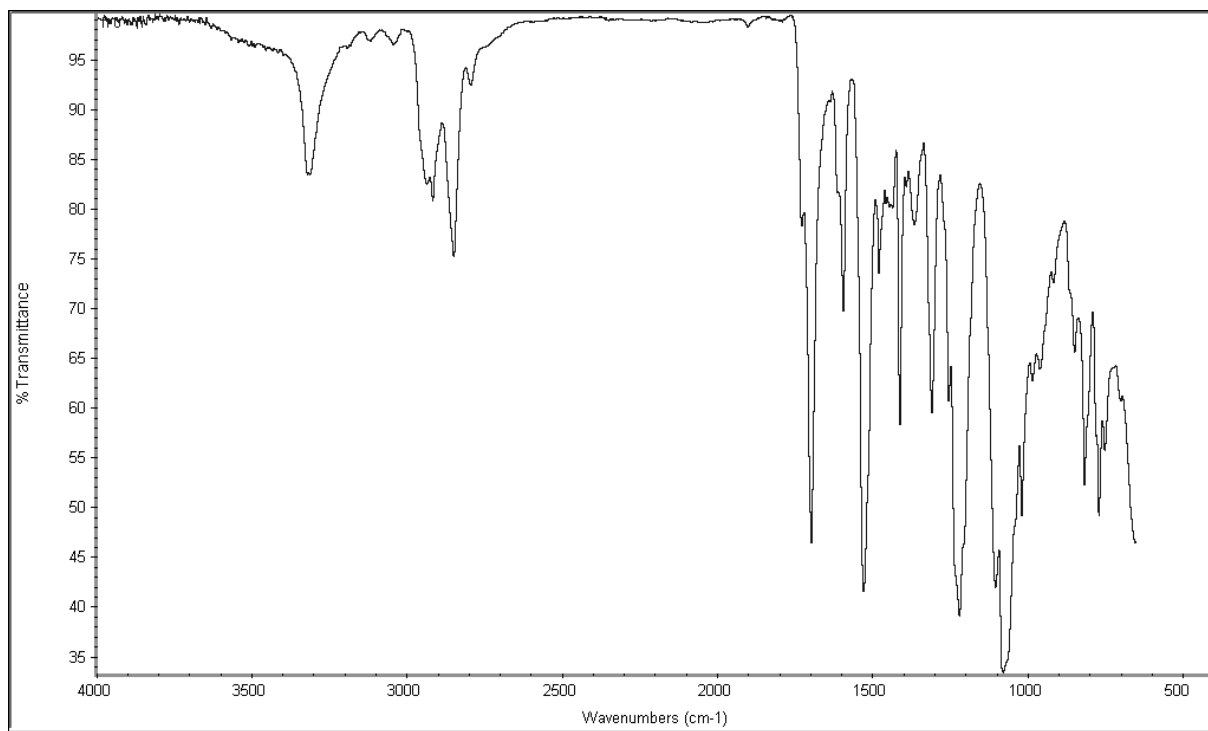


Figura 3.2 Spettro ottenuto dall'analisi FT-IR di un campione di TPU

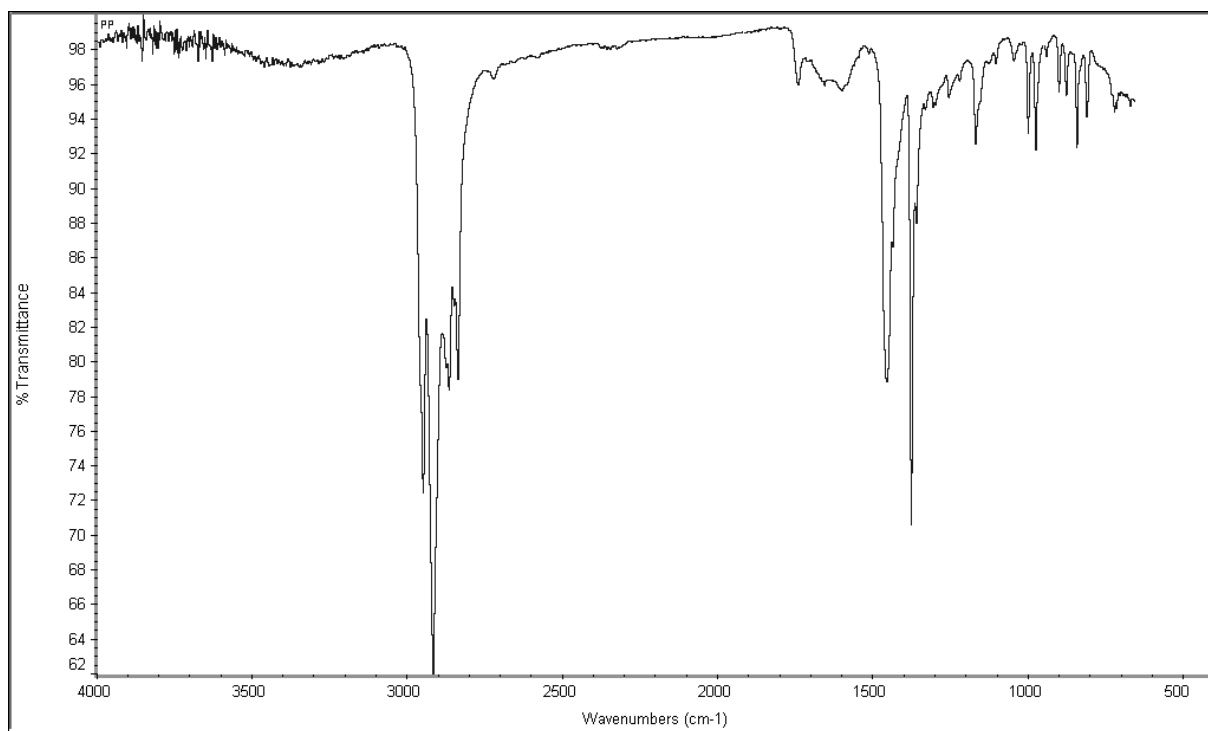


Figura 3.3 Spettro ottenuto dall'analisi FT-IR di un campione di PP

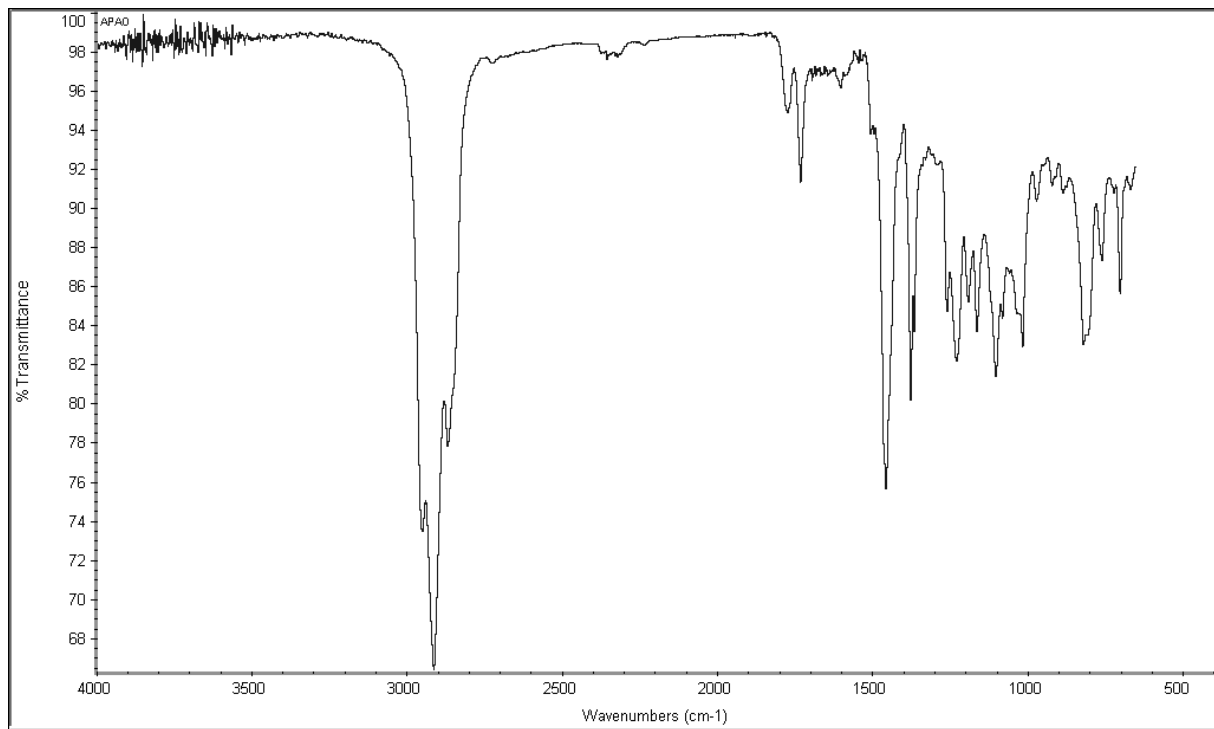


Figura 3.4 Spettro ottenuto dall'analisi FT-IR di un campione di APAO

Gli spettri presentano elevato disturbo per numeri d'onda prossimi a 4000 cm^{-1} , mentre sono state sottratte eventuali interferenze dovute ad acqua e anidride carbonica.

3.2 DSC

La procedura operativa prevede inizialmente un ciclo di raffreddamento/riscaldamento per cancellare la storia termica del materiale, cioè eliminare l'effetto di precedenti trattamenti.

La procedura utilizzata è quella denominata Heat-Cool-Heat che consiste in:

- Prima scansione: effettuata con una velocità di riscaldamento di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a una temperatura superiore a quella di fusione del termoplastico, questa prima fase ha avuto la funzione di ricottura per eliminare tensioni residue ed in genere la storia precedente del pellet.
- Raffreddamento: il campione è stato raffreddato ad una temperatura inferiore a quella di transizione vetrosa con una velocità di $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Seconda scansione: il campione è stato nuovamente riscaldato fino alla fusione alle stesse condizioni impostate nella prima fase di riscaldamento, sempre con velocità di riscaldamento di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Nelle scansioni di raffreddamento la cella calorimetrica è stata raffreddata attraverso un ciclo frigorifero ad ammoniacca.

Per i crogioli è previsto l'uso di un coperchio che consente la chiusura ermetica attraverso apposita pressa. Prima di poter chiudere il porta campione è necessario pesare la quantità di materiale contenuta e inserire il dato nella schermata del PC. La quantità di materiale deve essere tale da fornire analisi sufficientemente accurate senza impedire la chiusura ermetica.

Infine i grafici ottenuti esprimono il flusso termico in funzione della temperatura.

Secondo quanto esposto sopra, le curve risultanti dall'analisi calorimetrica consentono di ottenere diverse informazioni. I dati che si ricavano direttamente dall'immagine sono la temperatura di fusione e la temperatura di cristallizzazione del materiale corrispondenti rispettivamente al picco endotermico nella curva di riscaldamento e al picco esotermico in quella di raffreddamento.

Il primo grafico riguarda l'APAO: per il quale si ricavano tre picchi endotermici e i tre valori corrispondente sono 84,62°C, 94,16°C e 151,34°C.

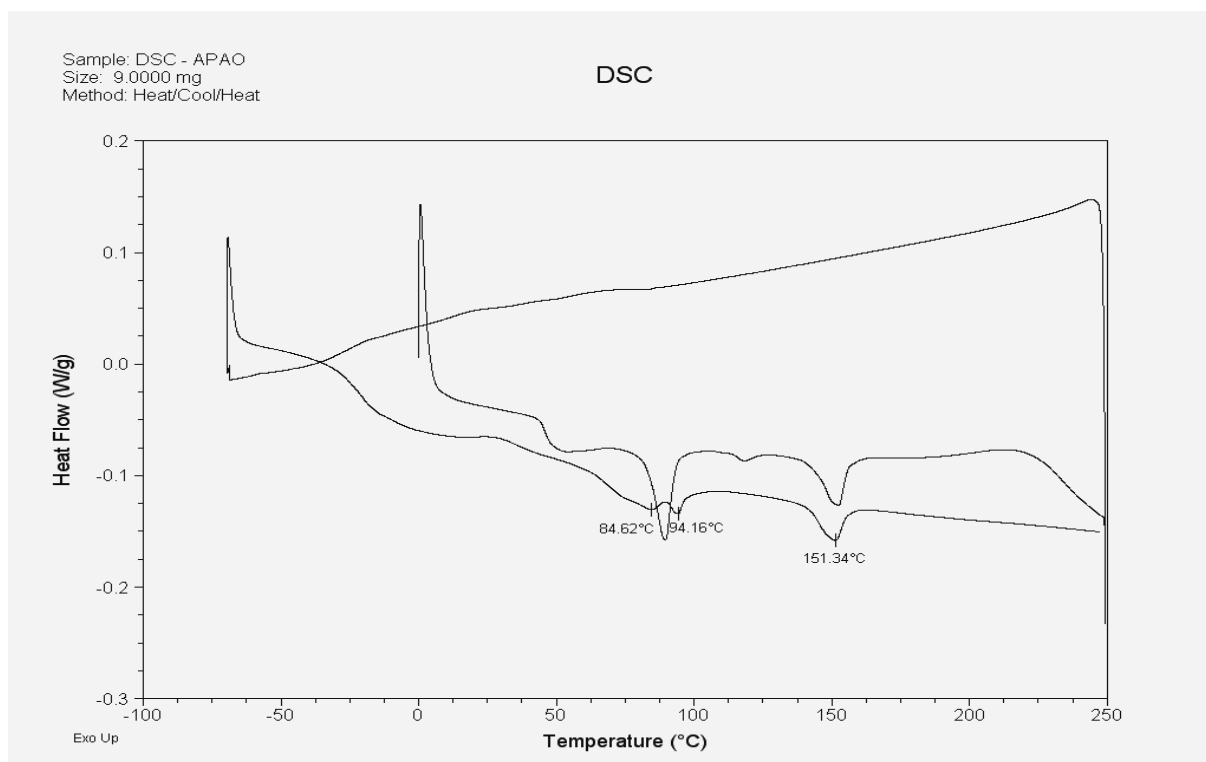


Figura 3.5 Diagramma ottenuto dall'analisi DSC di APAO. Sono stati evidenziati i picchi delle curve

Il secondo riguarda il PEBAX: la temperatura di fusione ricavata è di 171,33°C, mentre quella di cristallizzazione a 131,09°C.

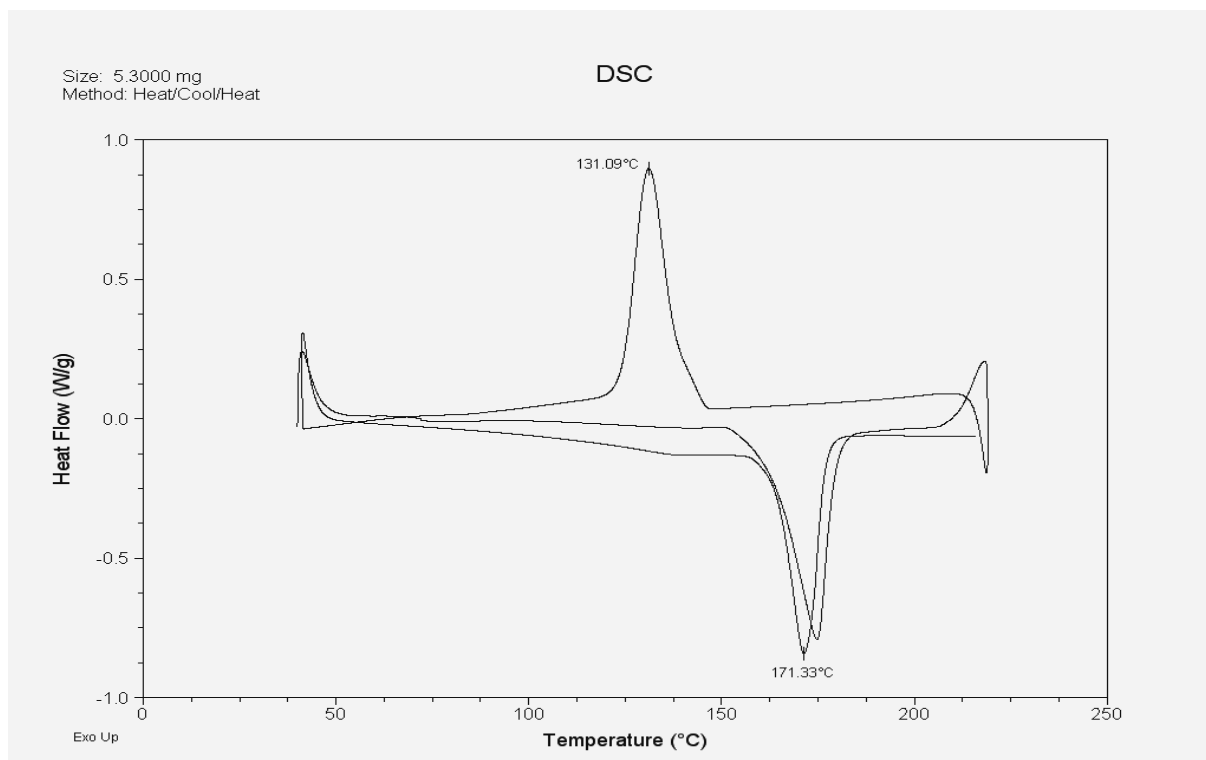


Figura 3.6 Diagramma ottenuto dall'analisi DSC di PEBA3. Sono stati evidenziati i picchi delle curve

Il terzo riguarda il PP: la temperatura di fusione ricavata è di 163,11°C, mentre quella di cristallizzazione a 116,90°C.

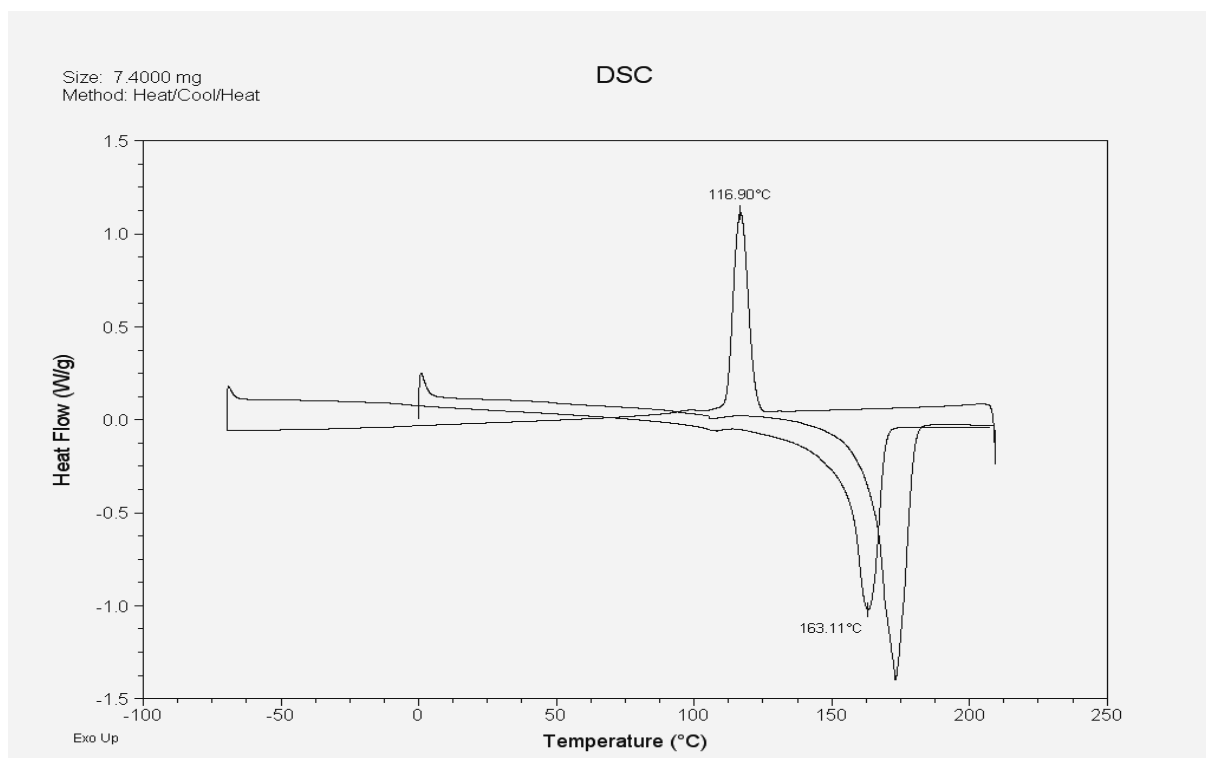


Figura 3.7 Diagramma ottenuto dall'analisi DSC di PP. Sono stati evidenziati i picchi delle curve

Il quarto riguarda il TPU: la temperatura di fusione ricavata è di 217,29°C, mentre quella di cristallizzazione a 134,27°C.

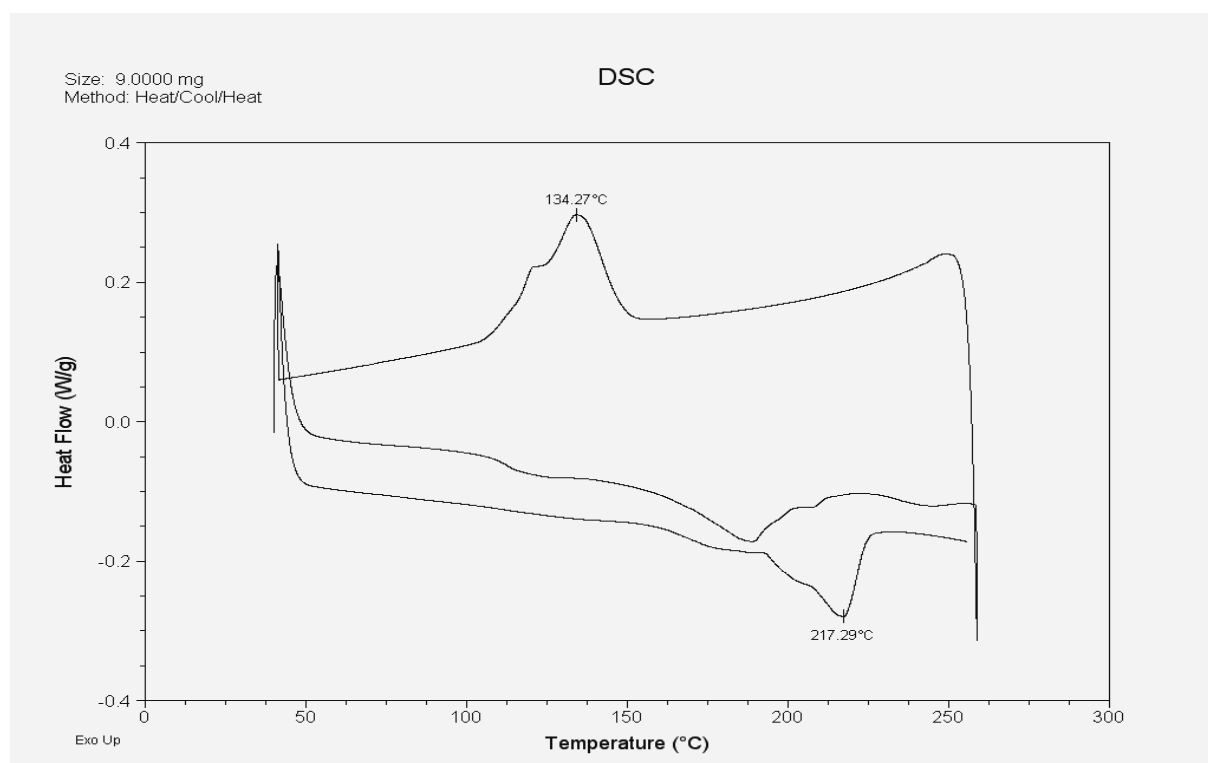


Figura 3.8 Diagramma ottenuto dall'analisi DSC di TPU. Sono stati evidenziati i picchi delle curve

3.3 TGA

Prima di procedere con lo stampaggio dei provini è stato necessario effettuare analisi termogravimetriche per definire l'intervallo di temperatura a cui il materiale mantiene le sue proprietà e la temperatura oltre cui si degrada. Si è potuto inoltre individuare il residuo di ciascuna prova. Nel grafico è rappresentata con un tratto continuo la curva della perdita in peso percentuale in funzione della temperatura e con una linea tratteggiata la sua derivata rispetto alla temperatura stessa. Ai picchi della curva della derivata corrisponde il massimo della velocità di degradazione cioè si ha la pendenza massima della curva continua. Si identificano dai picchi le temperature alle quali si ha la massima velocità di perdita in peso dovuta ai fenomeni termo-ossidativi del campione. Se viene utilizzato gas contenente ossigeno avvengono reazioni di combustione con produzione di composti ossidati; mentre, in assenza di agente ossidante, cioè con azoto, avviene la scissione dei composti chimici in molecole più semplici. Le analisi seguenti sono state svolte in aria con una rampa di 15°C/min fra la temperatura ambiente e 900°C. Pertanto, le perdite di peso sono dovute a combustione del materiale.

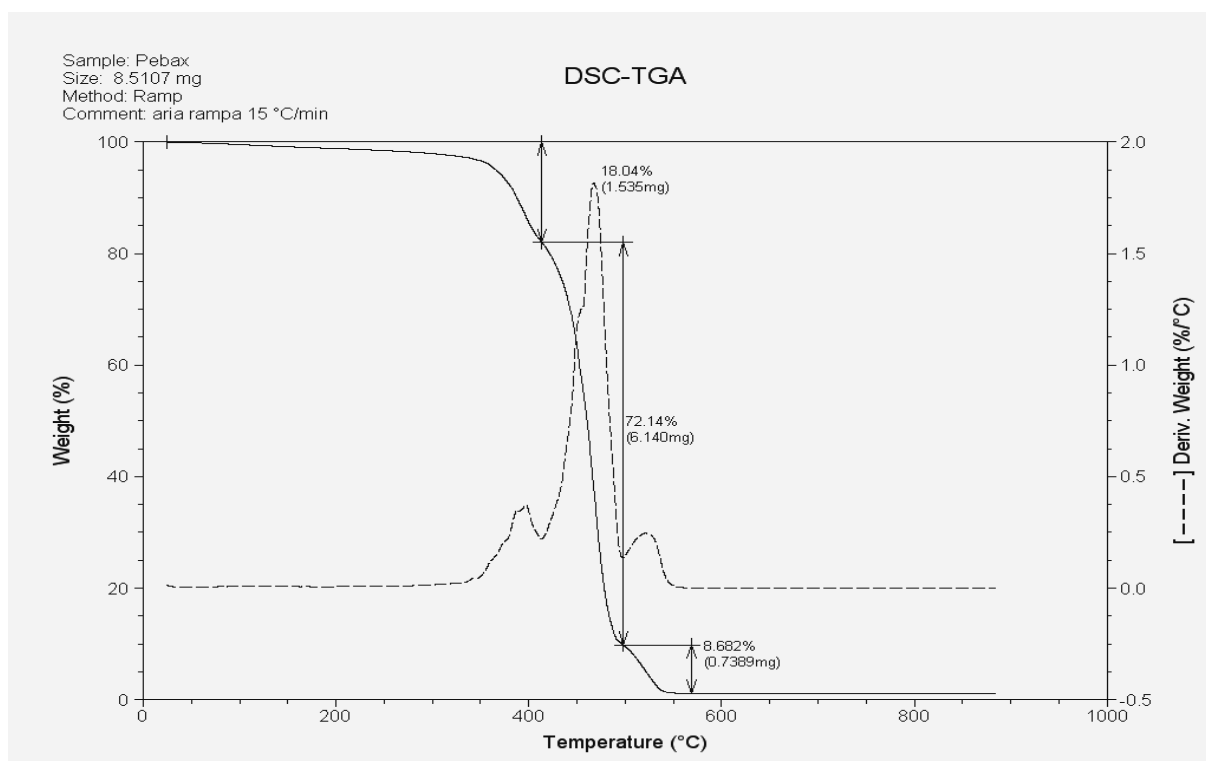


Figura 3.9 Diagramma ottenuto dall'analisi TGA di PEBAX. Sono stati evidenziati le perdite di peso percentuali nei diversi intervalli

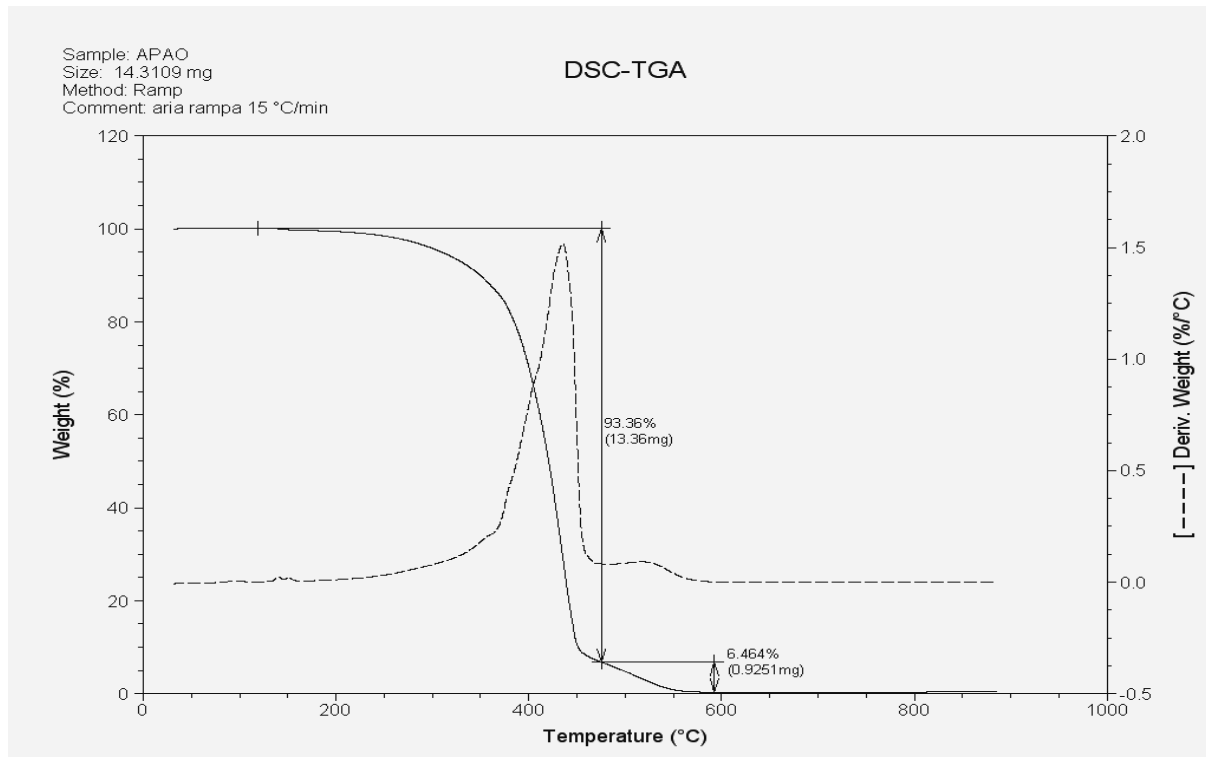


Figura 3.10 Diagramma ottenuto dall'analisi TGA di APAO. Sono stati evidenziati le perdite di peso percentuali nei diversi intervalli

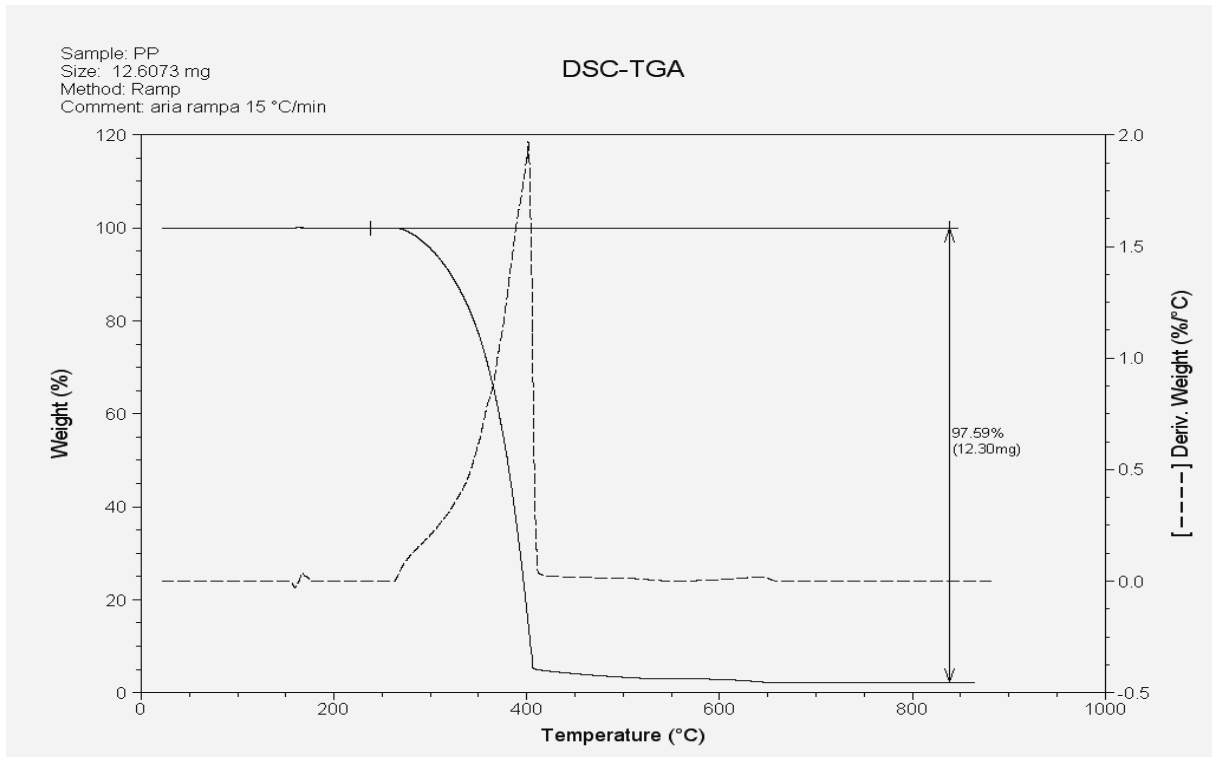


Figura 3.11 Diagramma ottenuto dall'analisi TGA di PP. Sono stati evidenziati le perdite di peso percentuali nei diversi intervalli

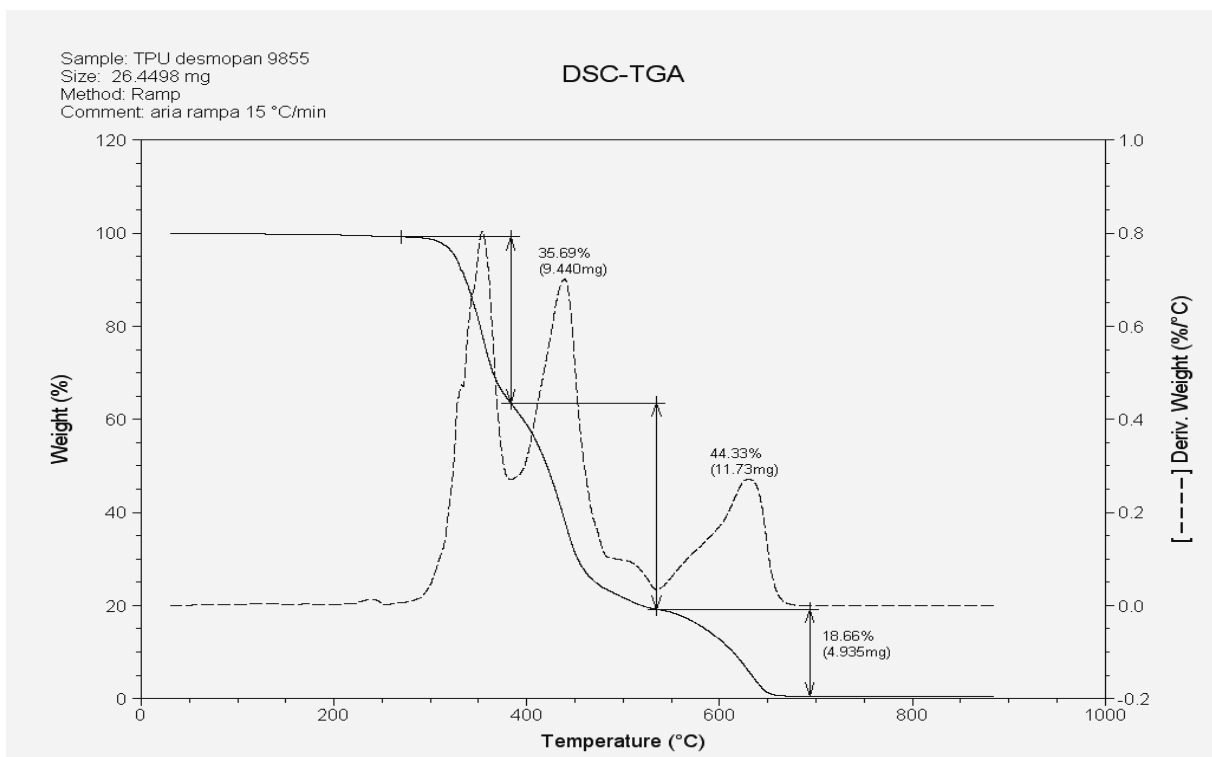


Figura 3.12 Diagramma ottenuto dall'analisi TGA di TPU. Sono stati evidenziati le perdite di peso percentuali nei diversi intervalli

3.4 DMA

Le immagini seguenti mostrano i grafici risultanti dalle analisi meccaniche differenziali in azoto in cui sull'asse ordinato è riportato il valore di storage modulus, loss modulus e $\tan\delta$, mentre sull'ascissa il valore della temperatura.

I materiali esaminati sono PEBAX, PP e TPU, sotto forma di campioni rettangolari di dimensioni idonee alla clamp usata. Nelle prove svolte si è utilizzato il single cantilever che consente misurazioni in flessione con bloccaggio del provino a un singolo estremo.

Sono state evidenziate le temperature a cui corrispondono i picchi delle curve della $\tan\delta$ e quindi le transizioni termiche dei campioni.

Le prove hanno registrato il comportamento e la risposta elastica del materiale sollecitandolo, in singola frequenza di 1Hz, in una rampa di riscaldamento di 5°C al minuto partendo da -60°C e fermandosi a 150°C per non avvicinarsi troppo alla temperatura di fusione dei polimeri causandone il rammollimento.

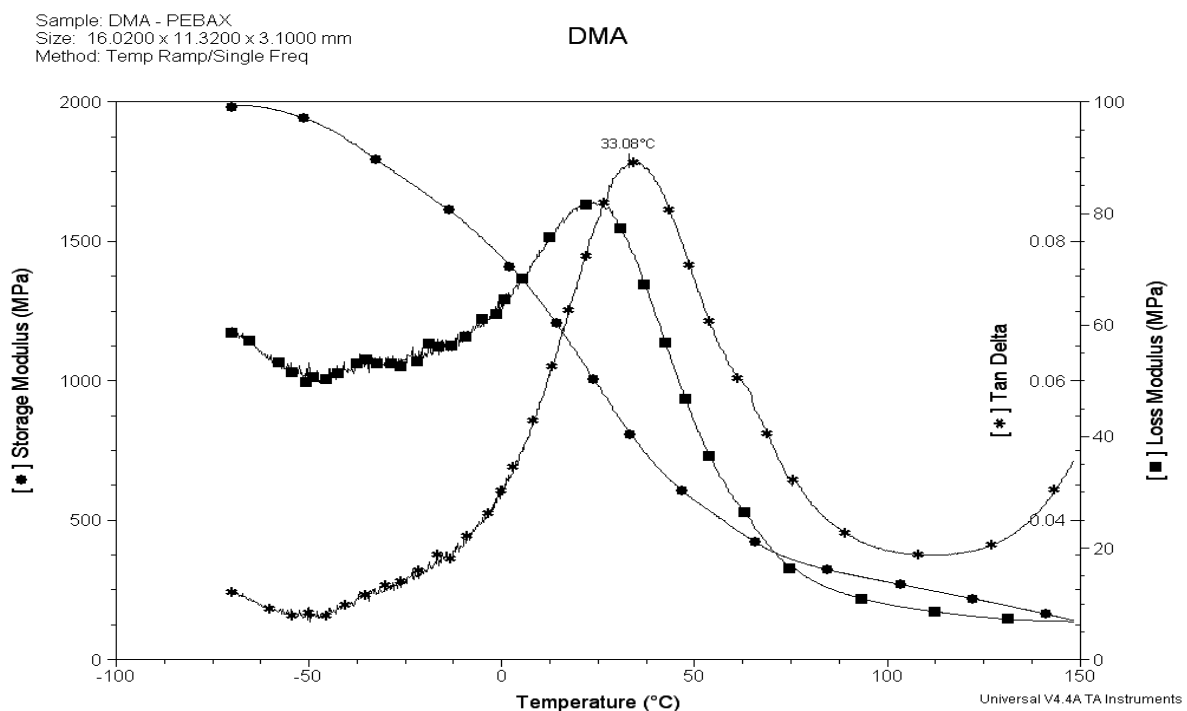


Figura 3.13 Diagramma ottenuto dall'analisi DMA di PEBAX. È stata evidenziata la Tg individuata dal picco della curva Tan Delta

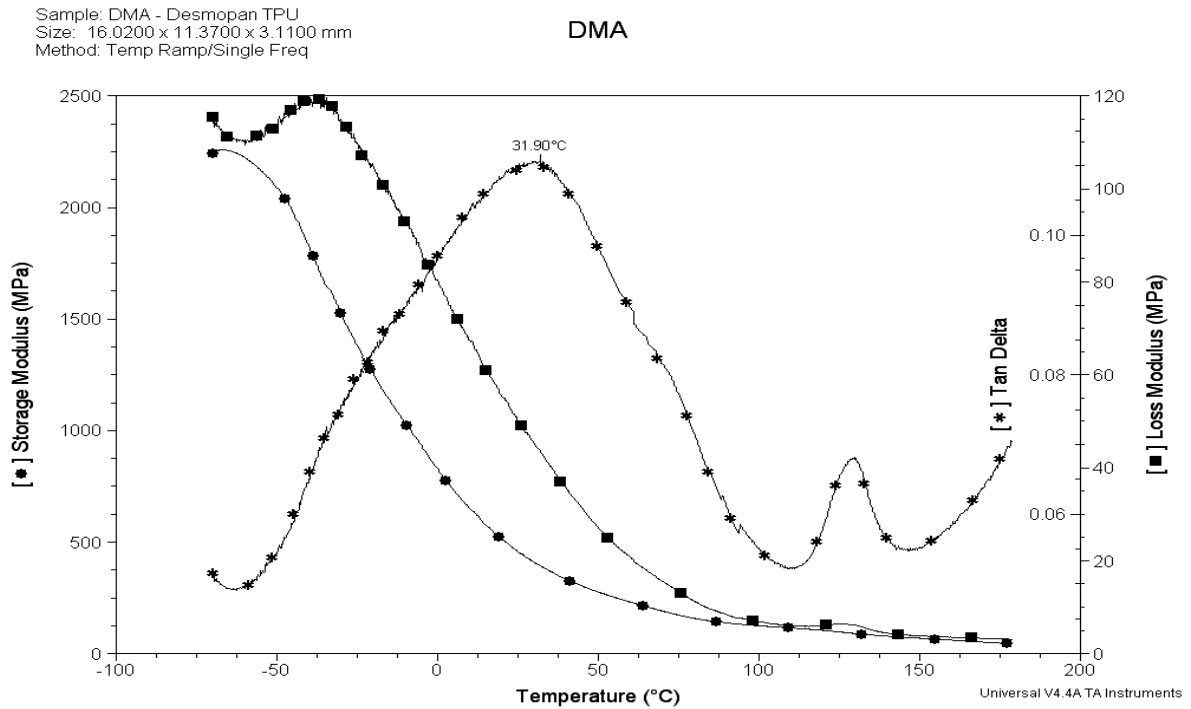


Figura 3.14 Diagramma ottenuto dall'analisi DMA di TPU. È stata evidenziata la Tg individuata dal picco della curva Tan Delta

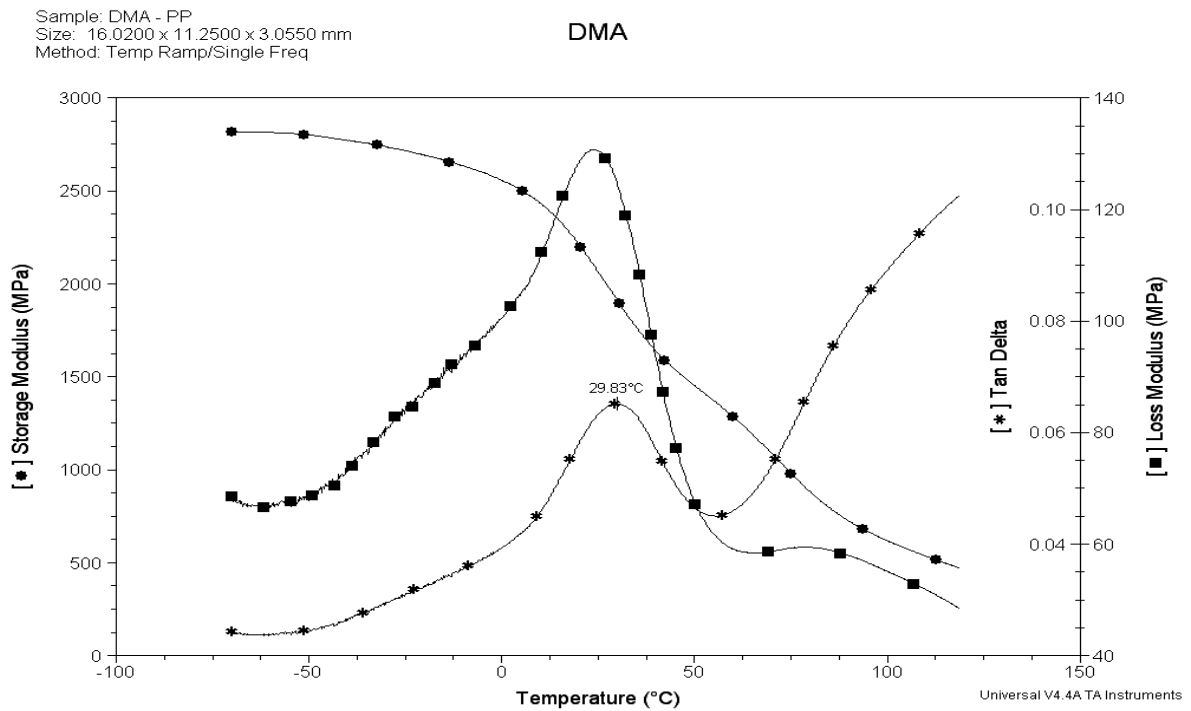


Figura 3.15 Diagramma ottenuto dall'analisi DMA di PP. È stata evidenziata la Tg individuata dal picco della curva Tan Delta

Capitolo 4

Parte sperimentale

4.1 Trattamenti superficiali

I trattamenti superficiali previsti sono l'applicazione di primer e l'uso di plasma atmosferico. I primi favoriscono la compatibilità tra adesivo e provino; il secondo provoca l'attivazione di legami nella superficie. Il trattamento mediante plasma ha richiesto un numero di prove maggiore per definire la migliore combinazione dei parametri.

4.1.1 Primer

I primer sono promotori di adesione che agiscono tramite diversi gruppi chimici bifunzionali; alcuni gruppi sono adattati alla chimica della superficie del substrato mentre altri sono adattati all'adesivo. I prodotti utilizzati sono:

- primer 1 (swift®prime9118): primer per poliolefine prodotto in solo cicloesano;
- primer 2 (swift®col9537): primer per poliestere contenente acetato di etile (adesivo a base di solvente).

L'applicazione dei primer liquidi sulla superficie dei campioni è stata fatta mediante un pennello assicurandosi una stesura omogenea e uniforme.

Prima di procedere all'incollaggio, sono trascorse due ore per permettere al solvente di evaporare totalmente. Nelle prove a trazione si è notato che entrambi i primer mostravano una migliore compatibilità con l'APAO anziché con i campioni. Infatti, la superficie di provino sulla quale la colla non manteneva l'adesione risultava "pulita", ossia non mostrava residui del primer.

4.1.2 Plasma

Lo studio del trattamento superficiale al plasma è stato sviluppato intorno a tre parametri: altezza del porta campioni, velocità di scorrimento e gas utilizzato. I parametri, invece, mantenuti fissi sono:

- potenza: 288-290 V,
- intensità 13-15 A,
- pressione: 1 bar,
- velocità di scorrimento trasversale: è mantenuta ad un valore costante impostato per assicurare la copertura totale dell'area da trattare.

In appendice sono riportate le tabelle con i risultati ottenuti dai trattamenti al plasma nelle diverse condizioni per PEBAX, TPU e PP.

Il primo parametro considerato è l'altezza del provino rispetto la torcia, che varia spostando verticalmente il porta campioni. I valori sono ricavati dal metro di riferimento retrostante tenendo conto dei valori medi dello spessore del provino 3,15 mm e della lastra portante 1,7 mm. I provini sono stati trattati a cinque differenti altezze: 1 cm, 1,6 cm, 2,8 cm, 5,2 cm e 6,4 cm. Il piano porta campioni posto alla sommità, equivalente a zero nel metro di riferimento, dista 5 cm dalla punta della torcia. La velocità di scorrimento longitudinale della torcia è regolabile attraverso una manopola con valori variabili tra zero e dieci. Il valore reale della velocità è stato ricavato dal rapporto tra una lunghezza fissa e il tempo impiegato a percorrerla. Le misurazioni sono state svolte con aria compressa e con velocità di scorrimento massima.

Per il PEBAX, l'effetto massimo è ottenuto a 6,4 cm d'altezza a cui l'angolo di contatto per l'acqua diminuisce di 19° , mentre per il diiodometano di $13,6^\circ$ rispetto il valore di riferimento del provino tal quale.

Per il TPU, i dati riportano variazioni decimali e, pertanto, trascurabili per quanto riguarda l'angolo; una diminuzione per quanto riguarda l'energia superficiale a tutte le altezze. Il migliore risultato si ottiene per 5,2 cm, per cui la frazione polare dell'energia è maggiore.

Tenendo conto dei risultati ottenuti, il secondo parametro variato mantenendo costanti gli altri è la velocità di scorrimento longitudinale. Si è scelta come altezza di analisi 5,2 cm e la velocità è stata variata rispetto al riferimento da dieci a cinque, velocità misurata: 0,55 cm/s, e nel caso del TPU fino a 3, velocità: 0,32 cm/s.

Anche in questo caso il PEBAX è più sensibile al trattamento, ma non riscontra miglioramenti rispetto le condizioni del precedente trattamento.

Il TPU non subisce variazioni degne di nota: rispetto al provino neutro il trattamento a velocità cinque porta a un leggero aumento della SFE; invece, a velocità 3 comporta variazioni trascurabili.

A seguito di queste prove, i campioni di PP sono stati trattati nelle condizioni migliori determinate per PEBAx e TPU: rispettivamente ad altezza 6,4 e velocità dieci; altezza 5,2 e velocità cinque.

Le misurazioni degli angoli di contatto hanno mostrato un peggioramento delle proprietà del PP rispetto al provino non trattato.

Infine, a partire dalle variabili precedentemente determinate, sono stati considerati oltre ad aria compressa ulteriori gas: azoto, argon e una miscela azoto-idrogeno. Le prove sono state svolte ad altezza 6,4 cm e velocità dieci per tutti i gas e nel caso dell'Argon anche ad altezza 5,2 e velocità cinque.

Nel caso del PEBAx, il miglior risultato si riscontra con il trattamento ad Azoto per il quale la SFE raggiunge i $28,58 \pm 0,84$ mN/m, mentre negli altri casi i valori sono pressoché simili.

Per quanto riguarda il TPU, il trattamento ha peggiorato le proprietà, comportando diminuzione della SFE; tuttavia, considerando solo la parte polare, passa da 1,32 mN/m del campione tal quale a 4,53 mN/m del trattato con plasma ad Argon a 5,2 cm e velocità cinque.

Infine, il PP ha mostrato un miglioramento solamente con trattamento ad Argon a 6,4 cm e velocità dieci.

4.2 Incollaggio e Prove di adesione

L'incollaggio è stato effettuato su substrati omogenei nelle seguenti condizioni: privi di trattamento, con applicazione di primer e con attivazione superficiale mediante plasma.

L'adesivo, che alla temperatura ambiente si trova allo stato solido, è stato sciolto in un contenitore per mezzo di un agitatore magnetico riscaldante tra 180°C e 200°C .

Un eventuale scostamento dall'intervallo di temperatura indicato verso temperature più elevate può causare il degrado della colla.

L'adesivo è stato applicato rapidamente con l'ausilio di una spatola su una sezione di dimensione 2 cm x 2 cm all'estremità dei campioni che successivamente sono stati sovrapposti a due a due. I provini, poi, sono stati posti sotto pressione per il tempo necessario al completo indurimento della colla.

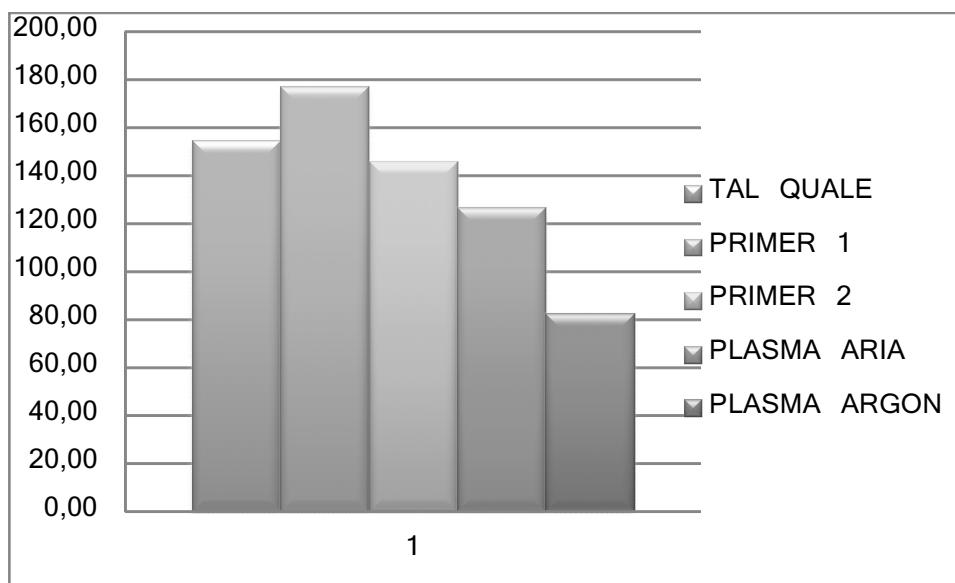
Una volta solidificata, i campioni incollati sono stati sottoposti a prove di trazione con il dinamometro per verificare la bontà dell'adesione. Lo strumento è stato utilizzato in modo da

applicare ai provini uno sforzo di taglio con velocità costante fino rottura del legame. Queste misurazioni consentono di individuare il carico di taglio massimo sopportato prima del distacco.

Si distinguono tre tipi di rottura a seconda della qualità dell'adesione: all'interfaccia per mancata adesione, all'interno dell'adesivo per mancata coesione o all'interno dell'aderendo.

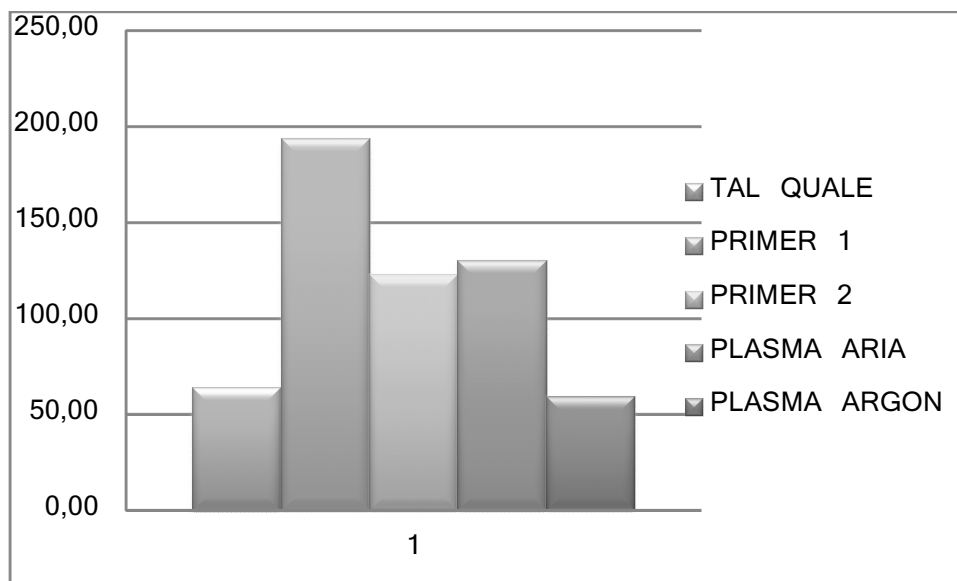
I risultati riportati sono carico di rottura, tempo e forza di adesione, ottenuta dal rapporto tra il carico massimo e la superficie incollata. Le Tabelle riportanti i valori ottenuti sono riportate in appendice; di seguito, invece, gli istogrammi con i valori medi per PEBAX, TPU e PP.

Tabella 4.1 *L'istogramma rappresenta i valori medi di carico ottenuti nelle prove di trazione per il PEBAX*



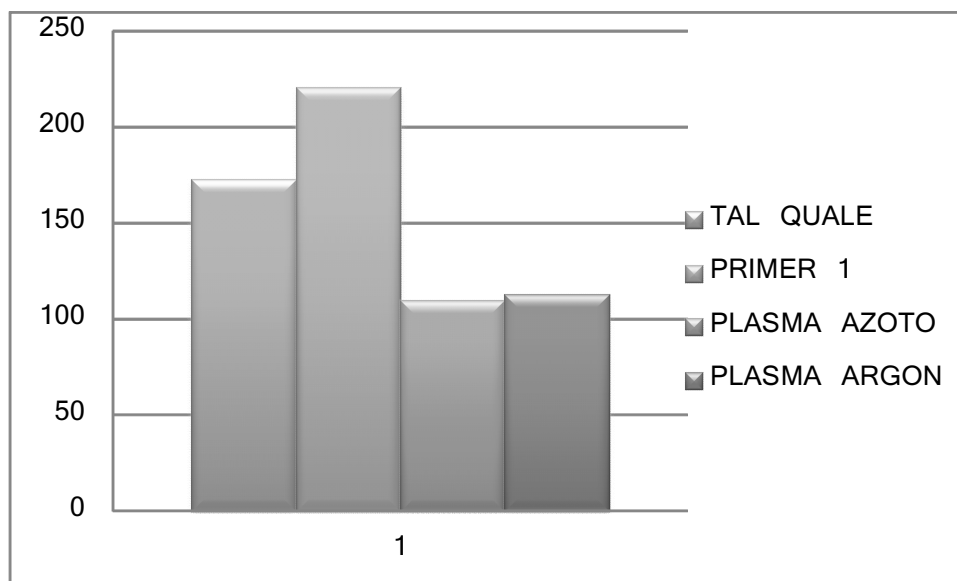
Dal grafico si può osservare che solamente l'applicazione del primer 1 ha incrementato la compatibilità e l'adesione del PEBAX; considerando valori medi, la forza di adesione è passata da 0,39 N/mm² a 0,44 N/mm². Il trattamento al plasma, invece, ha portato a risultati non corrispondenti alle aspettative iniziali.

Tabella 4.2 *L'istogramma rappresenta i valori medi di carico ottenuti nelle prove di trazione per il TPU*



Il TPU, che incollato tal quale mostrava bassa adesione, ha riportato miglioramenti più o meno rilevanti con ogni trattamento, ad eccezione del plasma ad Argon. L'aumento più evidente si riscontra anche nel caso del TPU con primer 1 con il quale la forza di adesione è triplicata. È singolare l'effetto del plasma che, sebbene fosse risultato inferiore rispetto le aspettative nella misura degli angoli di contatto, al momento della trazione ha migliorato l'adesione fra colla e substrato, contrariamente a quanto notato nel PEBAX.

Tabella 4.1 *L'istogramma rappresenta i valori medi di carico ottenuti nelle prove di trazione per il PP*



Il PP appartiene alla classe delle poliolefine e presenta elevata affinità con APAO e quindi buona adesione anche privo di trattamento. L'applicazione del primer 1 prodotto per poliolefine incrementa ulteriormente l'adesione che misurata tramite la forza di adesione aumenta da 0,43 N/mm² a 0,58 N/mm². In questo caso per il trattamento al plasma si è usato Azoto ed Argon a 6,4 cm e velocità dieci, che avevano riportato rispettivamente un peggioramento ed un miglioramento delle proprietà del materiale. Nelle prove a trazione hanno riportato entrambi valori non conformi alle attese con una forza di adesione media di 0,28 N/mm² per il primo e 0,27 N/mm² per il secondo.

Conclusioni

L'analisi dei risultati ottenuti dalle prove di resistenza al taglio portano a definire come migliore trattamento per tutti e tre i materiali considerati l'applicazione del primer 1, che ha incrementato in ogni caso l'adesione.

È interessante considerare gli effetti riscontrati per il trattamento al plasma su campioni di natura diversa.

Si può supporre che lo scopo di tale trattamento è rendere reattiva la superficie del substrato, che l'attivazione comporta un aumento dell'energia superficiale e un conseguente aumento dell'adesione.

Tuttavia, le misurazioni al dinamometro hanno mostrato un andamento contrapposto rispetto i risultati attesi.

Questo comportamento apparentemente contraddittorio è chiarito considerando il tipo di adesivo utilizzato; infatti, nell'introdurre l'APAO si è notato che questa colla mostra maggiore adesione con le superfici a bassa SFE.

A conferma di ciò, sono i risultati ottenuti per il TPU; infatti, il plasma ha riportato miglioramenti nelle prove al dinamometro solo in corrispondenza di diminuzione dell'energia superficiale calcolata attraverso gli angoli di contatto.

Il PP, probabilmente, non ha riportato lo stesso comportamento nel trattamento con Azoto perché la torcia non funzionava correttamente con questo gas a causa di surriscaldamento.

In ogni caso, i miglioramenti riscontrati nel caso del TPU con il trattamento al plasma non sono comparabili con quelli ottenuti dall'applicazione del primer 1 e non convergono dal punto di vista del rapporto qualità prezzo.

È necessario notare che nelle prove di incollaggio l'adesivo è stato steso su entrambe le superfici; tuttavia, è stato verificato che la stesura su un solo substrato non portava modificazione dell'adesione finale.

Lo studio svolto in questa tesi ha riguardato l'analisi dell'adesione fra substrati omogenei; sviluppi futuri prevedono l'assemblaggio di campioni eterogenei, quali PP- TPU e PP-PEBAX, e l'introduzione di ulteriori materiali e adesivi più compatibili.

Appendice

Tabella A Valori degli angoli di contatto e della SFE misurati attraverso il metodo di Owens-Wendt per i campioni di PEBA_X trattati con plasma a diverse condizioni

Metodo calcolo: Owens-Wendt

	θ (°)		Dispers part (mN/m)	Polar Part (mN/m)	Total surface energy (mN/m)	altezza	v	gas
	Acqua (Busscher)	Diiodo- Metano (Fowk)						
1	98,2 ± 3,23	70,9 ± 26,42	19,33 ± 4,69	4,11 ± 1,34	23,44 ± 6,03 /	/	/	/
2	87,5 ± 2,62	59,3 ± 2,90	25,53 ± 0,60	4,36 ± 0,20	29,89 ± 0,80	0,6	10	aria
3	90,9 ± 1,70	64,5 ± 14,12	22,98 ± 2,73	3,79 ± 0,69	26,77 ± 3,42	1,2	10	aria
4	87,0 ± 1,30	57,2 ± 1,40	26,80 ± 0,29	4,22 ± 0,10	31,01 ± 0,39	2,4	10	aria
5	97,5 ± 1,20	57,8 ± 2,62	28,82 ± 0,57	1,04 ± 0,07	29,86 ± 0,64	4,8	10	aria
6	85,7 ± 2,05	54,3 ± 2,34	28,34 ± 0,51	4,31 ± 0,16	32,66 ± 0,67	4,8	5	aria
7	79,2 ± 1,18	57,3 ± 0,67	24,99 ± 0,14	8,06 ± 0,10	33,05 ± 0,24	6	10	aria
8	91,9 ± 2,65	60,6 ± 3,22	25,7 ± 0,66	2,88 ± 0,18	28,58 ± 0,84	6	10	azoto
9	91,3 ± 2,19	69,5 ± 2,53	19,91 ± 0,46	4,5 ± 0,18	24,41 ± 0,64	6	10	argon
10	92,5 ± 2,75	71,7 ± 3,9	18,83 ± 0,68	4,38 ± 0,25	23,2 ± 0,93	4,8	5	argon
11	94,9 ± 1,67	71,4 ± 2,82	19,43 ± 0,5	3,38 ± 0,15	22,81 ± 0,65	6	10	N-H

Tabella B Valori degli angoli di contatto e della SFE misurati attraverso il metodo di Owens-Wendt per i campioni di TPU trattati con plasma a diverse condizioni

Metodo calcolo: Owens-Wendt

	θ (°)		Dispers part (mN/m)	Polar Part (mN/m)	Total surface energy (mN/m)	altezza	v	gas
	Acqua (Busscher)	Diiodo- Metano (Fowk)						
1	98,3 ± 2,55	62,9 ± 1,38	25,60 ± 0,29	1,32 ± 0,08	26,92 ± 0,37 /	/	/	/
2	100,4 ± 2,87	67,9 ± 0,95	22,74 ± 0,20	1,30 ± 0,09	24,04 ± 0,28	0,6	10	aria
3	101,3 ± 0,04	67,7 ± 1,05	23,10 ± 0,20	1,10 ± 0,03	24,19 ± 0,23	1,2	10	aria
4	96,1 ± 1,45	67,0 ± 2,52	22,46 ± 0,48	2,36 ± 0,11	24,81 ± 0,60	2,4	10	aria
5	97,8 ± 1,11	65,2 ± 3,91	24,00 ± 0,77	1,66 ± 0,13	25,66 ± 0,90	4,8	10	aria
6	97,5 ± 1,20	61,9 ± 0,99	26,12 ± 0,21	1,39 ± 0,05	27,51 ± 0,25	4,8	5	aria
7	103,2 ± 1,04	65,3 ± 1,16	25,06 ± 0,24	0,57 ± 0,03	25,64 ± 0,27	4,8	3	aria
8	97,6 ± 1,99	64,3 ± 0,92	24,54 ± 0,19	1,61 ± 0,07	26,14 ± 0,26	6	10	aria
9	101,7 ± 1,04	73,2 ± 0,29	19,64 ± 0,06	1,54 ± 0,03	21,18 ± 0,09	6	10	azoto
10	101,7 ± 1,04	74,7 ± 2,98	18,7 ± 0,52	1,71 ± 0,1	20,41 ± 0,62	6	10	argon
11	92,8 ± 1,66	73,1 ± 0,33	17,99 ± 0,07	4,53 ± 0,09	22,52 ± 0,16	4,8	5	argon
12	104 ± 1,18	71,2 ± 0,49	21,35 ± 0,1	0,87 ± 0,03	22,22 ± 0,13	6	10	N-H

Tabella C Valori degli angoli di contatto e della SFE misurati attraverso il metodo di Owens-Wendt per i campioni di PP trattati con plasma a diverse condizioni

Metodo calcolo: Owens-Wendt

	θ (°)		Dispers part (mN/m)	Polar Part (mN/m)	Total surface energy (mN/m)	altezza	v	gas
	Acqua (Busscher)	Diiodo- Metano (Fowk)						
1	81,2 ± 4,96	53,8 ± 3,08	27,62 ± 0,67	6,31 ± 0,36	33,92 ± 1,03 /	/	/	/
6	84,4 ± 0,65	58,1 ± 1,76	25,64 ± 0,36	5,50 ± 0,11	31,14 ± 0,47	4,8	5	aria
8	84,1 ± 3,08	60,6 ± 4,01	23,99 ± 0,8	6,12 ± 0,31	30,11 ± 1,11	6	10	aria
9	84,7 ± 5,05	74,3 ± 1,55	15,87 ± 0,27	8,94 ± 0,39	24,81 ± 0,67	6	10	azoto
10	66,4 ± 1,79	63,9 ± 6,89	18,58 ± 1,2	18,73 ± 0,77	37,31 ± 1,97	6	10	argon
11	78,9 ± 6,75	67,3 ± 4,06	18,87 ± 0,73	10,66 ± 0,64	29,53 ± 1,37	4,8	5	argon
12	82,7 ± 4,29	82,3 ± 6,87	11,30 ± 0,93	12,56 ± 0,71	23,86 ± 1,65	6	10	N-H

Tabella D Valori della forza di adesione calcolati secondo la normativa EN 1465:1995 per PEBAX non trattato, con applicazione di primer 1, con applicazione di primer 2, con trattamento al plasma ad aria e ad argon ad altezza 6 e velocità 10

provino	F rottura (N)	t (s)	Sforzo (N/mm ²)
Tal quale			
1	145,5	108,7	0,36
2	156,63	39,5	0,39
3	162,13	47	0,41
Primer 1			
1	175	62,9	0,44
2	176,25	107,5	0,44
3	180,38	88,7	0,45
Primer 2			
1	138,38	42,1	0,35
2	145,75	44,2	0,36
3	154,38	46,8	0,39
Plasma Aria			
1	147,63	35,2	0,37
2	121,5	40,5	0,30
3	111,13	37,7	0,28
Plasma Argon			
1	80,75	60,6	0,20
2	95	58,8	0,24
3	71,88	59	0,18

Tabella E Valori della forza di adesione calcolati secondo la normativa EN 1465:1995 per TPU non trattato, con applicazione di primer 1, con applicazione di primer 2, con trattamento al plasma ad aria e ad argon ad altezza 4,8 e velocità 5

provino	F rottura (N)	t (s)	Sforzo (N/mm ²)
Tal quale			
1	62,38	15	0,16
2	62,5	37,8	0,16
3	67,25	28,1	0,17
Primer 1			
1	175,38	85,8	0,44
2	209	68,2	0,52
3	223,63	78,2	0,56
Primer 2			
1	110	42,7	0,28
2	122,88	54,5	0,31
3	136,13	59	0,34
Plasma Aria			
1	105,13	40,3	0,26
2	142,75	42,3	0,36
3	143,25	37,2	0,36
Plasma Argon			
1	59,63	35	0,15
2	67,5	37,5	0,17
3	51,38	39,5	0,13

Tabella F Valori della forza di adesione calcolati secondo la normativa EN 1465:1995 per PP non trattato, con applicazione di primer 1, con trattamento al plasma ad argon e ad azoto ad altezza 6 e velocità 10

provino	F rottura (N)	t (s)	Sforzo (N/mm ²)
Tal quale			
1	181,88	195,9	0,45
2	183,88	63,5	0,46
3	153,63	246,2	0,38
Primer 1			
1	203,13	59,9	0,51
2	206,63	67,7	0,52
3	235,88	85,1	0,59
Plasma Argon			
1	95,63	65	0,24
2	121,88	57,1	0,30
3	112,38	54	0,28
Plasma Azoto			
1	127,25	75,7	0,32
2	109,5	58,1	0,27
3	102,13	54,4	0,26

Riferimenti Bibliografici

Bárdos L. , H. Baránková, *Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications*, Thin Solid Films, **518**, (2010) 6705-6713

Kaminska A. , H. Kaczmarek , J. Kowalonek, *The influence of side groups and polarity of polymers on the kind and effectiveness of their surface modification by air plasma action*, European Polymer Journal, **38**, (2002) 1915–1919

Packham D. E. , *Work of adhesion: contact angles and contact mechanics*, International Journal of Adhesion & Adhesives, **16**, (1996) 121–128

Rudawska A., E. Jacniacka, *Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen–Wendt method*, International Journal of Adhesion & Adhesives, **29**, (2009) 451–457

Siti Web

www.arkema.com

(ultimo accesso 22/11/2011)

www.bayer.it

(ultimo accesso 13/11/2011)

www.forbo.it

(ultimo accesso 13/11/2011)

www.tainstruments.com

(ultimo accesso 28/10/2011)