



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN

INGEGNERIA DEI MATERIALI

**CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETA' FISICO-MECCANICHE IN
FUNZIONE DELL'UMIDITA' RESIDUA DI POLIMERI TRATTATI IN SISTEMI DI
DEUMIDIFICAZIONE INNOVATIVI AD ALTO CONTENUTO TECNOLOGICO**

Relatore: Ch.mo Prof. Michele Modesti

Correlatore: Dott. Ing. Stefano Trabacchin

Correlatore: Dott. Ing. Stefano Besco

Laureando: Matteo Marin

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

“Esercitare liberamente il proprio ingegno, ecco la vera felicità”

Aristotele

Indice

Indice	5
Introduzione	9
Scopo della Tesi e Descrizione Azienda	11

PARTE TEORICA

Capitolo 1 Assorbimento dell'Umidità nei Materiali Polimerici.....	13
1.1 Materiali Polimerici Igroscopici e Non Igroscopici.....	13
1.2 Importanza dell'Umidità Residua dei Granuli Polimerici	17
1.3 Teoria della Diffusione	21
Capitolo 2 Impianti di Deumidificazione per Materiali Polimerici.....	25
2.1 Teoria e Variabili del Processo di Essiccazione	25
2.2 Gli Impianti di Deumidificazione ed Essiccazione più comuni.....	32
2.3 L'Innovativa Tipologia di Deumidificatori Moretto.....	38

PARTE SPERIMENTALE

Capitolo 3 Materiali e Metodi	51
<i>PRIMA PARTE: Caratterizzazione Fisico-Meccanica al variare dell'Umidità Residua dei Granuli Polimerici di partenza</i>	
3.1 Introduzione	51
3.2 Polimeri Impiegati.....	52
3.2.1 Polimetilmetacrilato	52
3.2.2 Poliammide 6 caricata con 30% Fibre Vetro	54

3.3	Deumidificazione dei Granulati Polimerici	57
3.4	Misuratore di Umidità.....	59
3.5	Preparazione dei Provini	61
3.5.1	Stampaggio ad Iniezione.....	61
3.5.2	Condizionamento dei Provini	64
3.6	Caratterizzazione Fisica	65
3.6.1	Densità	65
3.6.2	Peso Specifico Apparente	66
3.6.3	Assorbimento di Umidità.....	67
3.7	Caratterizzazione Reologica: Melt Flow Index	68
3.8	Caratterizzazione Meccanica	70
3.8.1	Prova a Trazione	73
3.8.2	Prova a Flessione	75
3.9	Caratterizzazione Termica	76
3.9.1	Analisi Dinamico Meccanica	76
3.9.2	Calorimetria a Scansione Differenziale	79

SECONDA PARTE: Curve di Deumidificazione per confrontare la Tramoggia Tradizionale TC rispetto all'Innovativa Tramoggia OTX

3.10	Prove di Deumidificazione	81
------	---------------------------------	----

Capitolo 4 Risultati e Analisi..... 83

PRIMA PARTE: Caratterizzazione Fisico-Meccanica al variare dell'Umidità Residua dei Granuli Polimerici di partenza

4.1	Caratterizzazione Fisica	83
4.1.1	Densità	83
4.1.2	Peso Specifico Apparente	84

4.1.3	Assorbimento di Umidità	84
4.2	Deumidificazione dei Granulati Polimerici.....	86
4.3	Caratterizzazione Reologica: Melt Flow Index	91
4.4	Preparazione dei Provini	95
4.4.1	Stampaggio ad Iniezione	95
4.4.2	Condizionamento dei Provini	98
4.5	Caratterizzazione Meccanica.....	99
4.5.1	Prova a Trazione	99
4.5.1.1	Polimetilmetacrilato	99
4.5.1.2	Poliammide 6 caricata 30% Fibre Vetro	102
4.5.2	Prova a Flessione.....	109
4.5.2.1	Polimetilmetacrilato	109
4.5.2.2	Poliammide 6 caricata 30% Fibre Vetro	112
4.6	Caratterizzazione Termica.....	118
4.6.1	Analisi Dinamico Meccanica	118
4.6.1.1	Polimetilmetacrilato	118
4.6.1.2	Poliammide 6 caricata 30% Fibre Vetro	122
4.6.2	Calorimetria a Scansione Differenziale	128
4.6.2.1	Polimetilmetacrilato	128
4.6.2.2	Poliammide 6 caricata 30% Fibre Vetro	130

SECONDA PARTE: Curve di Deumidificazione per confrontare la Tramoggia Tradizionale TC rispetto all'Innovativa Tramoggia OTX

4.7	Prove di Deumidificazione di PMMA	135
4.8	Prove di Deumidificazione di PA 6	140

Capitolo 5	Conclusioni.....	147
-------------------	-------------------------	------------

Appendice A: Materie Prime	153
Riferimenti Bibliografici.....	155

Introduzione

Nell'attività di tesi di seguito esposta si studia il processo di deumidificazione dei granulati di materiale plastico e l'influenza che il grado di umidità residua dei granuli stessi ha sulle caratteristiche fisico-meccaniche finali del prodotto stampato ad iniezione.

La deumidificazione, ossia l'asportazione dell'acqua contenuta nei granuli polimerici, è un'operazione ormai irrinunciabile nella lavorazione delle materie plastiche per ottenere manufatti che rispettino gli standard qualitativi richiesti dal mercato, poiché una quantità relativamente elevata di acqua trattenuta nel materiale di partenza, può generare delle difettosità che pregiudicano in modo irreversibile le caratteristiche e l'aspetto finale del manufatto stampato. La maggior parte dei materiali polimerici durante la fase di sintesi, trasporto e stoccaggio assorbe umidità, raggiungendo un valore di equilibrio con l'ambiente. Le successive operazioni di trasformazione dei polimeri (stampaggio ad iniezione, estrusione, soffiaggio, ecc.) prevedono il riscaldamento e la fusione della materia prima. In tali condizioni, la presenza di umidità nei granuli può influenzare pesantemente il processo, specie se le temperature in gioco sono tali da provocare l'evaporazione dell'acqua. Infatti, l'acqua può diventare vapore, dando origine alla formazione di bolle e striature sulla superficie del manufatto, compromettendone sia le caratteristiche meccaniche che estetiche. Inoltre, possono avvenire reazioni di idrolisi che portano alla formazione di sottoprodotti e alla variazione del peso molecolare del polimero, alterandone le proprietà chimiche e meccaniche oltrechè reologiche. Prima di cominciare qualsiasi processo di trasformazione del polimero nel manufatto finale, è necessario procedere ad un'accurata essiccazione dei granuli, per asportare la quantità d'acqua in eccesso e raggiungere la percentuale di acqua residua richiesta (chiamata "percentuale limite d'acqua" o "percentuale limite d'impiego"). Le materie plastiche in granuli da sottoporre a deumidificazione vengono, tipicamente, stoccate in tramogge (o sili) che sono collegate ad un dispositivo che insuffla all'interno aria calda e secca. Una volta entrata in tramoggia, l'aria secca attraversa la massa di granuli di materiale plastico da deumidificare, asporta l'umidità in essi contenuta e fuoriesce dalla tramoggia attraverso un apposito condotto d'uscita. Pur consapevoli della necessità del trattamento di deumidificazione preliminare, molti trasformatori sottovalutano le conseguenze negative di un'operazione condotta scorrettamente e, soprattutto, trascurano le perdite energetiche che questa fase comporta nell'intero ciclo di produzione del manufatto. Nel lavoro di tesi, si verifica come, utilizzando un nuovo sistema di deumidificazione che presenta una geometria interna della tramoggia innovativa, si ottengano performance

migliorate, maggiore qualità del prodotto finito, un'umidità del granulo più uniforme in un tempo più contenuto e, di conseguenza, notevoli riduzioni dei costi di trattamento del materiale polimerico.

In particolare, nella prima parte della tesi, si è scelto di studiare, e convalidare sperimentalmente, la variazione delle proprietà fisico-meccaniche in funzione della percentuale di umidità residua considerando due diversi materiali polimerici: Poliammide caricata 30% con fibre vetro (PA 6) e Polimetilmetacrilato non caricato (PMMA). Per entrambi i materiali si sono stampati ad iniezione vari provini normati, partendo da granulati che contenevano una diversa percentuale d'acqua ed, in seguito, si è passati alla caratterizzazione fisico-meccanica, studiando le proprietà dei campioni stampati ad iniezione in funzione dell'umidità residua dei granuli di partenza.

Nella seconda parte della tesi, invece, si è passati al confronto tra la tipologia tradizionale di deumidificatori e la nuova tipologia di deumidificatori prodotti dall'azienda Moretto Plastics Automation S.p.A. studiando i miglioramenti che si ottengono in termini di umidità residua, tempo di trattamento e qualità del prodotto finale.

Scopo della Tesi e Descrizione Azienda

L'attività di tesi di seguito esposta è stata svolta presso l'azienda Moretto Plastics Automation S.p.A. di Massanzago (PD) in cooperazione con il Laboratorio di Ingegneria dei Polimeri presso il DPCI (Dipartimento Processi Chimici dell'Ingegneria) dell'Università di Padova. L'azienda Moretto Plastics Automation S.p.A. (in Figura 1) è specializzata nella progettazione e costruzione di automazioni per la trasformazione delle materie plastiche. Orientata all'internazionalizzazione, è presente in 52 paesi di tutti i continenti con propri distributori qualificati. Ha 6 filiali commerciali per consentire un servizio efficiente di fornitura ed assistenza tecnica in tutto il mondo. Per mantenere standard qualitativi d'eccellenza, la produzione è integralmente realizzata in Italia, nei quattro stabilimenti di Massanzago che raggiungono una superficie complessiva di 22 mila mq coperti.

L'azienda Moretto Plastics Automation opera, in particolare, nei segmenti:

- Alimentazione monofase e trifase;
- Essiccazione singola e centralizzata;
- Deumidificazione singola e centralizzata;
- Dosaggio volumetrico singolo e centralizzato;
- Dosaggio gravimetrico;
- Granulazione;
- Sistemi di alimentazione centralizzata;
- Sistemi di stoccaggio;
- Sistemi di distribuzione automatica;
- Sistemi di refrigerazione singola e centralizzata;
- Termoregolazione stampi;
- Sistemi di controllo e supervisione.

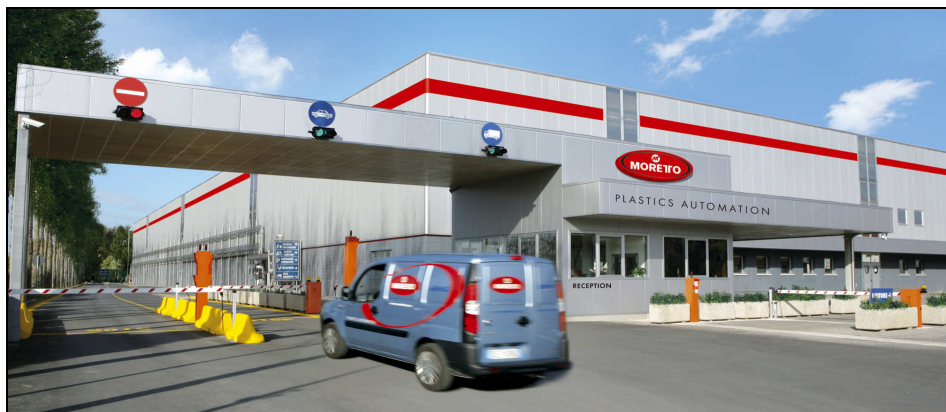


Figura 1: Moretto Plastics Automation S.p.A.

Il lavoro è stato coordinato dal reparto di Ricerca e Sviluppo dell'azienda, che studia la progettazione di innovative tecnologie e nuovi prodotti, ed una parte delle prove sperimentali è stata svolta presso il Laboratorio di Ingegneria dei Polimeri dell'Università di Padova.

Il Laboratorio di Ingegneria dei Polimeri è situato presso il DPCI (Dipartimento Processi Chimici dell'Ingegneria) dell'Università di Padova ed è composto da personale altamente qualificato nell'ambito della scienza e tecnologia dei materiali polimerici, che svolge da più di 25 anni attività di ricerca in ambito accademico e in collaborazione con piccole e grandi aziende operanti nel settore delle materie plastiche.

Lo scopo della prima parte della tesi è stato verificare come, in funzione di un diverso contenuto di umidità residua dei granuli plastici di partenza, corrispondano diverse proprietà fisico-meccaniche finali del manufatto stampato. Per farlo si è scelto di utilizzare Polimetilmetacrilato non caricato e Poliammide 6 (Nylon 6) caricata 30% con fibre di vetro, materiali già presenti e conosciuti in azienda. Entrambi i materiali sono stati deumidificati opportunamente in modo da ottenere varie campionature con differenti valori di umidità residua. Una volta stampati ad iniezione i provini normati si è passati alla caratterizzazione fisico-meccanica per verificare il diverso comportamento dei materiali in funzione dell'umidità residua dei granuli di partenza. In particolare, si sono effettuate prove reologiche di melt flow index per osservare i cambiamenti nella viscosità del fuso, prove meccaniche a trazione e a flessione per verificare il peggioramento del modulo elastico e del carico a rottura ed analisi dinamico meccanica (DMA) e calorimetria a scansione differenziale (DSC) per constatare la diminuzione della temperatura di transizione vetrosa (T_g) all'aumentare dell'umidità residua del polimero.

Nella seconda parte della tesi si sono effettuate prove di deumidificazione di polimetilmetacrilato non caricato e poliammide 6 (Nylon 6) caricata 30% con fibre di vetro, confrontando la nuova tipologia dei deumidificatori rispetto ai sistemi tradizionali. Lo scopo del lavoro è stato verificare che, utilizzando un nuovo sistema di deumidificazione che presenta una geometria interna della tramoggia innovativa, si ottengono performance migliorate, maggiore qualità del prodotto finito, un'umidità del granulo più uniforme in un tempo più contenuto e, di conseguenza, notevoli riduzioni dei costi di trattamento del materiale polimerico.

PARTE TEORICA

Capitolo 1

ASSORBIMENTO DELL'UMIDITA' NEI MATERIALI POLIMERICI

1.1 Materiali Polimerici Igroscopici e Non Igroscopici

Tutte le materie polimeriche durante la fase di sintesi, di trasporto e di stoccaggio hanno la tendenza a trattenere l'umidità, raggiungendo un valore di equilibrio con l'ambiente, che dipende dal tipo di polimero, dall'umidità e dalla temperatura dell'aria, dalle dimensioni del granulo e da molti altri fattori che si studieranno dettagliatamente nel prossimo capitolo. In base alla capacità di assorbire le molecole d'acqua presenti nell'ambiente circostante, le materie plastiche si possono suddividere in: igroscopiche e non igroscopiche. Nei polimeri igroscopici l'acqua è assorbita all'interno del granulo plastico e si lega chimicamente con il materiale stesso. Appartengono a questo gruppo polimeri ingegneristici come poliammide (PA), policarbonato (PC), polimetilmetacrilato (PMMA), polietilentereftalato (PET), acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS). Nei polimeri non igroscopici, invece, l'acqua non penetra all'interno del materiale ma si deposita solo sulla superficie. Polietilene (PE), polipropilene (PP), polistirene (PS) sono polimeri di questo tipo. Il processo di asportazione dell'umidità superficiale nei materiali non igroscopici risulta essere semplice e veloce e richiede l'utilizzo di essiccatori ad aria calda, i quali saranno descritti dettagliatamente nel prossimo capitolo. Nel caso dei polimeri igroscopici, invece, la rimozione dell'umidità residua è più difficoltosa e richiede l'utilizzo di deumidificatori nei quali l'aria calda, insufflata per asportare l'acqua contenuta nei granulati polimerici, è preventivamente deumidificata^[1].

Molti polimeri tecnici (chiamati anche "tecnopolimeri" o "polimeri ingegneristici") sono igroscopici e sono caratterizzati da una determinata percentuale di umidità che li rende saturi e da una precisa velocità di assorbimento^[2]. Quando un polimero igroscopico è esposto all'atmosfera, le molecole d'acqua diffondono all'interno della struttura polimerica legandosi alle catene molecolari e causando la riduzione dei legami intermolecolari e aumentando la mobilità delle molecole, fungendo da plastificante. In generale

l'igroscopicità di un polimero è legata alla polarità della struttura chimica delle macromolecole del polimero stesso^[3].

Un'importante caratteristica dell'acqua è data dalla polarità della sua molecola, con momento di dipolo molecolare pari a 1,847 D. La molecola dell'acqua forma un angolo di 104,5° con l'atomo di ossigeno al vertice e i due atomi di idrogeno alle due estremità. Dato che l'ossigeno ha una elettronegatività maggiore, il vertice della molecola ospita una parziale carica elettrica negativa (δ^-), mentre le estremità recano una parziale carica elettrica positiva (δ^+), come rappresentato in Figura 1.1. Una molecola che presenta questo squilibrio di cariche elettriche è detta essere un dipolo elettrico^[4].

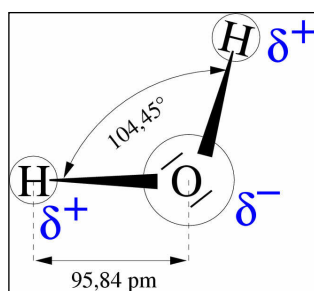


Figura 1.1: Polarità della molecola d'acqua

Nella struttura molecolare di molti polimeri igroscopici è presente il *gruppo carbonilico*, che è un gruppo funzionale costituito da un atomo di carbonio e uno d'ossigeno legati da un doppio legame. La particolarità di questo gruppo è che l'ossigeno è molto elettronegativo e conferisce una polarità al legame. Dato che l'ossigeno ha una elettronegatività maggiore, esso ospita una parziale carica elettrica negativa (δ^-), mentre al carbonio rimane una parziale carica elettrica positiva (δ^+), come rappresentato in Figura 1.2.

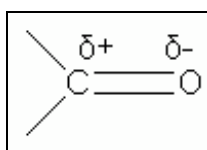


Figura 1.2: Polarità del gruppo carbonilico

Polimeri che contengono molti gruppi carbonilici presentano, quindi, una carica negativa sull'ossigeno che attrae la carica positiva presente sull'atomo di idrogeno della molecola d'acqua. L'attrazione tra la carica positiva e quella negativa genera un legame debole chiamato a ponte d'idrogeno (come in Figura 1.3).

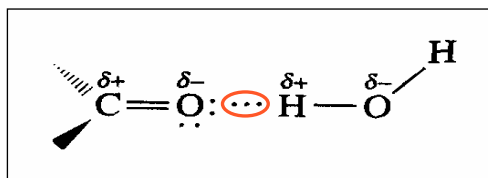


Figura 1.3: Legame a ponte d'idrogeno tra gruppo carbonilico e molecola d'acqua

Il gruppo carbonilico è presente in molti polimeri igroscopici come policarbonato (PC), polietilentereftalato (PET) e polibutilentereftalato (PBT), in Figura 1.4. I legami a ponte d'idrogeno sono deboli rispetto ai forti legami presenti nella catena polimerica, ma sono forti abbastanza da provocare l'adsorbimento delle molecole d'acqua fino ad un valore d'equilibrio che è caratteristico per ogni tipo diverso di polimero^[5].

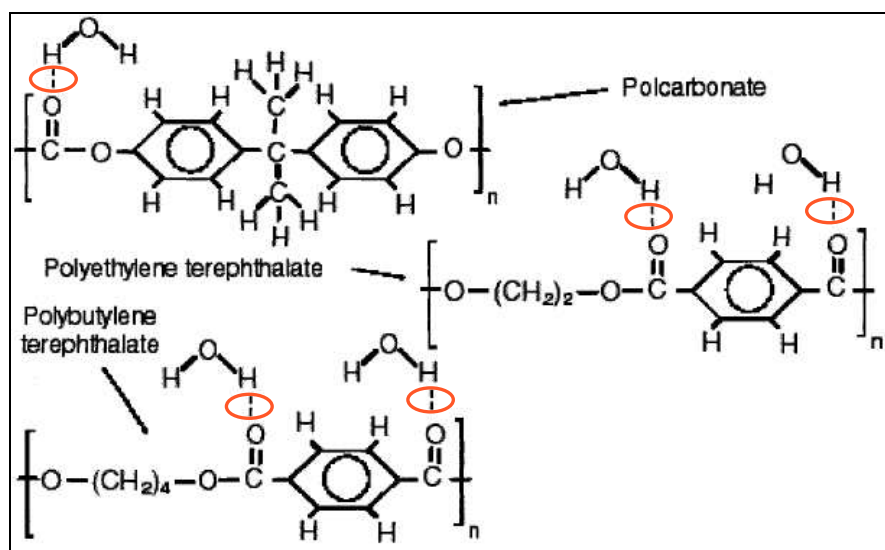


Figura 1.4: Alcuni polimeri igroscopici contenenti il gruppo carbonilico che genera legami a ponte d'idrogeno con le molecole d'acqua (in rosso)

Nelle poliammidi (in Figura 1.5) l'idrogeno legato all'azoto ha una debole carica positiva, poiché l'atomo di azoto è molto più elettronegativo dell'atomo di idrogeno, e una volta attratto dalla carica negativa dell'ossigeno della molecola d'acqua forma un legame a ponte d'idrogeno. Inoltre anche nelle poliammidi è presente il gruppo carbonilico che forma legami deboli con l'idrogeno presente nelle molecole d'acqua^[6].

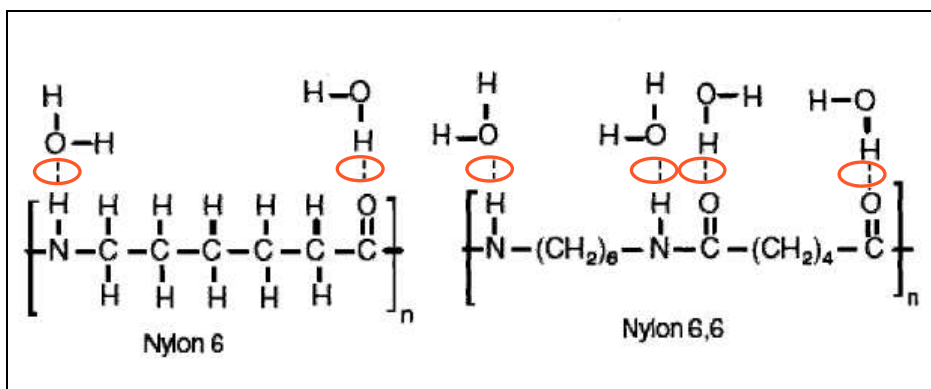


Figura 1.5: Adsorbimento di molecole d'acqua nelle poliammidi che generano legami a ponte d'idrogeno con le molecole d'acqua (in rosso)

L'igroscopicità dei polimeri, quindi, è legata alla struttura delle macromolecole e alla formazione di legami a ponte d'idrogeno che provocano l'adsorbimento dell'umidità. Infatti polimeri che contengono il gruppo carbonilico e polimeri come le poliammidi sono igroscopici ed assorbono umidità attraverso la formazione di legami ad idrogeno (in Tabella 1.1).

I polimeri non polari (in Tabella 1.2), invece, come le poliolefine (polipropilene e polietilene) e polistirene non assorbono umidità attraverso legami a idrogeno^[7].

Tabella 1.1: Polimeri igroscopici più comuni

Acrilonitrile-Butadiene-Stirene	Policarbonato
Acetali	Poliesteri
Poliammidi	Polietereimmide
Polimetilmetacrilato	Polieterechetone
Acrilici	Poliarilati
Polisulfone	Polietilentereftalato
Polibutilentereftalato	Stirene-Acrilonitrile

Tabella 1.2: Polimeri non igroscopici più comuni

Polietilene	Polistirene
Polivinilcloruro	Polipropilene
Copolimeri del polipropilene	Polimeri Fluorurati

1.2 Importanza dell'Umidità Residua dei Granuli Polimerici

I materiali polimerici sono generalmente inviati agli impianti di fabbricazione come granuli (pellets) o polveri e vengono fusi prima del processo di formatura. Abbiamo visto nel precedente capitolo come le materie plastiche tendano a trattenere l'umidità.

In particolare, nei polimeri non igroscopici l'umidità è trattenuta in superficie, mentre nelle materie plastiche igroscopiche, l'umidità viene assorbita anche all'interno del granulo plastico. L'umidità, sia esterna che interna, influisce negativamente sulla qualità estetica e funzionale del manufatto; infatti, alle temperature di trasformazione dei materiali polimerici, l'acqua può diventare vapore, dando origine alla formazione di striature e bolle superficiali, ritiri irregolari, tensioni strutturali, deformazioni e rotture. L'umidità è, infatti, una delle cause più frequenti dei problemi di qualità nella lavorazione delle materie plastiche e, per evitarli, i granuli devono essere deumidificati ed essiccati in maniera uniforme prima di essere trasformati. La presenza di umidità nel granulo di materiale plastico comporta alcuni difetti nel manufatto che possono essere catalogati in: evidenti e non evidenti. I difetti evidenti si riassumono in: aspetto opaco; striature argentate; striature brune; linee di saldatura deboli; pezzi incompleti; sbavature; bolle e soffiature. I difetti non evidenti intervengono perché la presenza di umidità nel granulo porta, alla temperatura di trasformazione, a una degradazione del polimero. I difetti non evidenti possono riassumersi in: diminuzione delle proprietà meccaniche; deformazioni accentuate; invecchiamento irregolare; ritiri incostanti^[8]. In generale si osserva che con percentuali di umidità residua superiori al valore limite d'impiego, le proprietà meccaniche diminuiscono notevolmente. Il valore della percentuale "limite d'impiego" viene normalmente fissato dai produttori del materiale plastico, come sarà descritto dettagliatamente nel prossimo capitolo.

La presenza di acqua all'interno del granulo trasformato provoca cambiamenti delle proprietà chimiche, fisiche e meccaniche dei prodotti attraverso tre diversi meccanismi:

- l'acqua, alla temperatura di fusione del polimero, può diventare vapore, ed entrando in contatto con le pareti fredde dello stampo provoca la formazione di striature e bolle superficiali;
- le molecole d'acqua possono diffondere all'interno della struttura polimerica legandosi alle catene molecolari, causando la riduzione dei legami intermolecolari e aumentando la mobilità delle molecole, fungendo da plastificante;

- l'acqua, alla temperatura di fusione del polimero, può reagire rapidamente con le catene molecolari del polimero stesso e provocare la scissione delle catene e, di conseguenza, un abbassamento del peso molecolare.

Nel primo caso le molecole d'acqua, per effetto del calore riescono a sfuggire dal granulo e condensano sulle pareti relativamente più fredde dello stampo provocando striature ed altri difetti evidenti come bolle e ingiallimenti sulle pareti esterne del manufatto.

Nel secondo meccanismo le molecole d'acqua, adsorbite nei granuli plastici, si legano alle catene polimeriche e, nel prodotto finale ottenuto dal processo di trasformazione, si comportano come un plastificante abbassando la temperatura di transizione vetrosa. Esiste una determinata temperatura (diversa per ogni polimero) chiamata temperatura di transizione vetrosa, o T_g . Quando il polimero viene raffreddato al di sotto di questa temperatura, diventa rigido e fragile come il vetro, mentre al di sopra della T_g sono possibili moti rotazionali di segmenti di catena. Le molecole d'acqua si comportano da plastificante perché si posizionano tra le catene polimeriche e le distanziano una dall'altra, abbassando la T_g del polimero. Questo processo viene detto "aumento del volume libero". Le catene, in questo modo, possono scivolare una vicino all'altra più facilmente. Quando scivolano una vicino all'altra più facilmente possono muoversi liberamente a temperature inferiori rispetto a quelle senza plastificante. In questo modo la T_g del polimero si abbassa, rendendo il polimero più flessibile e causando una diminuzione del modulo di elasticità, della durezza e della resistenza meccanica^[1,3].

Nel terzo meccanismo le molecole d'acqua residue contenute nei granuli, alle alte temperature di trasformazione, si possono insinuare nelle catene molecolari del polimero e provocare reazioni di idrolisi che spezzano le catene molecolari e portano alla formazione di sottoprodotti e alla variazione del peso molecolare del polimero, variandone le proprietà chimiche oltreché reologiche.

In particolare, i polimeri ottenuti attraverso reazioni di condensazione sono particolarmente suscettibili alle reazioni di idrolisi alle alte temperature. Nel processo di condensazione dei polimeri, il monomero A viene fatto reagire con il monomero B per produrre il polimero C e acqua come prodotto di reazione, come in Figura 1.6^[5].

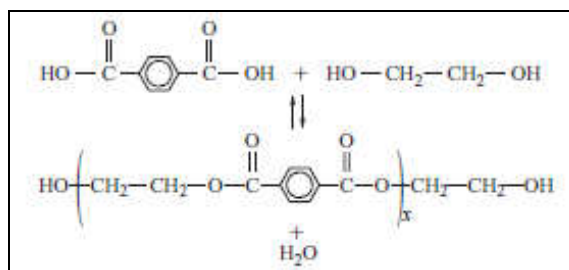


Figura 1.6: Reazione di condensazione di glicole etilenico e acido tereftalico con formazione di polietilentereftalato (PET) e acqua

La condensazione è una reazione di equilibrio attraverso la quale si ottengono polimeri ad alto peso molecolare rimuovendo molecole d'acqua. Però, in presenza di alte temperature e di acqua, come nel caso di trasformazione per stampaggio ad iniezione di granuli plastici con un elevato contenuto d'umidità residua, si assiste alla reazione opposta, che causa la degradazione dei polimeri per idrolisi ed alla scissione delle catene e, di conseguenza, un abbassamento del peso molecolare e una variazione delle proprietà chimiche e reologiche.

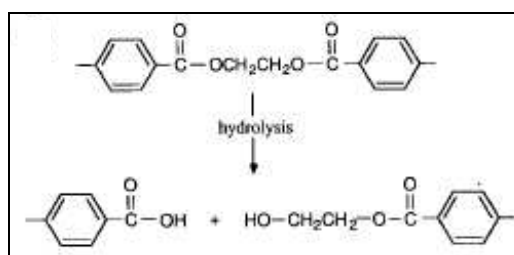


Figura 1.7: Reazione di idrolisi di polietilentereftalato (PET) con rottura legame -COO-

Polimeri ottenuti da reazioni di condensazione, e quindi suscettibili a idrolisi sono i poliesteri come il policarbonato (PC), il polietilentereftalato (PET, in Figura 1.7), il polibutilentereftalato (PBT) e la famiglia delle poliammidi (PA) come nylon 6 e nylon 6,6^[6].

Riassumendo, sia i granuli dei polimeri igroscopici che i granuli dei polimeri non igroscopici se non opportunamente sintetizzati, trasportati e stoccati possono assorbire umidità dall'ambiente. Le successive operazioni di trasformazione del polimero prevedono il riscaldamento e la fusione della materia prima, raggiungendo elevate temperature. In tali condizioni, l'acqua all'interno dei granuli può vaporizzare, dando origine a bolle e striature sulla superficie del manufatto. Inoltre, le molecole d'acqua diffondono all'interno della struttura polimerica, legandosi alle catene molecolari, causando la riduzione dei legami intermolecolari e aumentando la mobilità delle molecole, fungendo da plastificante. In

questo modo la T_g del polimero si abbassa, rendendo il polimero più flessibile e causando una diminuzione del modulo di elasticità, della durezza e della resistenza meccanica. Infine, nei polimeri ottenuti da reazione di condensazione, alle alte temperature di trasformazione un contenuto d'umidità residua troppo elevato nei granuli plastici, può causare la degradazione dei polimeri per idrolisi e la scissione delle catene e, di conseguenza, un abbassamento del peso molecolare e una variazione delle proprietà chimiche e reologiche.

Lo scopo della prima parte della tesi è quello di andare ad indagare questi fenomeni e verificare, attraverso una caratterizzazione fisico-meccanica, che all'aumentare del contenuto dell'umidità residua di partenza dei granuli corrisponde un peggioramento delle proprietà fisico-meccaniche del prodotto stampato ad iniezione. In particolare, si sono effettuate prove reologiche di melt flow index per osservare i cambiamenti nella viscosità del fuso, prove meccaniche in trazione e in flessione per verificare il peggioramento del modulo elastico e del carico a rottura ed analisi dinamico meccanica (DMA) e calorimetria a scansione differenziale (DSC) per constatare la diminuzione della temperatura di transizione vetrosa (T_g) all'aumentare dell'umidità residua.

1.3 Teoria della Diffusione

L'assorbimento delle molecole d'acqua nei polimeri è governato dalla teoria della diffusione. La diffusione può essere definita come un processo attraverso il quale delle molecole si trasferiscono spontaneamente da una regione ad un'altra, fino ad eguagliare il potenziale chimico o l'attività termodinamica. Sebbene la diffusione sia il risultato del moto casuale delle molecole e coinvolga un ampio spettro di proprietà fisico-chimiche, è possibile astrarre il concetto considerando un semplice sistema che coinvolge le molecole di interesse, una barriera alla diffusione e un gradiente di concentrazione. Le molecole che si spostano da una zona all'altra sono dette *diffondenti* (o anche permeanti, o penetranti). La membrana (o la matrice) attraverso la quale le specie diffondenti migrano è detta *barriera diffusionale*. La fase esterna è chiamata *mezzo*. La forza spingente per la diffusione è data dal gradiente di concentrazione della specie diffondente nella barriera diffusionale. Si ipotizzi la presenza di particelle concentrate in un piccolo volume di materiale, e che queste siano in movimento per effetto dell'agitazione termica. Alcune di queste particelle tenderanno ad uscire dal volume considerato, e si assisterà quindi ad un flusso di particelle per effetto del gradiente di concentrazione.

Prima e seconda legge di Fick della diffusione

Un metodo utilizzato per misurare i fenomeni di trasporto di liquidi o gas attraverso un polimero è quello di creare una differenza di concentrazione tra le due superfici di un film e misurare il quantitativo di liquido o di gas che viene trasportato attraverso il campione nell'unità di tempo. La velocità di trasporto N (mol/s) attraverso il film è proporzionale alla differenza di concentrazione ΔC (mol/m³) e all'area superficiale A (m²) del film, ed è inversamente proporzionale al suo spessore h (m):

$$\frac{N}{A} = -\frac{D}{h} \Delta C$$

dove D (m²/s) è definito coefficiente di diffusione o diffusività. Esso riflette la capacità di una sostanza di diffondere in un mezzo ed il suo valore è influenzato da fattori come la carica, la dimensione della specie diffondente, la temperatura, la pressione, le proprietà del solvente e la concentrazione della molecola diffondente. Il segno negativo indica che la direzione del flusso di materia va dalle regioni ad alta verso quelle a bassa concentrazione. Questa relazione, scritta in forma differenziale, è la prima legge di Fick definita da Fick nel

1855, in analogia con l'equazione di conduzione del calore, sviluppata da Fourier nel 1822^[9]:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

dove J è la densità di flusso (mol/ m²s) di molecole che diffondono nell'unità di superficie e nell'unità di tempo.

Durante il processo di assorbimento la fase che diffonde si accumula all'interno del polimero; la prima legge di Fick non può essere applicata in questa fase di accumulo, dato che è valida solo per condizioni di equilibrio, mentre può essere applicata la seconda legge di Fick (ciò vale anche per il processo di perdita e quindi di essiccazione).

Il fenomeno della diffusione delle molecole d'acqua all'interno del materiale granulare è governato, quindi, dall'equazione della seconda legge di Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

dove C è la concentrazione delle molecole d'acqua, le quali dipendono a loro volta dal tempo t e dalle coordinate spaziali X del granulo, e D è il coefficiente di diffusione dell'umidità nel materiale granulare plastico.

La seconda legge di Fick si ottiene considerando il bilancio di materia in un elemento differenziale di volume. Questa equazione differenziale alle derivate parziali (PDE, Partial Differential Equation) mette in relazione la variazione nel tempo della concentrazione in ogni punto del sistema con la variazione del gradiente di concentrazione rispetto alla posizione^[10].

Se il gas o il liquido viene assorbito da una lastra infinitamente lunga ed omogenea, l'aumento in peso di tale lastra (ΔM) in funzione del tempo, arriva fino ad un valore di saturazione (ΔM_{sat}). Dalla seconda legge di Fick può essere derivata un'espressione funzione del tempo di assorbimento:

$$\frac{\Delta M}{\Delta M_{sat}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{Dt}{h^2} \pi^2 (2n+1)^2\right) \right)$$

dove $\frac{\Delta M}{\Delta M_{sat}}$ è la variazione in massa relativa, t è il tempo e h è lo spessore della lastra.

Questa serie converge molto rapidamente per $Dt/h^2 > 0,01$ e in un intervallo di tempo limitato ($Dt/h^2 < 0,06$ oppure $\frac{\Delta M}{\Delta M_{sat}} < 0,55$) questa espressione può essere approssimata ad una relazione lineare tra la massa relativa e la radice quadrata del tempo:

$$\frac{\Delta M}{\Delta M_{sat}} \cong \frac{2A_{tot}}{V} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

dove A_{tot} è l'area totale del campione e V il volume totale. Questa equazione può essere utilizzata per calcolare il coefficiente di diffusione dell'acqua nel polimero diagrammando $\frac{\Delta M}{\Delta M_{sat}}$ rispetto a \sqrt{t} e ricavando il coefficiente angolare^[11].

Generalmente, il coefficiente di diffusione D , viene calcolato dalla formula del modello di Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-U}{kT}\right)$$

dove D_0 è una costante dipendente dal tipo di materiale, U è l'energia di attivazione, k è la costante di Boltzmann e T è la temperatura in kelvin^[12].

Si capisce, quindi, che nel processo di deumidificazione dei granuli polimerici risulta fondamentale ottenere un'uniformità di temperatura. Avendo granuli con temperature differenti, si otterrebbero costanti di diffusioni D differenti e di conseguenza diversi livelli di deumidificazione nei granuli, influenzando quindi negativamente nel manufatto finale.

Questione altrettanto importante è relativa al tempo di permanenza; l'assicurare a tutti i granuli di uno stesso materiale il medesimo tempo di deumidificazione è fondamentale, come dimostrato anche dall'equazione della seconda legge di Fick. Tempi di permanenza diversi implicano concentrazione di umidità diverse.

Capitolo 2

IMPIANTI DI DEUMIDIFICAZIONE PER MATERIALI POLIMERICI

2.1 Teoria e Variabili del Processo di Essiccazione

Come ampiamente descritto nel precedente capitolo, tutte le materie plastiche, igroscopiche e non igroscopiche, durante la fase di sintesi, di trasporto e di stoccaggio tendono ad assorbire l'umidità, raggiungendo un valore di equilibrio con l'ambiente. Nei polimeri non igroscopici l'umidità è trattenuta superficialmente, mentre nel particolare caso delle materie plastiche igroscopiche, l'umidità viene assorbita anche all'interno del granulo plastico. L'umidità, sia interna che esterna, influisce negativamente sulla qualità estetica e funzionale del manufatto e per evitare di produrre oggetti qualitativamente scadenti i granuli plastici prima di essere trasformati devono essere deumidificati fino ad un valore di umidità residua tollerabile chiamato “percentuale limite d'acqua” o “percentuale limite d'impiego” che, solitamente, è indicato dai produttori delle resine plastiche (come in Tabella 2.1). Tale percentuale può variare, per lo stesso materiale plastico, in funzione del manufatto che si produce (pezzo stampato, pezzo estruso, monofilamento, ecc.). In genere le schede tecniche del materiale riportano se l'essiccazione del materiale sia necessaria e in tal caso indicano la temperatura e il tempo di permanenza, oltre al contenuto di umidità iniziale e finale da ottenere per avere una trasformazione ottimale. È importante conoscere anche la velocità di assorbimento delle varie materie plastiche; quelle che assorbono velocemente umidità, una volta essiccate, devono essere trasportate con aria secca e non entrare in contatto con l'aria ambiente^[13, 14].

Tabella 2.1: Umidità residua richiesta (limite d'impiego) per una buona trasformazione, tempo medio di deumidificazione e temperatura dell'aria di processo consigliati per alcuni materiali polimerici

Materiale	Temperatura dell'aria [°C]	Tempo di trattamento [h]	Umidità residua finale [ppm]
ABS	80	2-3	200
CA-CAB-CP	75	2-3	200
PA	80	3-6	500
PBT	120-140	4	200
PC	120	2-3	100
PE	90	1	100

Materiale	Temperatura dell'aria [°C]	Tempo di trattamento [h]	Umidità residua finale [ppm]
PET (estrusione)	160-180	6	50
PMMA	80	3	200
PP	90	1	200
PVC	70	1	200

Una corretta deumidificazione del granulo prima che il materiale sia lavorato e trasformato in prodotto finito è fondamentale per garantire manufatti di qualità e rese ottimali. Il sistema più in uso per eliminare l'umidità consiste nel far attraversare il granulo plastico da una corrente d'aria calda. L'aria ha, infatti, la capacità di trattenere l'umidità, una capacità che aumenta all'aumentare della temperatura. L'aria, inoltre, è un mezzo diffuso, economico, affidabile e facilmente controllabile. Naturalmente si dovrà impiegare, in funzione dei risultati che si vogliono ottenere, aria più o meno secca. A tal proposito, occorre tenere presente che l'impiego d'aria ambiente normale ha logicamente dei limiti dovuti alla sua umidità specifica. Teoricamente, le materie plastiche dovrebbero essere prodotte e consegnate con una percentuale d'umidità entro i limiti d'impiego e quindi essere pronte per il processo di trasformazione. È importante però tenere presente alcuni fattori che possono influenzare il contenuto di umidità: il tempo che intercorre fra la produzione e l'impiego; il tipo di imballo impiegato per il trasporto; il tempo che passa fra l'apertura dell'imballo e l'impiego effettivo; il tipo di plastica e la sua velocità di assorbimento dell'umidità; la temperatura; le condizioni ambientali. È, quindi, evidente che sono rari i casi in cui un materiale plastico può essere impiegato senza preventiva essiccazione.

L'aria ha la possibilità di trattenere acqua fino alla sua saturazione. La quantità d'acqua che rende saturo l'aria aumenta all'aumentare della temperatura. Ad esempio: 1 kg d'aria è reso saturo a 20°C da 14,7 grammi d'acqua, a 35°C da 36,6 g d'acqua e a 50°C da 86,2 g d'acqua. L'umidità relativa dell'aria è espressa in percentuale ed è il rapporto fra la quantità effettiva d'acqua contenuta nell'aria e la quantità d'acqua che porterebbe l'aria stessa alla saturazione. Poiché la quantità d'acqua che porta l'aria a saturazione varia al variare della temperatura, è indispensabile fissare, oltre alla percentuale d'acqua contenuta nell'aria, anche la temperatura alla quale l'umidità relativa si riferisce. Dire, per esempio, che un'aria ha un'umidità relativa del 50% a 20°C significa dire che ogni kg di quell'aria contiene il 50% di 14,7 g (vale a dire 7,35 g) d'acqua^[8].

Come precedentemente detto, l'aria trattiene l'acqua fino alla sua saturazione e a ogni temperatura dell'aria corrisponde una ben determinata quantità d'acqua che la rende satura. C'è quindi corrispondenza fra la temperatura dell'aria e la quantità d'acqua che, a quella temperatura, porta l'aria a saturazione. Pertanto, invece di fissare la quantità d'acqua contenuta nell'aria, si potrà fissare la temperatura alla quale l'aria diventa satura. Questa temperatura, che indica la quantità d'acqua contenuta nell'aria, è il *dew point* dell'aria, detto anche “*punto di rugiada*” o “*punto di condensazione*”. Il dew point è la temperatura alla quale l'aria deve essere raffreddata affinché inizi la condensazione dell'acqua in essa contenuta, ossia affinché diventi satura. Il dew point definisce pertanto la quantità d'acqua contenuta nell'aria. Più basso è il dew point, più secca è l'aria, come si osserva in Tabella 2.2^[14].

Tabella 2.2: Dew point e quantità d'acqua contenuta nell'aria a saturazione

Dew Point [°C]	Contenuto d'acqua [ppm]
-50	39,4
-44	80,1
-40	126,9
-36	197,8
-32	303
-30	374
-20	1015
-16	1480
-10	2562
0	6020

Nei processi di essiccazione delle materie plastiche, può essere impiegata aria a differenti livelli di umidità in funzione del risultato che si vuole ottenere:

- “aria ambiente normale” (*semplice essiccazione*) che potrà essere usata solo in condizioni climatiche favorevoli.
- “aria preventivamente essiccata” (*deumidificazione*) fino a portarla a un dew point compreso tra -20°C e -60°C.

Quando un granulo secco viene posto in un ambiente umido, avviene uno scambio e il granulo assorbe umidità dall'ambiente fino a quando si stabilisce un equilibrio fra granulo e ambiente. Il valore dell'equilibrio dipende dal valore dell'umidità dell'ambiente e dal tipo di polimero. Così come un granulo secco posto in un ambiente umido assorbe umidità fino al

raggiungimento di un equilibrio, allo stesso modo un granulo umido posto in un ambiente secco rilascia umidità fino al raggiungimento di un equilibrio. Più secco è l'ambiente, più basso è il punto di equilibrio e quindi meno umidità resta nel granulo. Fissato il valore d'umidità residua desiderato, si dovrà scegliere un ambiente (aria) che abbia un dew point tale da permettere di raggiungerlo.

Se l'ambiente secco è costituito da un flusso d'aria calda, il processo d'essiccazione viene logicamente accelerato, ma le variabili del processo mantengono lo stesso andamento. In un processo d'essiccazione, l'aria calda 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. Essicare o deumidificare significa asportare l'acqua dalla catena molecolare del polimero. Questo avviene abbastanza rapidamente dalla superficie del granulo, ma richiede tempi più lunghi per la migrazione dell'umidità dal cuore del granulo verso la periferia, per asportare infine le molecole d'acqua trasformate in vapore e catturate dall'aria di processo molto secca. Il tempo necessario per far migrare l'acqua dal cuore del granulo fino alla superficie e, infine, farla assorbire e asportarla attraverso l'aria di processo non è modificabile, qualunque sia la tecnica che si impiega per l'essiccazione, in quanto è influenzato, come dimostrato anche dall'equazione della seconda legge di Fick, solo dalla temperatura, che non può superare il limite imposto dal produttore del polimero. Esso può variare sensibilmente con il variare del contenuto di umidità iniziale, ma complessivamente le tempistiche per il trattamento di materiali igroscopici rimangono quelle di riferimento indicate dal produttore del materiale^[8,15].

Le variabili principali del processo di essiccazione sono:

- *Umidità di partenza del granulo;*
- *Umidità residua richiesta;*
- *Temperatura dell'aria di processo;*
- *Portata dell'aria di processo;*
- *Dimensioni del granulo;*
- *Tempo di essiccazione;*
- *Dew point dell'aria di processo;*
- *Tipo di polimero.*

Umidità di partenza del granulo

All'aumentare del valore di umidità di partenza del granulo, aumenta logicamente il tempo necessario per l'essiccazione. L'umidità di partenza dipende dal tipo di polimero, dal processo di produzione dello stesso e dalle condizioni di stoccaggio. I produttori di granuli dovrebbero normalmente garantire non solo l'umidità di "produzione", ma anche l'umidità di "consegna". È comunque buona norma procedere a un controllo prima della trasformazione in quanto, dopo la produzione e la consegna, fino all'impiego, intervengono fattori che modificano il tenore di umidità.

Umidità residua finale del granulo

Tutto il processo d'essiccazione del granulo è influenzato dall'umidità residua che viene richiesta per una buona trasformazione. Il valore dell'umidità residua viene fissato in funzione del tipo di materiale plastico e delle caratteristiche che si desiderano per il prodotto finito.

I produttori delle resine plastiche indicano, solitamente, il valore di umidità residua (limite d'impiego) al di sopra del quale non sono garantite per il manufatto le caratteristiche proprie del tipo di materiale plastico impiegato.

Temperatura dell'aria di processo

All'aumentare della temperatura dell'aria di processo il tempo di deumidificazione diminuisce. Si dovrà pertanto cercare di lavorare a una temperatura più alta possibile, compatibilmente con i limiti dati da ciascun tipo di materiale plastico (si veda la temperatura di rammollimento, la temperatura alla quale vengono emanate sostanze inquinanti, ecc.).

Portata dell'aria di processo

Con un determinato dew point dell'aria di processo impiegata, si può raggiungere più velocemente la stessa umidità residua aumentando la portata dell'aria. Per ogni tipo di materiale, viene fissato un valore optimum di fabbisogno d'aria (K), al di sotto del quale non si lavora in condizioni ideali. Il fabbisogno viene espresso in metri cubi d'aria per ogni chilogrammo di granulo da essiccare. È opportuno, che la portata d'aria sia la più elevata possibile, compatibilmente con eventuali inconvenienti che una portata troppo elevata può portare. Tra gli inconvenienti, si citano: la movimentazione e il trasporto del granulo all'interno della tramoggia; la temperatura troppo elevata che può stabilirsi nella parte superiore della tramoggia e all'aumentare della portata d'aria si ha un consumo energetico

maggiore, si deve pertanto trovare il giusto compromesso tra prestazioni e consumo energetico.

Dimensioni del granulo

Più grande è il granulo, maggiore è il tempo necessario affinché l'umidità di una resina igroscopica migri dall'interno verso l'esterno. La forma stessa del granulo influisce sul tempo di essiccazione. Al diminuire della superficie per unità di volume (da cubo a cilindro a sfera) aumenta il tempo di permanenza teorico. Per miscele di granuli di dimensioni diverse, il tempo d'essiccazione deve essere logicamente rapportato al granulo di dimensioni maggiori. Non bisogna dimenticare che anche pochi granuli non essiccati possono rovinare una grande quantità di materiale. Particolare attenzione deve essere posta quando si essicca del materiale rimacinato, il quale può presentare le forme più disparate, e il tempo d'essiccazione deve essere rapportato al pezzo più difficoltoso da essiccare.

Tempo d'essiccazione

In funzione del tipo di granulo e delle condizioni in cui si trova, fissato il dew point dell'aria necessario per raggiungere l'umidità residua voluta, stabilita la temperatura e la portata dell'aria, la buona riuscita dell'essiccazione dipenderà esclusivamente dal tempo, che è senza dubbio uno dei fattori più importanti nel processo di deumidificazione.

Nel processo di deumidificazione dei materiali polimerici, inoltre, si distingue tra essiccazione statica ed essiccazione dinamica.

L'essiccazione statica (o batch) è un processo discontinuo e non automatico. La tramoggia viene riempita di granulo, che viene prelevato completamente a fine essiccazione.

L'essiccazione dinamica (o continua), invece, è un processo automatico. Il granulo viene prelevato in maniera continua dalla parte inferiore della tramoggia mentre l'alimentatore automatico (posto sopra alla tramoggia) provvede a mantenere la tramoggia sempre piena.

Si è già visto nel precedente capitolo cosa s'intende per materiali igroscopici e non igroscopici. Per quanto riguarda i materiali igroscopici, occorre tener presente non solo la quantità d'acqua assorbita, ma anche la "velocità d'assorbimento dell'umidità". In funzione della velocità d'assorbimento, si potrà decidere per una deumidificazione statica o continua. Nel caso di deumidificazione statica, occorrerà prendere i dovuti accorgimenti per evitare che il materiale riacquisti umidità oltre i limiti d'impiego. Nel caso di deumidificazione continua, si dovrà decidere se trasportare il granulo secco con aria ambiente normale o con aria secca. La quantità d'acqua assorbita e la velocità d'assorbimento sono dati che i

produttori di materie plastiche forniscono per ogni tipo di materiale plastico. In base a tale limite e alla curva di deumidificazione, si può stabilire il dew point dell'aria da impiegare nel processo e il tipo di processo. Occorre cioè stabilire se sia sufficiente una semplice essiccazione con aria ambiente normale, o se invece sia indispensabile una vera e propria deumidificazione con aria preventivamente essiccata^[16].

2.2 Gli Impianti di Deumidificazione ed Essiccazione più comuni

Le tecnologie maggiormente utilizzate per la rimozione dell'umidità dal polimero sono essenzialmente tre:

- *Sottovuoto*;
- *Essiccazione* (si utilizza aria ambiente normale);
- *Deumidificazione* (si utilizza aria preventivamente deumidificata).

Il processo *sottovuoto* è il processo ideale per rimuovere l'umidità dai pellet, in quanto si procede in assenza di ossigeno evitando fenomeni ossidativi. È noto che, a pressione ambiente, l'acqua vaporizza a 100°C ma, abbassando la pressione a 400 mbar relativi, la vaporizzazione avviene intorno ai 45°C. L'essiccatore sottovuoto non può però essere un sistema continuo, ma sono permesse solo operazioni intermittenti. Durante l'apertura dell'autoclave il materiale subisce perdite di calore e assorbimento di umidità, alterandone l'omogeneità e l'efficienza.

L'*essiccazione* consiste nell'insufflare attraverso il materiale contenuto in una tramoggia dell'aria ambiente per un tempo ed a una temperatura determinati. L'efficacia del trattamento dipende fortemente dalle condizioni ambientali ed è accettabile solo per materiali non igroscopici. Per materiali igroscopici, in nessun caso sarà possibile ottenere da un essiccatore il contenuto di umidità desiderato, perché l'aria ambiente impiegata ha un dew point (punto di rugiada) variabile in funzione delle condizioni ambientali. Ciò comporta, pertanto, varie condizioni di essiccazione e, di conseguenza, un'essiccazione non controllata e non ripetibile con sicurezza. L'impiego di essiccatori ad aria ambiente normale è molto limitato e dipende in ogni caso dalla percentuale di umidità residua che potrà essere tollerata nei materiali durante la trasformazione^[17].

La *deumidificazione* è molto simile al processo precedente, con la differenza fondamentale che l'aria utilizzata viene preventivamente deumidificata. I due processi risultano essere quindi radicalmente diversi, così come le apparecchiature utilizzate^[8].

Il *sistema di deumidificazione* si compone sostanzialmente di due parti:

- la *tramoggia* (o le tramogge), al cui interno avviene il trattamento vero e proprio;
- il *deumidificatore (dryer)*, che genera aria deumidificata in quantità ed alla temperatura richiesta.

La *tramoggia* è essenzialmente un contenitore di forma cilindrica, dotato di coibentazione, in modo da ridurre la dispersione di calore verso l'esterno, e terminante inferiormente con

un tratto rastremato di scarico dotato di apposita bocca di scarico. Nell'essiccazione dinamica il materiale viene versato dal lato superiore ed estratto da quello inferiore (mediante una sonda), in modo da mantenere sempre piena di materiale la tramoggia. Durante il transito, il materiale viene investito dall'aria calda e deumidificata. Il tempo impiegato per attraversare la tramoggia (permanenza) determina la durata del trattamento. La tramoggia, in cui vengono stoccati i granuli plastici da sottoporre a deumidificazione, è collegata a tenuta di fluido ad un dispositivo generatore di aria calda e secca denominato in gergo dryer.

Il *deumidificatore* (o *dryer*) è, appunto, un generatore di aria calda e deumidificata, dotato di una soffiante per far circolare l'aria nella tramoggia di processo. Il generatore produce aria calda e secca e la insuffla dentro alla tramoggia. L'aria, attraversando il materiale, trascina sia l'umidità che si trova all'esterno del granulo sia l'umidità che è migrata dall'interno verso l'esterno. Il dew point dell'aria è fisso in quanto si riferisce a un'aria secca prodotta dal generatore in determinate condizioni. Il generatore dovrà fornire la quantità d'aria necessaria alla temperatura richiesta dal tipo di granulo.

Le componenti fondamentali, come rappresentato in Figura 2.1, sono^[18]:

- soffiante (di processo): fa circolare l'aria di processo attraverso il circuito chiuso. La portata ottenuta è il parametro che si usa per scegliere il deumidificatore.
- setacci molecolari: adsorbono l'umidità assorbita dall'aria all'interno della tramoggia.
- camera riscaldamento: grazie a delle resistenze elettriche, eleva la temperatura dell'aria al valore (stabilizzato) richiesto per il materiale.

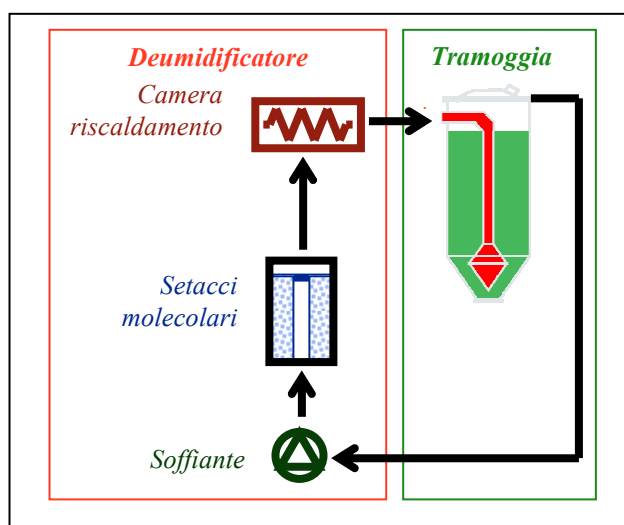


Figura 2.1: Sistema di deumidificazione composto da tramoggia (in verde) e deumidificatore (dryer)

I setacci molecolari più utilizzati sono zeoliti (silicati di alluminio) ed hanno la caratteristica di essere estremamente igroscopici (grande affinità con l'acqua). L'aria passa attraverso i setacci molecolari che adsorbono l'acqua in essa contenuta, essiccandola. Una volta saturi di umidità, i setacci molecolari devono essere rigenerati per eliminare l'acqua che hanno adsorbito ed essere quindi nelle condizioni di continuare ad adsorbirne. La rigenerazione può essere svolta tramite due vie:

- per via termica (*thermal switch*)
- per variazione di pressione (*pressure swing*)

Per via termica (rigenerazione più utilizzata) i setacci sono rigenerati tramite il riscaldamento ad alta temperatura (sopra i 250°C). Dopo il riscaldamento, i setacci devono essere raffreddati (di solito con aria ambiente) prima di poter essere utilizzati per il processo.

Per variazione di pressione alla pressione massima (6 – 10 bar) i setacci adsorbono umidità dall'aria che li attraversa, mentre quando si trovano a pressione atmosferica rilasciano l'umidità adsorbita rigenerandosi. La rigenerazione *pressure swing* implica un impianto pneumatico molto complesso e si limita ad impianti di piccole produzioni perché si utilizza aria compressa che è energeticamente molto costosa.

Tipi di deumidificatori

Esistono differenti tipologie di deumidificatori in base alla diversa tecnica di rigenerazione adottata.

Le tipologie più comuni sono:

- *Monotorre;*
- *Doppia torre;*
- *Doppia torre con soffiante separata* (o doppia pompa);
- *Doppia torre con raffreddamento in cortocircuito;*

Il sistema monotorre (Figura 2.2 a) è il più semplice; vi è un'unica torre porta-setacci. La stessa resistenza usata per il riscaldamento dell'aria di processo viene usata per la rigenerazione (invertendo il flusso dell'aria). Durante la rigenerazione, viene interrotto il flusso d'aria verso la tramoggia. Si presta a piccole produzioni, con esigenze non troppo stringenti.

Nei sistemi a doppia torre (Figura 2.2 b) ci sono due torri porta-setacci separate, che si alternano durante il funzionamento. Il trattamento ottenuto è quindi di tipo continuo. La stessa soffiante fa circolare l'aria nella tramoggia (durante la fase di processo) e nella torre

da rigenerare (durante la fase di rigenerazione). Poiché l'aria di rigenerazione viene espulsa, una piccola quantità di aria ambiente entra in circolo; ciò può rendere le prestazioni dipendenti dalle condizioni ambientali.

Anche nel sistema a doppia torre con soffiante separata (Figura 2.2 c) ci sono due torri porta-setacci separate, che si alternano durante il funzionamento. In questo caso c'è una soffiante separata per l'aria di rigenerazione. Il circuito dell'aria di processo risulta quindi completamente chiuso. Ciò permette di rendere le prestazioni molto meno dipendenti dalle condizioni ambientali.

A differenza dei casi precedenti, in cui il raffreddamento dei setacci dopo la rigenerazione veniva effettuato utilizzando aria ambiente, nel caso di doppia torre con raffreddamento in cortocircuito (Figura 2.2 d) l'aria compie un circuito chiuso (il raffreddamento è ottenuto con acqua). Rendendo la rigenerazione più efficace, in presenza di tempi di raffreddamento lunghi (grosse quantità di setacci) e/o di forte umidità ambientale.

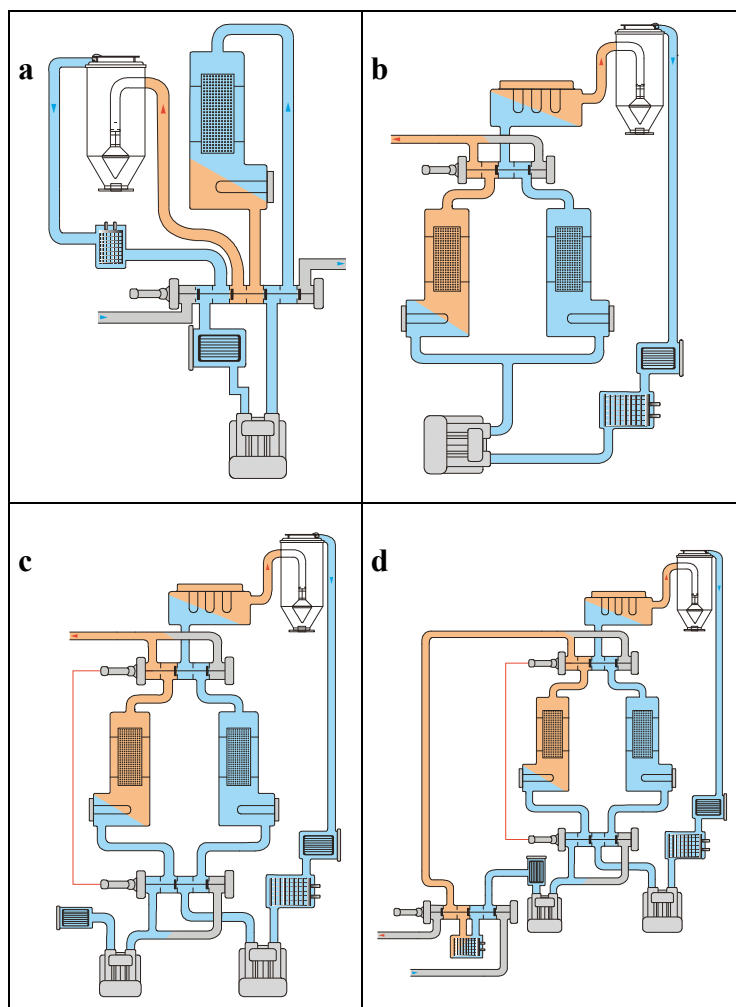


Figura 2.2: Tipologie di deumidificatori: monotorre (a), doppia torre (b), doppia torre con soffiante separata (c), doppia torre con raffreddamento in cortocircuito (d)

Scambio delle torri

Lo scambio delle torri avviene quando una torre è satura e deve passare in rigenerazione. I sistemi più in uso sono due: “a tempo” o “a valore di dew point”. Per quanto riguarda lo scambio “a tempo”, si stabilisce in sede di progetto del generatore dopo quanto tempo deve avvenire lo scambio. Il tempo varia a seconda di alcuni fattori: la quantità di setacci che contiene la torre, la quantità oraria di granulo da essiccare, l’umidità contenuta nel granulo e infine la quantità d’acqua che si deve asportare. Per mantenere determinati margini di sicurezza, talvolta lo scambio avviene quando la torre non è completamente satura, aumentando quindi il numero di rigenerazioni, il consumo d’energia e diminuendo la durata dei setacci molecolari. Lo scambio “a valore di dew point” avviene quando il dew point dell’aria in uscita dalla torre che sta deumidificando raggiunge valori non tollerabili (prefissati in fase di progetto). In tal modo lo scambio avviene quando la torre è completamente satura. Con lo scambio basato sul valore di dew point, si riduce il numero delle rigenerazioni e, di conseguenza, il consumo di energia; ed aumenta anche la durata dei setacci.

Setacci molecolari

I setacci molecolari più utilizzati sono le zeoliti, che hanno un buon rendimento se sono investiti da aria a bassa temperatura (in ogni caso non superiore a +60°C). Il rendimento diminuisce però in funzione del numero di rigenerazioni che i setacci hanno effettuato. Dopo circa 5000 rigenerazioni, il rendimento dei setacci scende normalmente del 50%. Inoltre, il rendimento dei setacci diminuisce se vengono contaminati. È necessario pertanto l’uso di filtri. In alcuni casi, è indispensabile l’impiego di veri e propri abbattitori di eventuali sostanze inquinanti che, alla temperatura di essiccazione, possono uscire dal granulo plastico.

Tramogge

Per essere considerata funzionale, una tramoggia deve:

- avere un giusto rapporto diametro/altezza per una giusta velocità dell’aria e per una temperatura uniformemente distribuita;
- avere il cono diffusore e la configurazione interna tali da non permettere percorsi preferenziali e da garantire un attraversamento dell’aria e una discesa del granulo uniformi;
- essere completamente coibentata, non tanto per ridurre le perdite di calore verso l’esterno, quanto per avere una distribuzione radiale uniforme della temperatura. Se

sulle pareti la temperatura è inferiore a quella interna, il granulo che scende lungo le pareti arriverà allo scarico non essiccato in modo adeguato;

- essere munita di filtro all'uscita;
- essere mantenuta sempre piena da un alimentatore automatico per garantire, quando si ha un'essiccazione continua, il tempo di permanenza del granulo in tramoggia.

2.3 L’Innovativa Tipologia di Deumidificatori Moretto

Nel lavoro di tesi, per asportare l’umidità dai granuli plastici, sono state utilizzate delle nuove tipologie di deumidificatori prodotti dall’azienda Moretto Plastics Automation S.p.A. Moretto è un’azienda italiana che da anni persegue un vero e proprio progetto intorno alla deumidificazione, che si sostanzia nella progettazione e realizzazione di innovative apparecchiature per la riduzione del contenuto di umidità nei polimeri da sottoporre a stampaggio. Di recente l’azienda ha realizzato X Dryer (in Figura 2.3), una linea di deumidificatori che si caratterizzano per flessibilità e semplicità d’impiego, oltre che per contenimento dei consumi rispetto alle macchine convenzionali.



Figura 2.3: Deumidificatore X Dryer 21

X Dryer rientra nella tipologia dei deumidificatori a doppia torre con rigenerazione del tipo thermal switch, ma presenta delle innovazioni che ottimizzano tutte le variabili di processo. Come si osserva in Figura 2.4, il circuito di deumidificazione è provvisto di due torri contenenti le zeoliti (5 e 6). Le due torri porta-setacci si alternano durante il funzionamento ed il trattamento ottenuto è, quindi, di tipo continuo (5 è in processo e 6 è in rigenerazione). La stessa soffiante (3) fa circolare l’aria nella tramoggia (durante la fase di processo) e nella torre da rigenerare (durante la fase di rigenerazione). Lo scambio delle torri avviene quando il dew point dell’aria in uscita dalla torre che sta deumidificando raggiunge valori non tollerabili. Lo scambio è comandato da un cassetto di distribuzione (4) che indirizza l’aria di processo nella torre che non è in rigenerazione. L’aria in uscita dalla torre che sta

deumidificando (5) prima di essere insufflata all'interno della tramoggia attraverso una valvola che controlla il flusso dell'aria (7). L'aria satura di umidità che ha deumidificato i granuli all'interno della tramoggia rientra nel deumidificatore attraversando un filtro (1) e passando attraverso un raffreddatore aria-aria (2) viene raffreddata. Una elettrovalvola controlla la valvola di scarico dell'aria (8)^[18].

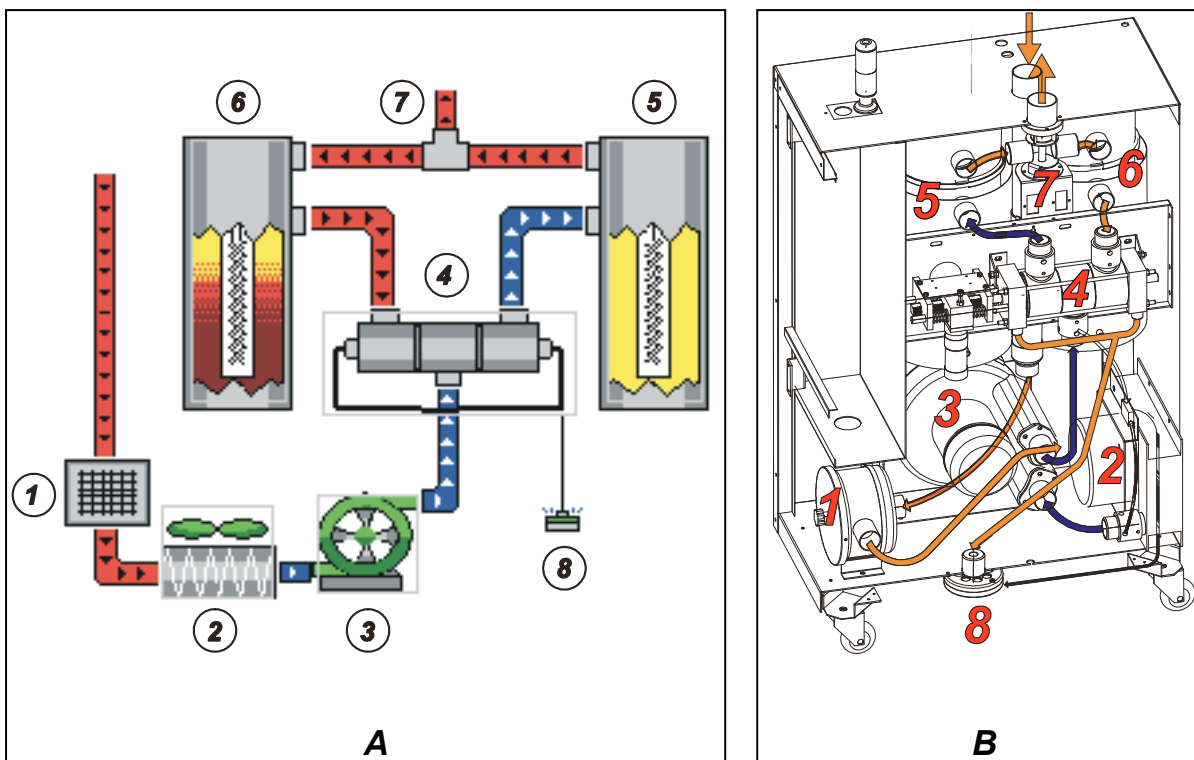


Figura 2.4: Schema di funzionamento del deumidificatore X Dryer 21 (A) e sezione della macchina (B)

L'innovazione introdotta con il nuovo X Dryer consiste proprio nella possibilità di gestire tutte le variabili di processo, risultando un sistema di deumidificazione molto flessibile. Il suo sviluppo è cominciato alcuni anni fa quando la società ha deciso di acquistare tutti i tipi di setacci molecolari adatti alla propria applicazione e studiarne il comportamento per comprenderne meglio termodinamica e modalità di impiego. I test, svolti su otto tipologie di prodotto di diversi fornitori e durati oltre due anni, hanno permesso di acquisire importanti informazioni. La Figura 2.5 rappresenta in dettaglio le due torri contenenti le zeoliti. La speciale geometria delle torri assicura una termodinamica molto efficace che si traduce in un rendimento elevato e costante a valori tra -50°C e -70°C in dew point. Questo, unitamente alla particolarità del circuito di rigenerazione in controcorrente con aria secca e a temperatura controllata, permette di ottenere un rendimento molto elevato e costante, mediante lo sfruttamento completo e ottimale del letto di zeoliti.

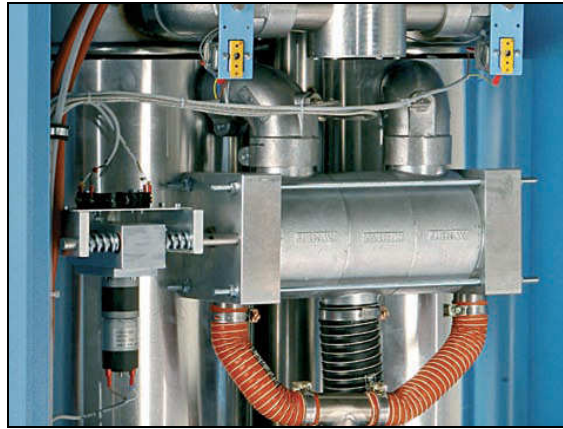


Figura 2.5: Dettaglio del circuito di deumidificazione che evidenzia le due torri con le zeoliti per la deumidificazione dell'aria e il cassetto di distribuzione

Diversi sono gli aspetti che contraddistinguono il progetto X Dryer per quanto riguarda la funzionalità, tra cui in particolare: adattabilità, stabilità, costanza di prestazioni, elevato rendimento, sistema antistress, contenimento dei consumi energetici. X Dryer è un sistema flessibile di deumidificazione, in quanto ha la capacità di adattare i parametri di deumidificazione alla richiesta della produzione o del polimero da trattare. La stabilità del sistema è assicurata da un dispositivo elettronico, che consente di variare la portata nominale dell'aria, che in pratica può essere incrementata del 30 per cento o diminuita fino a un 50 per cento. Questo dispositivo consente anche di compensare l'aria umida, scaricata nell'ambiente durante la fase di riscaldamento per la rigenerazione delle torri, mantenendo la portata d'aria tecnologica di processo sempre costante.

I deumidificatori convenzionali per loro natura sviluppano una forma di processo piuttosto rigida, in cui non è possibile variare alcun tipo di parametro. Pertanto, la velocità di funzionamento è stabile, dettata dalle dimensioni della soffiante, mentre le tempistiche di scambio e di processo sono dettate da un temporizzatore, che produce un andamento ciclico estremamente rigido. Ne deriva una curva di rendimento discontinua. I deumidificatori sottovuoto, come precedentemente descritto, sono macchine a funzionamento discontinuo (batch), che esprimono ciclicamente un discreto rendimento intervallato da pause molto lunghe, e risultano, così, essere meno performanti rispetto ai deumidificatori standard. X Dryer, invece, attraverso la gestione automatica delle variabili di processo, è in grado di sviluppare un trattamento idoneo a ciascun tipo di polimero e di mantenere costante, quando necessario, il flusso di aria tecnologica integrando la portata di aria destinata alla rigenerazione. I deumidificatori convenzionali, una volta avviati, lavorano costantemente ai valori impostati, che possono eccedere le richieste della pressa, variabili in base al

programma di lavoro. Questo fatto, oltre a uno spreco di energia, può dar luogo a fenomeni di shock termico nel polimero da deumidificare, con conseguente alterazione delle sue caratteristiche chimico-fisiche. La macchina è provvista di un dispositivo che previene questo fenomeno: mediante un sistema di sensori viene realizzato un controllo delle variabili che determina un trattamento del materiale in funzione delle specifiche necessità. Una volta trattato il polimero per la durata prevista, la macchina esegue un autotuning e “fotografa” le condizioni del polimero, che verranno mantenute attraverso il controllo delle variabili, ottenendo così una costanza di trattamento: temperatura di trattamento, temperatura di sicurezza, temperatura antistress, quantità di aria tecnologica, tempo di residenza in tramoggia. Il risparmio di energia ottenibile con l’X Dryer rispetto ai deumidificatori convenzionali di taglia simile è determinato da una serie di fattori. Il concetto base è che la macchina non spreca energia quando non serve, ma eroga soltanto quella necessaria al corretto trattamento del materiale. La portata variabile, la costanza di rendimento, il dew point elevato che aiuta a rendere più efficace il trattamento, la rigenerazione ad aria secca gestita “a temperatura”, il mancato utilizzo di acqua di raffreddamento e di aria compressa, nonché il dispositivo antistress concorrono a raggiungere un risparmio energetico molto significativo^[18].

Nel lavoro di tesi, insieme al deumidificatore X Dryer 21 sono state utilizzate due diverse tipologie di tramogge di essiccazione (rappresentate in Figura 2.6):

- tramoggia tradizionale denominata TC;
- tramoggia innovativa denominata OTX.



Figura 2.6: Tramoggia di essiccazione tradizionale TC (a sinistra) e innovativa tramoggia OTX (a destra)

Quello che le differenzia è la geometria interna ed esternamente è il rivestimento; infatti, la tramoggia tradizionale TC ha un rivestimento in acciaio inossidabile mentre la tramoggia OTX presenta il particolare profilo SPYRO, un esclusivo rivestimento antiurto in acciaio inossidabile rinforzato con fibre di ceramica, che rende la tramoggia resistente agli urti più violenti.

Quello che veramente crea una rivoluzione è l'innovativa geometria interna, come si descriverà nel seguito. Dal reparto ricerca e sviluppo Moretto, in cooperazione con diverse università italiane, già dal 1997 erano state svolte varie analisi per capire cosa accadeva all'interno della tramoggia. Era considerata un componente necessario, ma forse non così importante all'interno del processo di deumidificazione. Nel 1997 sono stati, quindi, eseguiti i primi test con una tramoggia in vetro riempita con granuli bianchi e rossi, per avere una prima idea di quale fosse l'andamento dei granuli all'interno della tramoggia. Da quei primi test è emerso, in sostanza, che il processo era completamente instabile, o meglio, che la discesa del materiale dipendeva dalla geometria della tramoggia, dalla forma del granulo, dalla dimensione della tramoggia, ovvero: l'ordine d'uscita reale era diverso da quello teorico. Se, ad esempio si dimensionava una tramoggia per tre ore di residenza del materiale, in realtà il polimero deumidificato non usciva dopo tre ore: una percentuale significativa usciva anche un'ora prima, un'altra percentuale usciva dopo, andando ad influenzare negativamente il processo. Infatti, al fine di ottenere un'essiccazione omogenea di un dato materiale granulare plastico caricato in tramoggia, dove si suppone che la distribuzione dell'aria entro la tramoggia avvenga in modo omogeneo, è necessario che il materiale granulare rimanga nella tramoggia per un tempo di permanenza specifico, tipico, in generale di ciascun materiale plastico. L'assicurare a tutti i granuli di uno stesso materiale il medesimo tempo di permanenza in tramoggia, implica che, nella fase di discesa del materiale granulare entro la tramoggia di deumidificazione, le componenti verticali del campo di velocità dei singoli granuli su tutta una sezione retta della tramoggia siano costanti. Al fine di assicurare un flusso di discesa in tramoggia quanto più possibile costante sono state proposte diverse soluzioni, inserendo inserti conici nella parte rastremata della tramoggia di deumidificazione.

Bisogna precisare che il flusso di materiale granulare in discesa, che si instaura durante una fase di scarico di materiale caricato in tramoggia può essere in generale di due tipi: "mass flow" e "funnel flow", rappresentati in Figura 2.7.

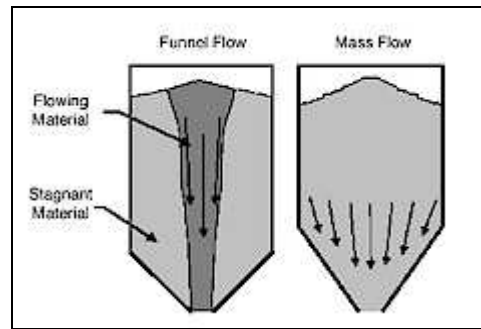


Figura 2.7: Flusso di materiale granulare in discesa in tramoggia di tipo “mass flow” e “funnel flow”

Con flusso di tipo “mass flow” si ha una discesa uniforme di tutto il materiale entro la tramoggia senza formazione di percorsi preferenziali. Detto in altri termini, i moduli del vettore velocità dei vari granuli nella tramoggia in corrispondenza di un piano di sezione trasversale retta della tramoggia sono, se non proprio uguali, molto simili tra loro.

Nel flusso di tipo “funnel flow”, invece, si ha una disuniformità di valori dei moduli del vettore velocità dei vari granuli lungo una sezione retta della tramoggia. Più specificamente, i moduli dei vettori velocità in corrispondenza della parte centrale della tramoggia lungo la medesima sezione avranno un valore nettamente maggiore rispetto ai moduli dei vettori velocità dei granuli situati vicino alle pareti della tramoggia. Questo fenomeno sta ad indicare che si è creato almeno un percorso preferenziale di discesa materiale quantomeno in corrispondenza della parte centrale della tramoggia^[19].

In Figura 2.8 è schematizzata la tramoggia tradizionale TC prodotta dall’azienda Moretto. Si osserva che la tramoggia è dotata di un inserto composto da un condotto centrale (304), il quale è connesso con una porzione troncoconica (301) avente il diametro maggiore verso la porzione inferiore rastremata. La detta base maggiore è connessa a sua volta con una porzione conica (300), avente la punta rivolta verso la bocca di scarico del materiale. Durante il processo di deumidificazione l’aria entra nel condotto di insufflaggio (305), esce nella sezione inferiore della base conica dell’inserto (300) e risale fino alla sommità per uscire poi nella bocca di scarico dell’aria (220). Una tramoggia di questo tipo risulta essere limitata qualitativamente nel livello di grado di umidità residua del materiale uscente, basti pensare al tempo di permanenza del materiale: l’assicurare a tutti i granuli di uno stesso materiale il medesimo tempo di deumidificazione è fondamentale, come dimostrato anche dall’equazione della seconda legge di Fick^[11]. Le componenti verticali del campo di velocità dei singoli granuli su tutta una sezione retta della tramoggia, specialmente in prossimità dell’inserto non risultano per nulla costanti. I granuli soprastanti l’inserto conico, durante la

discesa, sono rallentati per via dell'attrito tra la parete dell'inserto conico e lo stesso materiale granulare, ottenendo di conseguenza diversi tempi di permanenza.

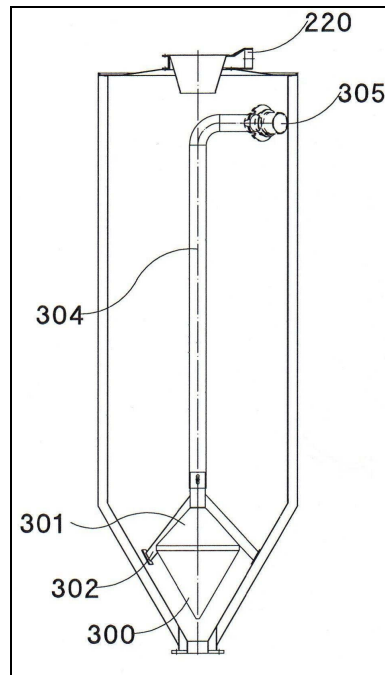


Figura 2.8: Schema della tramoggia tradizionale TC

Nel 2007 l'azienda padovana Moretto ha acquistato un software di modellazione ad elementi distinti (DEM software) per eseguire test estremamente precisi e capire cosa realmente avveniva all'interno della tramoggia. Si è così verificato che il flusso di discesa del granulo plastico all'interno della tramoggia TC era totalmente instabile, o meglio, che nel foro d'uscita della tramoggia il granulo era completamente miscelato tra granulo che usciva prima del previsto, altro granulo che rimaneva qualche ora in più del previsto e altro granulo ancora che rimaneva completamente stagnante in certe parti. Con i risultati emersi da questi studi è stato possibile comprendere precisamente il fenomeno, individuare le cause e proporre una soluzione. Questa soluzione si chiama OTX. La nuova tramoggia OTX è stata progettata considerando 3 profili:

- Geometria;
- Fluidodinamica;
- Termodinamica.

In sostanza, lavorando congiuntamente su questi tre livelli si è migliorato il “sistema tramoggia” ottimizzando il processo e indirizzando la discesa del materiale granulare verso un flusso uniforme di tipo “mass flow”. Il tempo di residenza in tramoggia risulta, così, perfettamente prevedibile. L’energia sotto forma di calore è controllata e omogenea e siamo in grado di sapere il comportamento dell’aria tecnologica all’interno della tramoggia. Con OTX il processo di essiccazione diventa un processo più efficiente e controllato, aumentando le performance del sistema e, con maggiori performance e certezza di trattamento, si accorciano anche i tempi di trattamento^[19].

In Figura 2.9 è schematizzata la nuova la tramoggia OTX. Si osserva come la struttura della tramoggia a sezione circolare (1) sia composta da un inserto centrale, il quale si estende assialmente a partire dalla sommità della rispettiva tramoggia per tutto il tratto superiore cilindrico (2) e termina inferiormente con un tratto rastremato conico (3). Sulla sommità superiore della porzione tubolare è posta una porzione troncoconica (4), la quale termina superiormente con un elemento conico (5), avente un angolo di conicità, rispetto al proprio asse, inferiore dell’angolo di conicità della porzione troncoconica sottostante. Tutte le porzioni del detto inserto sono connesse a tenuta di fluido. L’inserto è tenuto in posizione assiale da uno o più appoggi (6), in questo caso tre, tipicamente disposti tra la congiunzione della porzione cilindrica e la porzione conica inferiore del detto inserto e la porzione rastremata troncoconica nel lato interno della tramoggia. La camera (10) si estende dopo un tratto di porzione rastremata (11) della detta tramoggia. La parete interna della camera (10) è delimitata, invece, dalla porzione rastremata interna della tramoggia. Nel tratto esterno della camicia a porzione cilindrica (13) è connesso tangenzialmente un condotto (12) in modo da sfociare all’interno della camera (10). Si può notare che un tratto della porzione inferiore rastremata della tramoggia è composta da una lamiera forata (14) per il passaggio dell’aria.

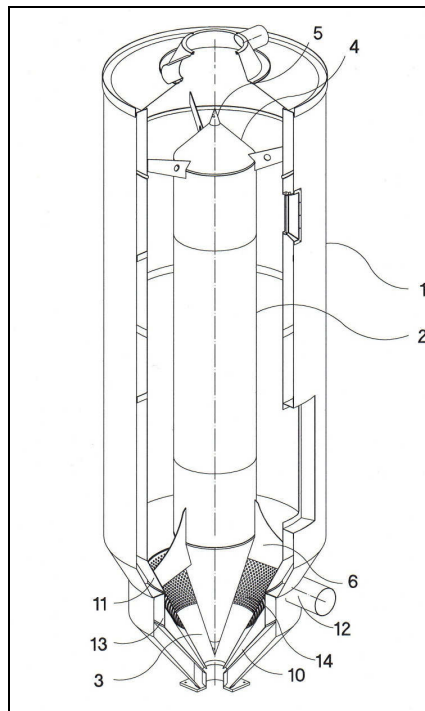


Figura 2.9: Schema dell'innovativa tramoggia OTX

Come si osserva in Figura 2.10, ottenuta con il software di modellazione ad elementi distinti (DEM), l'innovativa geometria interna della tramoggia OTX consente di avere una discesa più uniforme e costante del materiale granulare (di tipo mass flow) rispetto alla geometria tradizionale della tramoggia TC. Nella tramoggia OTX, infatti, nella fase di discesa del materiale granulare le componenti verticali del campo di velocità dei singoli granuli su tutta una sezione retta della tramoggia sono costanti.

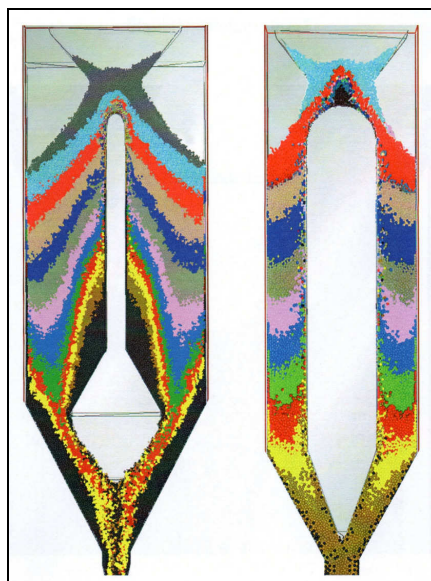


Figura 2.10: La nuova configurazione interna della tramoggia OTX (a destra) permette una discesa più uniforme del materiale granulare rispetto alla tramoggia tradizionale TC (a sinistra)

Se si esamina nel dettaglio l'uscita della tramoggia OTX, come in Figura 2.11, si troverà che il 95% dei granuli è rimasto all'interno della tramoggia per lo stesso tempo. Invece, appare evidente che la tramoggia convenzionale TC non rispetta il tempo previsto di residenza. Nella tramoggia tradizionale, infatti, le componenti verticali del campo di velocità dei singoli granuli su tutta una sezione retta della tramoggia, specialmente in prossimità dell'inserto non risultano per nulla costanti. I granuli soprastanti l'inserto conico, durante la discesa, sono rallentati per via dell'attrito tra la parete dell'inserto conico e lo stesso materiale granulare, ottenendo di conseguenza diversi tempi di permanenza. OTX risolve questo problema realizzando un tempo certo di trattamento e di conseguenza una maggiore efficienza. Ciò significa che in OTX tutti i granuli, caratterizzati da un flusso di tipo "mass flow", ovvero, da una discesa uniforme senza formazione di percorsi preferenziali, hanno la stessa qualità a livello di umidità finale. Infatti, l'assicurare a tutti i granuli di uno stesso materiale il medesimo tempo di permanenza in tramoggia è fondamentale per ottenere un'ottima deumidificazione, come dimostrato anche dall'equazione della seconda legge di Fick. Tempi di permanenza diversi implicano concentrazione di umidità diverse.

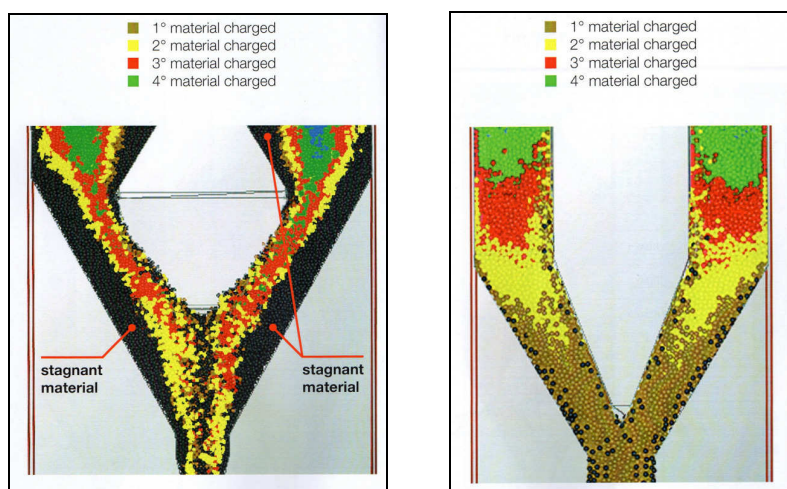


Figura 2.11: Nella nuova tramoggia OTX (a destra) rispetto alla tramoggia tradizionale TC (a sinistra) il tempo di trattamento dei granuli è controllato e verificabile

Ulteriore vantaggio della geometria OTX, rispetto a quella tradizionale TC, è che anche la direzione del flusso d'aria è completamente diversa. Se in precedenza si creava una turbolenza in alcuni punti, con conseguente sovradeumidificazione locale e grado di deumidificazione inferiore in altri punti, ora il flusso d'aria nel materiale all'interno della tramoggia è uniforme, a parità di sezione. La fluidodinamica mette in evidenza i limiti della

tramoggia tradizionale TC che utilizza l'aria in modo poco efficace. Nella tramoggia TC, come si osserva in Figura 2.8, l'aria entra nel condotto di insufflaggio (305) ed esce nella sezione inferiore della base conica dell'inserto (300), ed il flusso d'aria non si distribuisce uniformemente nel materiale all'interno della tramoggia. Al contrario, come si osserva in Figura 2.9, nella tramoggia OTX il condotto di insufflaggio dell'aria è tangenziale e distribuisce uniformemente l'aria di processo al materiale granulare. Infatti, con questo sistema, il campo di moto, in termini vettoriali, risulta essere uniforme in tutta la porzione inferiore della tramoggia, avendo il flusso d'aria, a parità di sezione retta, una componente tangenziale ed una radiale, creando così un movimento vorticoso nella camera e determinando, di conseguenza, una zona di emissione uniforme lungo tutta la porzione della lamiera forata.

Una mal distribuzione del flusso d'aria va ad influire negativamente sullo scambio termico, il quale si ripercuote, secondo le equazioni per il bilancio di calore e di materia nell'umidità residua del materiale granulare uscente dalla tramoggia. Si ricorda, infatti, che secondo il modello di Ranz e Marshall (1952), il coefficiente globale di scambio termico per una sfera immersa in un fluido dipende dalle caratteristiche della corrente fluida, quali velocità, densità, comprimibilità, viscosità, dipendenti a loro volta dalla temperatura^[12]. Risulta, quindi, indispensabile avere una distribuzione ottimale anche della corrente fluida nel materiale, per ottenere un manufatto di elevate qualità, cosa che avviene con l'innovativa tramoggia OTX.

Dal reparto ricerca e sviluppo Moretto sono state effettuate varie prove sperimentali per testare l'efficacia dell'innovativa tramoggia OTX ed i risultati ottenuti hanno confermato che con la configurazione della tramoggia OTX con l'insufflaggio tangenziale nella porzione inferiore rastremata si ottengono dei migliori risultati per via di una distribuzione più omogenea nella porzione inferiore rispetto alla configurazione TC ed inoltre si è verificato che utilizzando la tramoggia OTX il materiale risulta essere alla stessa temperatura lungo tutta la direzione radiale, a parità di sezione. Ulteriore vantaggio è che, grazie alla distribuzione ottimale dell'aria ed al flusso di discesa di tipo mass flow, la richiesta di airflow specifica risulta essere inferiore nella tramoggia OTX rispetto alla richiesta di un impianto tradizionale, riducendo di conseguenza il consumo energetico^[20].

Riassumendo, con la nuova tipologia di tramogge OTX, uniformando il flusso di caduta ed il tempo di permanenza in tramoggia del materiale granulare, omogeneizzando il flusso dell'aria di processo e riducendo al minimo i gradienti termici del materiale granulare

rispetto alla direzione radiale, si ottiene un'umidità residua finale costante rendendo il processo di deumidificazione molto più stabile e facilmente gestibile.

Dopo aver caratterizzato le proprietà fisico-meccaniche dei polimeri deumidificati in funzione dell'umidità residua dei granuli di partenza, nella seconda parte della tesi si è passati a confrontare le due diverse tipologie di tramogge, utilizzando lo stesso deumidificatore (X Dryer 21), per verificare i miglioramenti che si ottengono con l'innovativa tramoggia OTX.

PARTE SPERIMENTALE

Capitolo 3

MATERIALI E METODI

PRIMA PARTE: Caratterizzazione Fisico-Meccanica al variare dell'Umidità Residua dei Granuli Polimerici di partenza

3.1 Introduzione

Lo scopo della prima parte del lavoro è quello di verificare come, in funzione di un diverso contenuto di umidità residua dei granuli plastici di partenza corrispondano diverse proprietà fisico-meccaniche finali del manufatto stampato a iniezione. Per farlo si è scelto di utilizzare polimetilmetacrilato non caricato e poliammide 6 (Nylon 6) caricata 30% con fibre di vetro. Entrambi i materiali sono stati deumidificati opportunamente in modo da ottenere varie campionature con differenti valori di umidità residua. Una volta stampati ad iniezione i provini normati si è passati alla caratterizzazione fisico-meccanica per verificare il diverso comportamento dei materiali in funzione dell'umidità residua dei granuli di partenza. In particolare, si sono effettuate prove di melt flow index per osservare i cambiamenti nella viscosità del fuso, prove in trazione e in flessione per verificare il peggioramento del modulo elastico e del carico a rottura ed analisi dinamico meccanica (DMA) e calorimetria a scansione differenziale (DSC) per constatare la diminuzione della temperatura di transizione vetrosa (T_g) all'aumentare dell'umidità residua.

3.2 Polimeri Impiegati

3.2.1 Polimetilmetacrilato (PMMA)

Il polimetilmetacrilato (PMMA o vetro acrilico) è il tipo di poliacrilato più noto. Scoperto nel 1872, solo intorno agli anni '30 fu messa a punto una procedura tecnologica che ne consentì la produzione a livello industriale e la conseguente commercializzazione. Il PMMA si ottiene dalla polimerizzazione radicalica del metacrilato di metile (MMA). Il metacrilato di metile è un monomero ottenuto dall'estere dell'acido metacrilico e del metanolo (come in Figura 3.1). Una sua sintesi parte dall'acetone e dall'acido cianidrico; la cianidrina ottenuta viene poi fatta reagire con metanolo e acido solforico che saponificano ed esterificano il gruppo nitrile -CN e disidratano la molecola^[21].

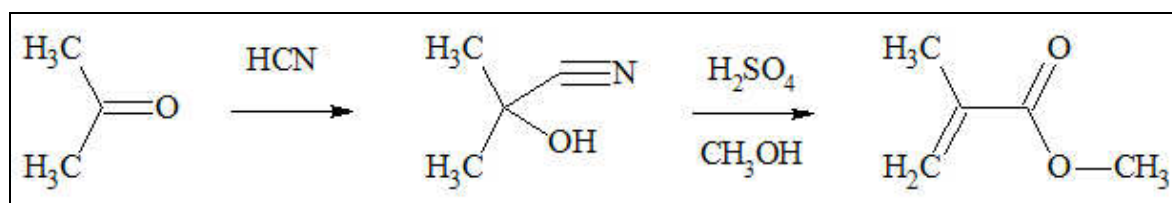


Figura 3.1: Formazione del metacrilato di metile: si forma dapprima dalla sintesi del propanone con l'acido cianidrico; la cianidrina così ottenuta viene fatta reagire con il metanolo e l'acido solforico, dando origine a metacrilato di metile, acqua e un gruppo nitrile

Il PMMA è un polimero termoplastico amorfo che fa parte della più grande famiglia dei poliacrilati e che, per caratteristiche tecniche e di aspetto (trasparenza, durezza superficiale e resistenza nel tempo) è utilizzato come sostituto del vetro. È un materiale stabile, duro e fragile, caratterizzato da un'elevata resistenza chimica e da buone proprietà meccaniche, con un alto modulo di elasticità e resistente ai graffi. Possiede qualità ottiche eccellenti con caratteristiche di grande permeabilità alla luce, superiori anche a quelle del vetro normale. È resistente ai raggi UV^[22].

Nel lavoro di tesi è stato impiegato Isoglas A 15 NA, un polimetilmetacrilato non caricato prodotto dalla Altuglas (scheda tecnica in Appendice A) che si presenta sottoforma di granulato.

È un polimero igroscopico e, come si osserva in Figura 3.2, le catene molecolari contengono al loro interno (nel gruppo estereo) il gruppo carbonilico, che, come descritto nel capitolo 1, può formare legami a ponte d'idrogeno con le molecole d'acqua^[1].

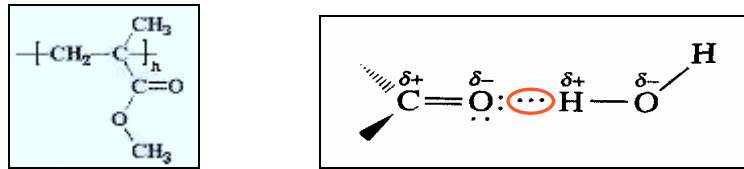


Figura 3.2: Il Polimetilmetacrilato (a sinistra) e formazione del legame a ponte d'idrogeno tra carbonile e molecola d'acqua (a destra)

Il PMMA, infatti, se tenuto in aria a 23°C e con umidità relativa del 50% a saturazione assorbe 0,6% di umidità, e a 23°C e con umidità relativa del 100% a saturazione assorbe fino a 1,6 % di umidità, secondo norma ISO 62^[23]. Per questo motivo necessita di deumidificazione prima di essere trasformato, se esposto all'aria ambiente o se i granuli non sono stoccati in sacchi resistenti all'umidità. Per produrre manufatti trasparenti dalle ottime proprietà ottiche, meccaniche ed estetiche è richiesto, per la maggior parte delle applicazioni, un contenuto di umidità inferiore allo 0,06 % (600 parti per milione o ppm) nei granuli di partenza^[24].

3.2.2 Poliammide 6 (PA 6) caricata con 30% Fibre Vetro

I nylon sono dei polimeri termoplastici detti anche poliammidi (PA) per il caratteristico gruppo ammidico (CONH) presente nella catena principale. Questi gruppi ammidici, come visto nel capitolo precedente, sono molto polari e possono legarsi far di loro attraverso legami a idrogeno. Tali legami determinano la tenacità, la resistenza alla temperatura e il modulo di elasticità elevato^[1]. Grazie al fatto che la catena principale del nylon è così regolare e simmetrica, molti nylon spesso sono cristallini. A seconda della velocità di raffreddamento la cristallinità delle poliammidi può variare tra 10% (raffreddamento rapido: struttura a grana fine, tenacità elevata) e 50-60% (raffreddamento lento: sferuliti grandi, elevata solidità, modulo elastico elevato, alta resistenza all'abrasione, minore assorbimento d'acqua)^[25]. Nel lavoro di tesi si è utilizzato nylon 6 caricato 30% con fibre vetro e modificato all'impatto, prodotto dall'azienda DSM e denominato commercialmente Akulon K224-PG6 che si presenta sottoforma di granulato (scheda tecnica in Appendice A).

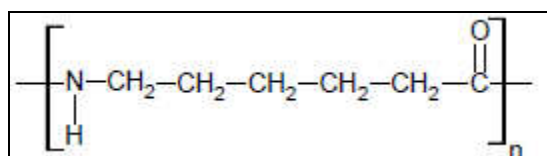


Figura 3.3: Poliammide 6 (Nylon 6)

Il PA 6 è adatto a tutti i sistemi di trasformazione comuni ai termoplastici. Presenta ottime caratteristiche di scorrimento e resistenza all'usura e ottime proprietà meccaniche. È resistente ai solventi, agli oli, ai grassi, ai carburanti, alle soluzioni alcaline poco concentrate, ai chetoni; mentre non è resistente a forti concentrazioni alcaline o di acidi. Viene impiegato per la fabbricazione di: manufatti tecnici quali cuscinetti, ruote dentate, rulli, viti, raccordi, rivestimenti, automotive, lastre, parti per elettrodomestici, guarnizioni, fibre. Come tutti i tipi di poliammidi, a secco, subito dopo lavorazione è rigido e molto fragile. In seguito all'assorbimento di umidità dall'atmosfera o al condizionamento in acqua, essi diventano più tenaci e resistenti all'abrasione, ed il modulo elastico diminuisce. L'igroscopicità dei nylon è legata alla polarità dei gruppi ammidici. Nelle poliammidi, infatti, l'idrogeno legato all'azoto ha una debole carica positiva, poiché l'atomo di azoto è molto più elettronegativo dell'atomo di idrogeno, e una volta attratto dalla carica negativa dell'ossigeno della molecola d'acqua forma un legame a ponte d'idrogeno. Inoltre è presente il gruppo carbonilico che forma legami deboli con l'idrogeno presente nelle molecole d'acqua, come si osserva in Figura 3.4^[5].

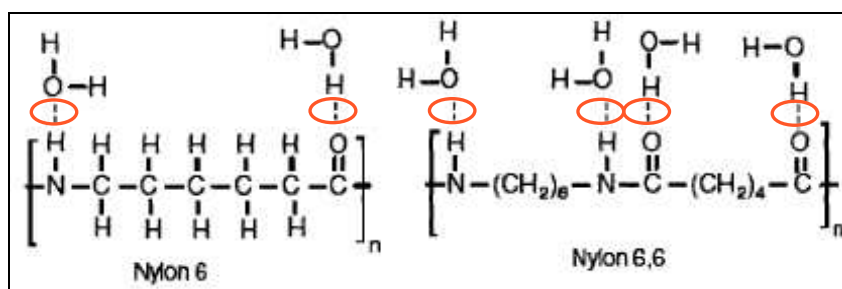


Figura 3.4: L'assorbimento di umidità nelle poliammidi (nylon 6 e nylon 6,6) è legato alla polarità dei gruppi ammidici

Aumentando il rapporto fra i gruppi CH_2 e i gruppi $CONH$ diminuisce la capacità di assorbire acqua, mentre aumentando la distanza tra i gruppi ammidici (aumentando il numero di gruppi CH_2) le forze intermolecolari diminuiscono. Si osserva, infatti nella Tabella 3.1 che il nylon 6 assorbe, sia a 50% che a 100% di umidità relativa, più acqua rispetto al nylon 6,6^[26].

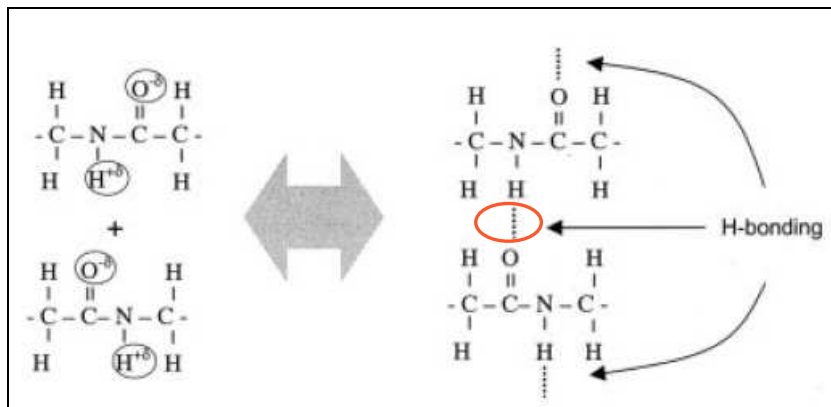
Tabella 3.1: Nelle Poliammidi all'aumentare del rapporto fra i gruppi CH_2 e i gruppi $CONH$ diminuisce la capacità di assorbire acqua, mentre all'aumentare della distanza tra i gruppi ammidici (aumentando il numero di gruppi CH_2) le forze intermolecolari diminuiscono

Tipo di Nylon	Assorbimento d'Umidità con umidità relativa=50% [%]	Assorbimento d'Umidità a Saturazione [%]
6	2,7	9,5
6,6	2,5	8,0
6,10	1,5	3,5
6,12	1,3	3,0
11	0,8	1,9
12	0,7	1,4

Nel lavoro di tesi si è utilizzato un nylon 6 caricato 30% con fibre vetro, un polimero igroscopico che, come si osserva in Figura 3.5, assorbe molecole d'acqua formando legami a ponte d'idrogeno. Il PA 6, infatti, se tenuto in aria a 23°C e con umidità relativa del 50% a saturazione assorbe 1,7% di umidità, e a 23°C e con umidità relativa del 100% a saturazione assorbe fino a 5,7 % di umidità, secondo norma ISO 62^[27]. Come già descritto nel capitolo 1, i gruppi ammidici, sono molto polari e possono legarsi fra di loro attraverso legami a idrogeno. Tali legami determinano la tenacità, la resistenza alla temperatura e il modulo di elasticità. Se però le molecole d'acqua diffondono all'interno della struttura polimerica legandosi alle catene molecolari causano la riduzione dei legami intermolecolari e aumentano la mobilità delle molecole. Le molecole assorbite, quindi, fungono da

plastificante ed abbassano il modulo elastico e il carico a rottura in trazione ed in flessione, aumentano la tenacità del polimero rendendolo meno fragile, e spostano la temperatura di transizione vetrosa (T_g) a valori più bassi, come verificheremo nel prossimo capitolo^[28].

Legami a ponte d'idrogeno tra catene polimeriche di poliammide 6



Le molecole d'acqua assorbite riducono i legami intermolecolari fungendo da plastificante

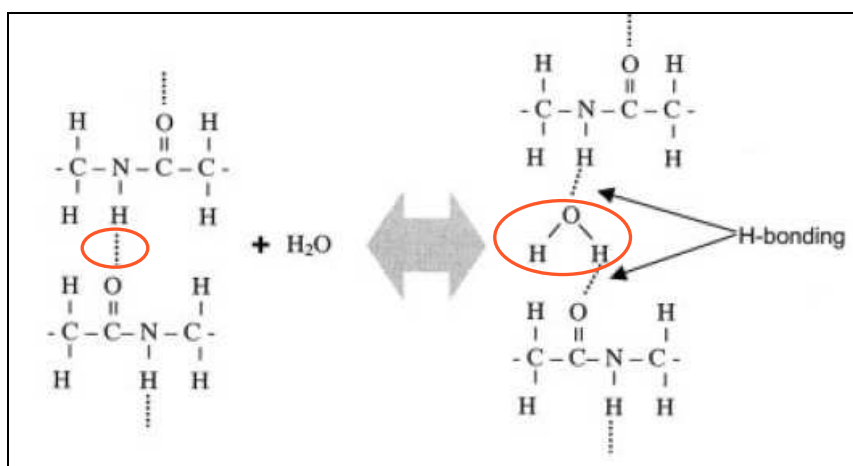


Figura 3.5: *L'assorbimento di umidità nelle poliammidi (nylon 6 e nylon 6,6) causa l'abbassamento del modulo elastico e del carico a rottura in trazione ed in flessione, aumenta la tenacità del polimero rendendolo meno fragile, e sposta la temperatura di transizione vetrosa (T_g) a valori più bassi*

Per questo motivo i granuli di nylon 6 necessitano di deumidificazione prima di essere trasformati. Per produrre manufatti dalle ottime proprietà fisiche, meccaniche ed estetiche è solitamente richiesto un contenuto di umidità inferiore allo 0,08 % (800 parti per milione o ppm) nei granuli di poliammide 6 caricato 30% fibre vetro di partenza.

3.3 Deumidificazione dei Granulati Polimerici

Per deumidificare i granuli polimerici igroscopici di PA e PMMA si è utilizzato il deumidificatore X Dryer 21 collegato alla tramoggia OTX 100, che ha un volume di 100 litri, come in Figura 3.6.



Figura 3.6: Deumidificatore X Dryer 21 collegato alla tramoggia OTX 100

X Dryer 21 è un deumidificatore prodotto dall'azienda Moretto Plastics Automation S.p.A. del tipo a doppia torre con rigenerazione thermal switch. Il circuito di deumidificazione è provvisto di due torri contenenti le zeoliti destinate alla deumidificazione dell'aria di processo. Le due torri porta-setacci si alternano durante il funzionamento ed il trattamento ottenuto è, quindi, di tipo continuo. La stessa soffiante fa circolare l'aria nella tramoggia (durante la fase di processo) e nella torre da rigenerare (durante la fase di rigenerazione). Lo scambio delle torri avviene quando il dew point dell'aria in uscita dalla torre che sta deumidificando raggiunge valori non tollerabili. Lo scambio è comandato da un cassetto di distribuzione che indirizza l'aria di processo nella torre che non è in rigenerazione^[18].

OTX 100 è la tramoggia dall'innovativa geometria interna prodotta dall'azienda Moretto, che ha un volume di 100 litri. Come descritto nel capitolo 2, con la nuova tramoggia, uniformando il flusso di caduta del materiale granulare ed omogeneizzando il flusso dell'aria secca e i gradienti termici, si ottiene un'umidità residua finale costante rendendo il processo di deumidificazione molto più stabile e facilmente gestibile^[19, 20].

I materiali sono stati deumidificati con deumidificazione statica (o batch), un processo discontinuo e non automatico, nel quale la tramoggia viene riempita dall'alto di granulo, che viene prelevato dal fondo, avendo cura di scartare i granuli stazionati nella parte inferiore, al di sotto dell'ingresso del flusso d'aria e dove la temperatura è inferiore.

Le case produttrici dei polimeri indicano le condizioni per l'essiccamento, fornendo la temperatura, la durata e il flusso d'aria con cui ogni materiale deve essere trattato.

I prelievi si sono effettuati ad ogni ora, fino ad arrivare a 8 ore di trattamento, monitorando l'umidità contenuta nei materiali con il misuratore di umidità Aquatrac. Entrambi i materiali sono stati deumidificati opportunamente in modo da ottenere varie campionature con differenti valori di umidità residua. I granuli prelevati, prima di qualunque prova, sono stati immediatamente sigillati ermeticamente in contenitori in vetro, in modo da non assorbire umidità dall'ambiente circostante.

3.4 Misuratore di Umidità

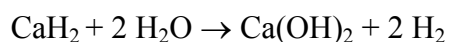
I metodi per la misura del contenuto di umidità all'interno dei materiali plastici sono di diverso tipo e si basano su principi diversi. Il metodo da noi utilizzato è un misuratore di umidità per prodotti solidi granulari basato su un metodo manometrico: AQUATRAC della Brabender Messtechnik (in Figura 3.7).



Figura 3.7: Misuratore di umidità Aquatrac 3E

La misurazione dell'umidità con questo strumento si basa sulla norma UNI EN ISO 15512, metodologia C detta anche metodo manometrico^[29]. Viene misurata, infatti, la variazione di pressione dovuta alla formazione di H₂ 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 3.8, 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 (CaH₂) 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 CaH₂ 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.

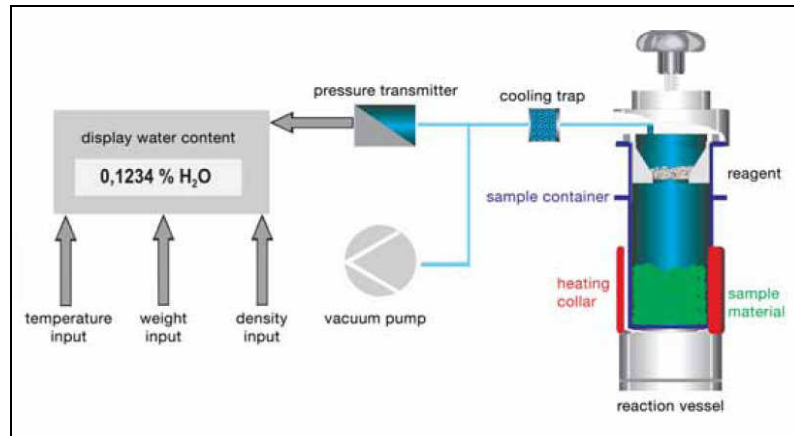


Figura 3.8: Schema di funzionamento del misuratore di umidità Aquatrac 3E

Sia per PA 6 che per PMMA la temperatura alla quale è consigliato effettuare la misurazione è 160°C. Con entrambi i materiali si è misurata l'umidità residua trattando dai 40 ai 50 grammi di materiale, avendo quindi, statisticamente, un valore mediato su un congruo contenuto di materiale. Infatti, così, si evita di incorrere in misurazioni dell'umidità residua di soli pochi granuli di materiale, ottenendo valori poco significativi dal punto di vista statistico.

3.5 Preparazione dei Provini

3.5.1 Stampaggio ad Iniezione

Per la preparazione dei provini si è utilizzata una pressa ad iniezione BOY 35 M presente in azienda (Figura 3.9).

Lo stampaggio ad iniezione dei termoplastici è la tecnologia più diffusa nella trasformazione delle materie plastiche. Si producono, in modo discontinuo, pezzi di forma e dimensioni diverse e dal peso variabile da pochi grammi a svariati chili. I principali vantaggi di questa tecnologia sono: possibilità di produrre pezzi con geometrie complesse; elevata produttività; elevata automazione dei processi; possibilità di produrre pezzi di diverse dimensioni; possibilità di stampare in accoppiata con inserti metallici. I principali svantaggi sono: elevato costo degli stampi e delle presse; impossibilità di determinare, immediatamente, la qualità del particolare stampato; elevata competitività.

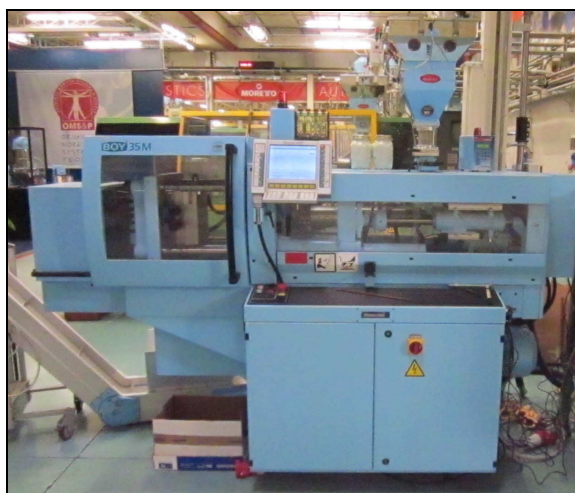


Figura 3.9: Pressa a iniezione BOY 35 M utilizzata per stampare i provini

La macchina ad iniezione è costituita da due parti principali: la zona di plastificazione e quella dello stampo. La parte destinata alla plastificazione riscalda il polimero, inizialmente allo stato solido sottoforma di granuli (pellets), il quale viene fuso e iniettato ad elevate velocità all'interno dello stampo freddo grazie alla possibilità di movimento assiale della vite, che agisce da pistone.

Lo stampo è formato da due parti ancorate a due piastre di cui una è fissa e l'altra mobile così da rendere possibile la chiusura e l'apertura dello stampo per consentire di recuperare il manufatto. L'operazione di stampaggio non è stazionaria e deve essere necessariamente

molto rapida per evitare che il fluido polimerico si raffreddi sino a diventare solido già durante il trasferimento dalla camera calda allo stampo. Il trasferimento si effettua attraverso canali di piccolo diametro (runner) posti nello stampo. In essi si realizzano gradienti di velocità di taglio molto elevati: ciò è necessario in quanto la potenza in essi dissipata si converte in calore che riscalda il materiale fluente. Nonostante l'elevato rapporto superficie/volume dei runners che favorisce una rapida dispersione del calore, il materiale deve infatti riuscire a mantenersi sufficientemente caldo da giungere a riempire completamente lo stampo.

In Figura 3.10 è descritto il ciclo di una macchina ad iniezione.

Nel primo stadio (a) si ha l'inserimento del materiale nel settore di alimentazione della vite attraverso la tramoggia. A questo punto il materiale subisce il processo di fusione, all'interno del cilindro, infatti, è situata una vite che, ruotando e traslando per mezzo di pistoni idraulici, crea un attrito che, combinato al contributo termico generato dalle resistenze elettriche situate sul cilindro di plastificazione, provocano la fusione del materiale.

Nel secondo stadio (b) si ha l'iniezione attraverso l'ugello nello stampo. Essendo il materiale iniettato ad alta pressione, è presente una valvola di controllo (o di non ritorno) la quale evita che parte di materiale fuso rifluisca all'indietro. I parametri impostati in questo stadio (pressione di iniezione, quantità di materiale iniettato, contropressione di iniezione) sono fondamentali per l'ottenimento di un manufatto finale ben riempito. Riempita la cavità, inizia la fase di mantenimento durante la quale il polimero viene mantenuto sotto pressione allo scopo di compensare con altro materiale l'aumento della densità connesso con la diminuzione della temperatura e la solidificazione, che avvengono durante il raffreddamento del pezzo (c). Il polimero fuso entra nella cavità attraverso il punto di iniezione o gate; la solidificazione del polimero al gate determina la fine della fase di mantenimento. Una volta che il gate si è solidificato, non può entrare più polimero in cavità qualunque sia la pressione che esercita la vite e inizia la fase di raffreddamento durante la quale il manufatto continua la solidificazione.

Al termine (d) si apre la parte mobile dello stampo con il piano mobile della pressa e si espelle il pezzo stampato, grazie a degli estrattori.

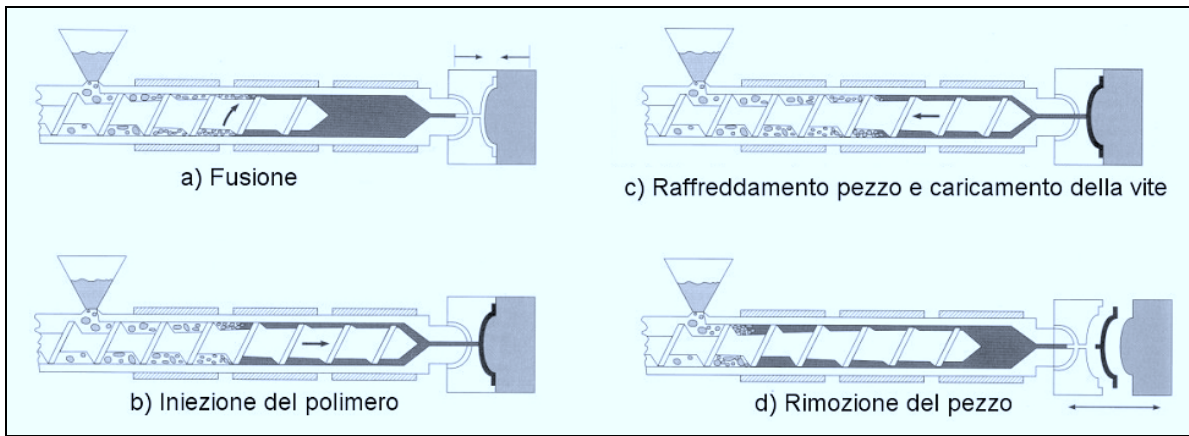


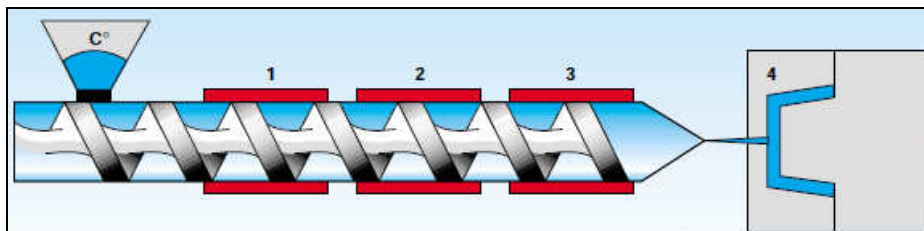
Figura 3.10: Ciclo di trasformazione della pressa a iniezione

Nel lavoro di tesi si sono stampati vari provini di diverse forme e misure:

- Provini con la tipica forma “ad osso di cane” per la prova a trazione secondo norma Uni En ISO 527;
- Provini per prova a flessione secondo norma Uni EN ISO 178;
- Provini per prova Izod secondo norma ASTM 256 da utilizzare per DMA.

Le case produttrici dei polimeri indicano le condizioni per lo stampaggio a iniezione, fornendo le temperature di trasformazione. Ci si è basati su tali indicazioni per stampare i provini di PMMA e PA 6, come indicato in Tabella 3.2.

Tabella 3.2: Temperature di trasformazione nelle varie zone della vite e nello stampo



Material	Temperature 1 screw [°C]	Temperature 2 screw [°C]	Temperature 3 screw [°C]	Temperature 4 mold [°C]
PMMA	180	200	230	60
PA 6	240	250	270	75

La pressione di iniezione per il PA 6 è stata di 70 bar e per il PMMA di 40 bar, e la velocità di rotazione della vite per entrambi i materiali è stata di 180 rpm (giri al minuto). Si sono così ottenuti 30 provini per ogni campionatura dei granuli di partenza con diversa umidità

residua. Con entrambi i materiali si è partiti a stampare dai granuli più “umidi”(i granuli di PA sono stati esposti per 15 giorni all’aria ambiente a 23°C e umidità relativa del 50% e con i granuli di PMMA si è partiti dopo apertura da sacco) per arrivare ai granuli più “secchi”, deumidificati 8 ore nella tramoggia OTX. Tutti i provini, una volta stampati, sono stati divisi in base all’umidità residua dei granuli di partenza e chiusi ermeticamente in contenitori di vetro in modo da non assorbire umidità dall’ambiente circostante.

3.5.2 Condizionamento dei Provini

Come già anticipato, tutti i provini, una volta stampati ad iniezione, sono stati divisi in base all’umidità residua dei granuli di partenza e chiusi ermeticamente in contenitori di vetro in modo da non assorbire umidità dall’ambiente circostante. Per il PMMA si è poi passati alla caratterizzazione meccanica e termica. Per quanto riguarda il PA 6, invece, una parte dei provini è stata condizionata in acqua a 50°C fino a raggiungere un livello di umidità residua che corrisponde al valore di saturazione del materiale, se tenuto in aria a 23°C con umidità relativa del 50%, corrispondente a 1,7 % in peso di H₂O^[25].

3.6 Caratterizzazione Fisica

Per caratterizzare le proprietà fisiche di polimetilmetacrilato (PMMA) e poliammide 6 caricata con 30% di fibre vetro (PA 6) si sono effettuate prove di *densità* (ρ) e *peso specifico apparente* (P.S.A.) sui granulati polimerici e prove di *assorbimento di umidità* sui provini stampati ad iniezione.

3.6.1 Densità (Massa Volumica)

La densità (chiamata più correttamente massa volumica o massa specifica) di un corpo (spesso indicata dal simbolo ρ) è definita come il rapporto tra la massa del corpo ed il volume del medesimo corpo.

Se m è la massa e V il volume si ha dunque:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Nel Sistema Internazionale (S.I.) la densità si misura in Kg / m^3 (ma molto spesso è indicata in g / cm^3). Nella prova abbiamo utilizzato una bilancia analitica di precisione modello KERN 770 ed il kit per le misure di densità, come in Figura 3.11.



Figura 3.11: Bilancia di precisione KERN 770 (a) e kit per le misure di densità(b)

Seguendo le indicazioni della norma UNI EN ISO 1183-1: 2004 Metodo A (per immersione), abbiamo confrontato il peso del materiale granulare in aria rispetto al peso del materiale in acqua distillata^[30]. Precisamente, utilizzando il kit per misure di densità (in Figura 3.11 b) abbiamo dapprima pesato un granulo (pellet) di materiale in aria, poi in acqua

distillata a densità nota e, sfruttando il principio di Archimede, abbiamo determinato la densità misurando la spinta verticale che subisce il materiale testato da parte del liquido. La densità è stata calcolata utilizzando la seguente formula^[30]:

$$\rho = \frac{W_a[\rho_{fl} - \rho_a]}{W_a - W_{fl}} + \rho_a$$

dove ρ è la densità del campione, ρ_{fl} è la densità dell'acqua distillata alla temperatura di prova, ρ_a è la densità dell'aria in condizioni normali della temperatura e della pressione (20°C e 101,325kPa), W_a è il peso del campione in aria e W_{fl} è il peso del campione immerso nel liquido.

Sia per il PA che per il PMMA abbiamo svolto 5 prove, calcolando il valore medio e la deviazione standard.

3.6.2 Peso Specifico Apparente (P.S.A.)

La densità apparente o peso specifico apparente di un corpo viene calcolata in maniera formalmente analoga alla densità assoluta, ma prende in considerazione il volume totale occupato dal solido (quindi il suo ingombro esterno), compresi quindi gli spazi vuoti. Rappresenta il rapporto fra la massa ed il volume del materiale sfuso (in polvere o granulato) e viene espressa in g/cm³. In questo lavoro, la misurazione della densità apparente è stata eseguita secondo norma UNI EN ISO 60^[31]. Il materiale in polvere viene versato con un imbuto in un recipiente di massa e volume noti, riempiendolo completamente. In seguito si misura, attraverso la bilancia di precisione KERN 770, la massa netta del materiale granulare e dividendola per il volume del recipiente si ottiene il peso specifico apparente. Sono state effettuate 5 misurazioni per entrambi i materiali, calcolando il valore medio e la deviazione standard.

3.6.3 Assorbimento di Umidità

La prova di assorbimento di umidità è stata svolta, seguendo le indicazioni della norma UNI EN ISO 62^[32]. Si sono utilizzati, con entrambi i materiali, i provini stampati a iniezione a forma di barrette delle dimensioni: 80 mm di lunghezza, 10 mm di larghezza e 2 mm di spessore. I provini prima di iniziare la prova sono stati essiccati in vuoto a 50°C per 24h, come indicato dalla norma. Dopo essiccazione una parte dei provini è stata lasciata in aria e una parte è stata immersa in acqua, in modo da ottenere 4 diverse misurazioni:

- assorbimento in 24 ore a 23°C in acqua distillata (umidità relativa del 100%);
- assorbimento a saturazione (1000 ore) a 23°C in acqua distillata (umidità relativa del 100%);
- assorbimento in 24 ore a 23°C in atmosfera con umidità relativa del 50%;
- assorbimento a saturazione (1000 ore) a 23°C in atmosfera con umidità relativa del 50%.

I valori sono stati ottenuti, come indicato dalla norma, calcolando l'aumento percentuale della massa del provino c secondo la seguente formula:

$$c = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

in cui m_1 è la massa del provino dopo essiccazione e prima dell'assorbimento e m_2 è la massa del provino dopo assorbimento. Le misure sono state fatte utilizzando la bilancia di precisione KERN 770 e per ogni misurazione si sono svolte 3 prove.

3.7 Caratterizzazione Reologica: Melt Flow Index (M.F.I.)

L'indice di fluidità M.F.I. (Melt Flow Index) è una misura reologica, molto diffusa grazie alla facilità di esecuzione e alla semplicità dell'apparecchiatura necessaria. La misura di M.F.I. è stata eseguita seguendo le direttive della norma UNI EN ISO 1133: 2011, Procedimento A^[33]. La prova è stata effettuata tramite un plastometro ad estrusione prodotto dall'azienda ATS Faar, modello Twelv index, come in Figura 3.12.

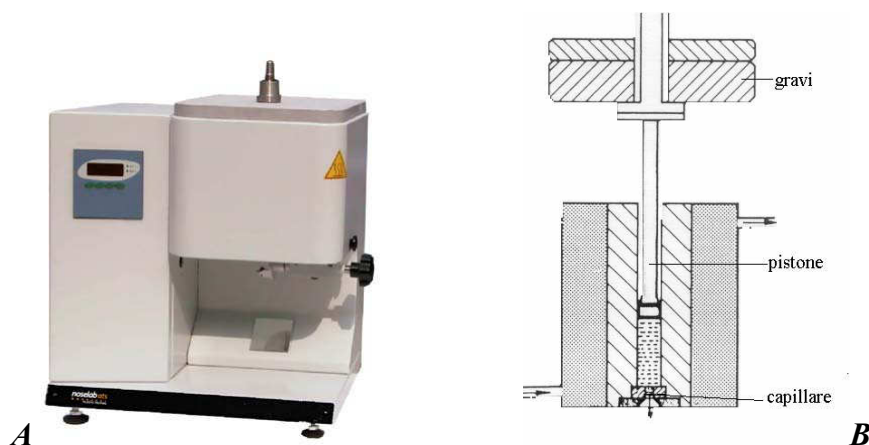


Figura 3.12: Plastometro ad estrusione per misure di Melt Flow Index ATS FAAR e relativo schema

Il test consiste nella misura della quantità di polimero che esce da un ugello di diametro conosciuto, una volta riscaldato e applicato un carico noto.

In Figura 3.12 b è riportato uno schema dei componenti dello strumento di misura. La macchina è formata da una camera di acciaio riscaldata, all'interno della quale vanno inseriti alcuni grammi di materiale. Dopo 15 minuti di preriscaldamento, il polimero raggiunge la temperatura prevista e viene applicato, tramite un apposito pistone, il carico indicato dalla norma. Il fuso polimerico compresso dal pistone, viene estruso attraverso un capillare di 2 mm di diametro. La quantità in grammi di materiale estruso in 10 minuti è l'indice di fluidità Melt Flow Index.

Il M.F.I. dà un'indicazione della viscosità del fuso, cioè del suo comportamento reologico, e può essere utile nella scelta iniziale di un materiale per un determinato tipo di lavorazione o di applicazione. Inoltre, poiché l'indice di fluidità è correlato alla viscosità, esso è sensibile ad eventuali variazioni della lunghezza delle catene molecolari del polimero. È noto, infatti, che il peso molecolare è uno dei parametri da cui la viscosità dipende.

Come abbiamo visto nel capitolo 1, nei polimeri igroscopici quali sono PA 6 e PMMA le molecole d'acqua diffondono all'interno della struttura polimerica legandosi alle catene

molecolari causando la riduzione dei legami intermolecolari e aumentando la mobilità delle molecole, fungendo da plastificante. In questo modo la T_g del polimero si abbassa, rendendo il polimero più flessibile e causando una diminuzione del modulo di elasticità, della durezza e della resistenza meccanica. Ci aspetteremmo quindi, che all'aumentare del contenuto d'umidità dei granuli corrisponda l'aumento dell'indice di fluidità perché l'acqua si comporta da fluidificante abbassando la viscosità del fuso.

Sia per il PA che per il PMMA per ogni campione dei granuli deumidificati con diversa umidità residua abbiamo svolto 6 prove, calcolando il valore medio e la deviazione standard sul valore medio. Il valore medio è stato calcolato moltiplicando per un opportuno fattore (40 per il PMMA e 10 per il PA) il peso di materiale estruso in ogni singola prova nel tempo di taglio impostato. In questo modo si ottiene la quantità in grammi di materiale estruso in 10 minuti, che è l'indice di fluidità M.F.I.

Nella scelta del carico, della temperatura e del tempo di taglio, si sono seguite le indicazioni della norma UNI EN ISO 1133^[33] riassunte nella Tabella 3.3.

Tabella 3.3: Carico, temperatura e tempo di taglio secondo norma UNI EN ISO 1133 per prova M.F.I.

Materiale	Temperatura (°C)	Peso di caricamento (Kg)	Tempo di taglio (s)
PMMA	230	3,8	15
PA	235	2,16	60

3.8 Caratterizzazione Meccanica

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

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

Il modulo elastico rappresenta quindi la pendenza della curva sforzo-deformazione cioè in condizioni elastiche: alti angoli corrispondono ad alti moduli cioè a materiali rigidi, come in Figura 3.13. Il comportamento di un materiale reale è in generale diverso da quello idealmente elastico: la presenza di grandi deformazioni porta infatti a una risposta di tipo plastico del materiale. In queste condizioni l'energia spesa per deformare il pezzo non viene recuperata del tutto, così come parte della deformazione stessa. Nella curva completa σ - ε sono rappresentabili dei punti particolari che risultano utili nella determinazione delle caratteristiche meccaniche:

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

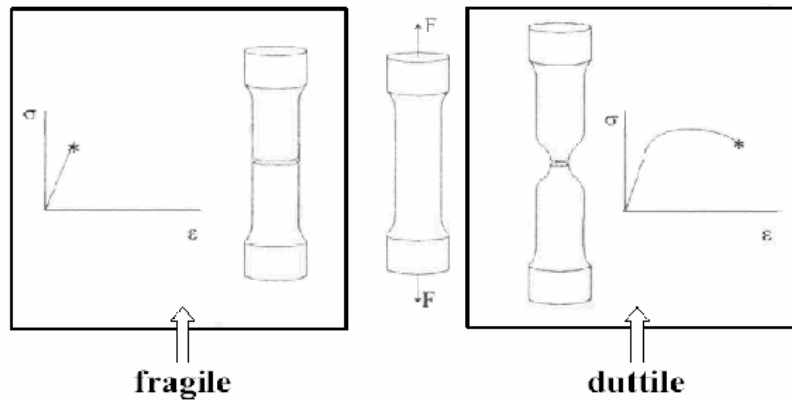


Figura 3.13: Prova di Trazione: rottura fragile e rottura duttile. Si evidenzia la strizione nel provino duttile

Una spiegazione del comportamento elasto-plastico si può dare analizzando la struttura e l'organizzazione delle macromolecole del polimero. In campo elastico infatti la deformazione avviene per un movimento recuperabile delle catene rappresentato dal disaggrovigliamento delle molecole nella zona amorfa, orientazione lungo la direzione di sollecitazione ma una scarsa deformazione della parte cristallina della struttura; superato il limite di snervamento le deformazioni diventano permanenti, i movimenti delle catene portano alla rottura degli entanglements fra le molecole, a scorrimenti lungo piani cristallini e a formazione di cricche e cavità. L'andamento della curva sforzo-deformazione ingegneristica presenta un punto di massimo dato dallo snervamento, a questo segue una diminuzione dello sforzo applicato in quanto per effetto della strizione si riduce la sezione resistente utile del provino. Dopo il completo strizionamento del provino lo sforzo applicato rimane più o meno costante fino all'insorgere di fenomeni di incrudimento, che corrispondono ad aumenti dello sforzo applicato per mantenere costante la velocità di deformazione impostata, in questa fase si passa gradualmente dalla rottura dei legami secondari e dal disaggrovigliamento delle macromolecole, alla vera e propria rottura della catena principale^[1].

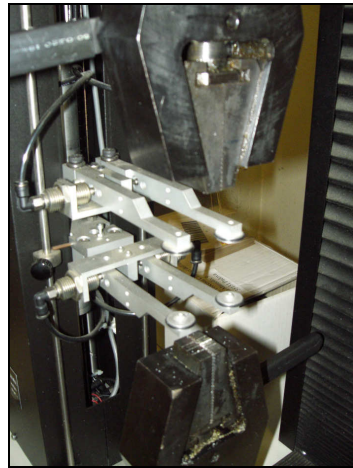
Per quantificare e verificare gli effetti del diverso contenuto di umidità residua sulle proprietà meccaniche del polimero, sono stati effettuati dei test meccanici che prevedevano l'utilizzo di un dinamometro Galdabini SUN 2500 da 25 kN, in Figura 3.14. Si possono svolgere test al fine di determinare:

- Modulo elastico a trazione;
- Modulo elastico a flessione;
- Allungamento a snervamento;

- Allungamento a rottura;
- Carico a snervamento;
- Carico a rottura.



a



b

Figura 3.14: Dinamometro Galdabini Sun 2500 (a) ed esempio di estensimetro (b)

3.8.1 Prova a Trazione (UNI EN ISO 527)

I provini per l'esecuzione del test a trazione hanno la tipica forma di osso di cane: essi presentano parametri geometrici e dimensionali, come previsti dalla norma, che sono riportati in Tabella 3.4. Le provette, ottenute da stampaggio a iniezione secondo la norma UNI EN ISO 527^[34], devono essere esenti da torsione e devono avere coppie di superfici parallele, bordi privi di incisioni, difetti, infossature superficiali e bave.

Tabella 3.4: Caratteristiche geometriche dei provini per prova a trazione secondo norma UNI EN ISO 527

Caratteristica geometrica	Dimensione in millimetri
Lunghezza totale	149
Lunghezza della parte utile	60±0,5
Raggio	≥60
Larghezza delle estremità	120
Larghezza della parte utile	10,50
Spessore	4

Al fine di ottenere una maggior precisione nell'acquisizione dei valori di deformazione si è utilizzato un estensimetro: il solo movimento della traversa come riferimento per la registrazione dei dati è, infatti, spesso impreciso e meno attendibile. Per una corretta misurazione della deformazione del provino è necessario che l'estensimetro sia essenzialmente privo di inerzia e in grado di misurare le variazioni della lunghezza con un'accuratezza maggiore: ciò corrisponde a ±1µm per la misura del modulo, basata su una lunghezza di misura di 50 mm. E' inoltre necessario che non ci sia danneggiamento del provino da parte dei coltelli né scivolamento tra estensimetro e provino.

Nella determinazione del modulo a trazione, sia per PA 6 che per PMMA, la prova è stata svolta con una velocità di trazione di 1 mm/min e con un sollecitazione iniziale di 1 MPa in rispetto della normativa UNI EN ISO 527 che prevede che il σ_{prec} (precarico) soddisfi la relazione $\sigma_{prec} \leq 5 \cdot 10^{-4} E_t$ dove E_t rappresenta il modulo teorico del materiale in esame. Il provino viene sollecitato fino al raggiungimento di valori di deformazione del 2% e successivamente viene calcolato graficamente il modulo a trazione E con una retta tangente la curva nella zona di massima pendenza, all'interno di un intervallo compreso fra valori di deformazione di 0,05% e 0,25% come previsto dalla norma.

Nella prova a rottura il test viene condotto alla velocità di 50 mm/min per il PMMA e 5 mm/min per il PA, come da norma per i materiali caricati con fibre, entrambi con una

sollecitazione iniziale di 1,00 MPa. Sono state effettuate 5 prove per ciascun tipo di misura ed in seguito si è calcolata la media e la deviazione standard.

3.8.2 Prova a Flessione (UNI EN ISO 178)

Il metodo è utilizzato in generale nell'analisi del comportamento di una provetta a flessione, per la determinazione del modulo, della resistenza e per lo studio degli altri aspetti della relazione sforzo-deformazione, seguendo le indicazioni della norma UNI EN ISO 178^[35]. La prova è eseguita su provini normati che hanno dimensioni riportate in Tabella 3.5 ed è applicabile a una trave semplice, appoggiata liberamente e con carico applicato in mezzzeria (prova a tre punti), come si osserva in Figura 3.15.

Tabella 3.5: Caratteristiche geometriche dei provini per prova a flessione secondo norma UNI EN ISO 178

Caratteristica geometrica	Dimensione in mm
Lunghezza	80 ± 2
Larghezza	10,50
Spessore	4 ± 0,2

Con queste condizioni di carico, il modulo di Young a flessione si calcola con la relazione:

$$E_f = \frac{L^3}{4be^3} \left[\frac{\Delta F}{\Delta y} \right]$$

dove L è la distanza fra gli appoggi, b è la lunghezza del provino, e è lo spessore della provetta, e ΔF e Δy sono rispettivamente l'incremento della forza e l'incremento della deformazione a cui è soggetto il materiale tra due punti del tratto iniziale della curva sforzo-deformazione. In qualsiasi provetta la norma prevede che lo spessore del tratto centrale su un terzo della lunghezza non deve variare più del 2% rispetto al valore medio, la corrispondente variazione massima della larghezza è del 3%. La sezione trasversale del provino inoltre deve essere rettangolare e non avere i bordi arrotondati. La prova è stata condotta applicando una velocità di discesa della traversa di 2,00 mm/min fino al raggiungimento del 12% di deformazione (nel caso non ci fosse rottura anticipata del provino durante la prova), come previsto dalla già citata normativa a cui si fa riferimento.

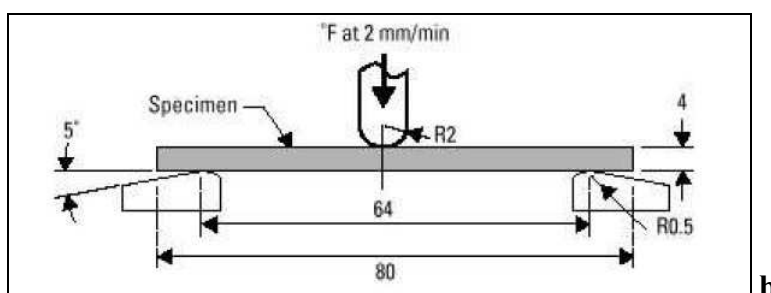
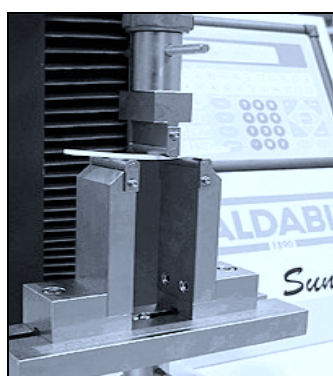


Figura 3.15: Prova a flessione su Dinamometro Galdabini Sun 2500 (a) e schema della prova secondo norma UNI EN ISO 178(b)

3.9 Caratterizzazione Termica

3.9.1 Analisi Dinamico Meccanica (DMA)

L'analisi dinamico-meccanica permette di applicare una deformazione variabile in regime sinusoidale ad un provino di materiale vincolato, ad esempio come raffigurato in Figura 3.16 a (single cantilever clamping) per misurarne la risposta al variare della temperatura. È possibile, mediante l'utilizzo di uno strumento DMA, studiare particolari moti delle catene polimeriche e risalire così a parametri assai importanti per la caratterizzazione: modulando la temperatura si riesce, infatti, a vedere come varia il modulo elastico e a risalire a importanti temperature di transizione come la T_g o altre temperature di transizione secondarie (β , γ) come quelle di alcuni segmenti laterali di catena. Nello studio in esame è stato utilizzato un apparecchio DMA Q800 prodotto da TA. Instruments, come in Figura 3.16 b.

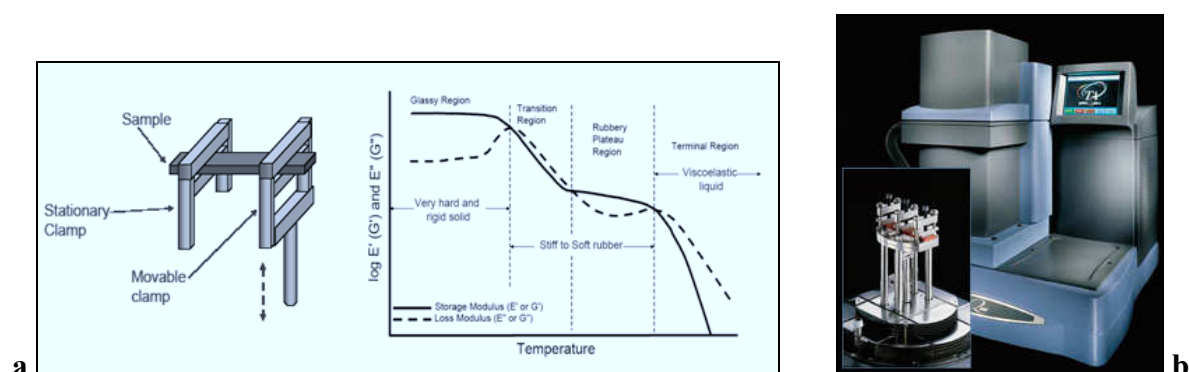


Figura 3.16: DMA single cantilever clamping, correlazioni stress-strain ed esempio di funzioni ottenibili (a) e DMA Q800 utilizzata (b).

Il campione è sottoposto a una sollecitazione che può essere a trazione, flessione (il nostro caso) o torsione. Quando il materiale è sottoposto a una deformazione sinusoidale del tipo:

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

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

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

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

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

In Figura 3.17 è rappresentata la differenza di fase tra sforzo e deformazione applicata.

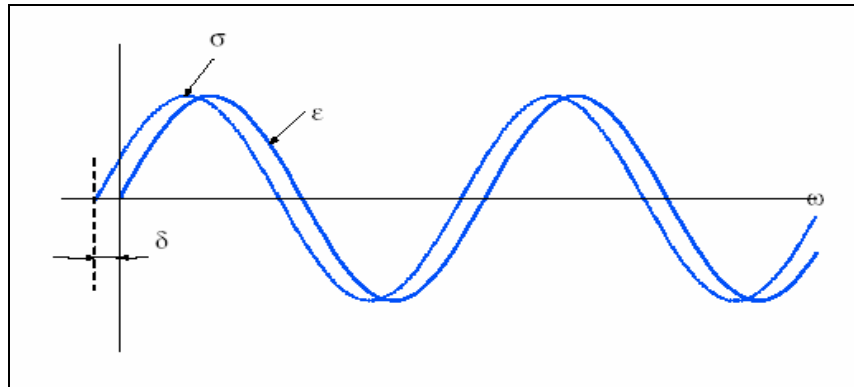


Figura 3.17: Differenza di fase (δ) fra curva sinusoidale di sforzo (σ) e deformazione (ε) in un materiale viscoelastico

Sviluppando con le comuni relazioni trigonometriche si ottiene un'espressione del tipo:

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

dalla quale si vede che la sollecitazione che agisce sul provino è somma di due contributi, uno in fase con la deformazione e uno in quadratura: si evidenziano quindi i due tipi di risposta del materiale viscoelastico, quello tipico del solido elastico e quello proprio del fluido viscoso. Se si considerano E' Storage Modulus e E'' Loss Modulus con:

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

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

si può definire un parametro importante e facilmente ricavabile, detto $\tan \delta$, pari al rapporto fra Loss Modulus e Storage Modulus:

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

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

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

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

si può definire il modulo elastico complesso (E^*) come somma dei due termini legati alle caratteristiche elastiche e viscosi del polimero, infatti vale la relazione:

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

La rappresentazione sul piano complesso delle grandezze E' , E'' e $\tan \delta$ è fornita come esempio in Figura 3.18.

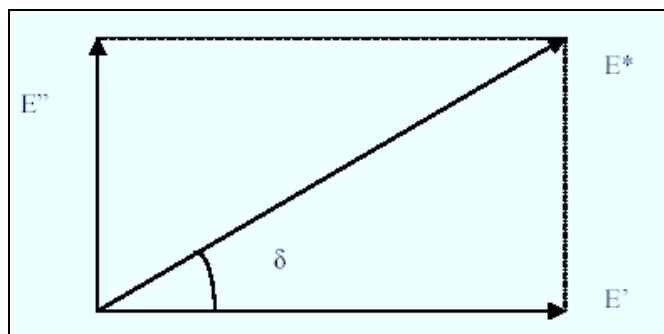


Figura 3.18: Storage modulus (E'), loss modulus (E'') e angolo di sfasamento ($\tan \delta$) rappresentati su un piano complesso

L'analisi DMA permette di ricavare i valori del *loss modulus* (E''), dello *storage modulus* (E') e della $\tan \delta$ i cui andamenti al variare della temperatura sono in stretta relazione con le variazioni di fase e di struttura del polimero. Ai picchi dell'andamento di queste grandezze sono infatti associati effetti di risonanza fra la frequenza di sollecitazione imposta e determinati moti molecolari che diventano spontaneamente attivi a specifiche temperature. Da un punto di vista strutturale infatti, durante il riscaldamento la catena polimerica è soggetta a una serie di movimenti che prendono il nome di transizioni termiche. La più importante di queste è sicuramente la temperatura di transizione vetrosa (T_g): è la temperatura minima alla quale sono possibili movimenti coordinati dei terminali di catena, macroscopicamente si vede che cambiano le proprietà del polimero il quale passa da uno stato rigido e fragile a uno gommoso e facilmente deformabile. Le tecniche per determinare il valore della T_g dall'andamento delle grandezze rilevate dallo strumento sono molteplici, normalmente si recupera il valore in corrispondenza del picco della $\tan \delta$ o del loss modulus nell'intervallo in cui lo storage modulus diminuisce bruscamente^[36].

3.9.2 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)

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

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dT}{R}$$

dove R è la resistenza elettrica del disco termoelettrico. Lo strumento, come si osserva in Figura 3.19 a, è formato da due riscaldatori su cui vengono posti rispettivamente il provino e il campione di riferimento; un computer regola i flussi di calore e fa sì che i due crogiuoli si scaldino allo stesso modo: quando, per effetto delle transizioni che avvengono nel materiale al variare della temperatura, il crogiuolo contenente il materiale genera flussi di calore endotermici o esotermici, il computer registra queste variazioni di flusso e adegua il riscaldamento al fine di mantenerlo costante con il campione di riferimento^[37].

Le prove vengono eseguite mediante strumento TA Instruments mod. Q200, in Figura 3.19 b, in atmosfera inerte, al 100% di azoto, al fine di evitare ogni possibilità di fenomeni ossidativi che potrebbero falsare la rivelazione dei fenomeni transitori, inoltre i campioni sono inseriti in capsule ermetiche in alluminio.

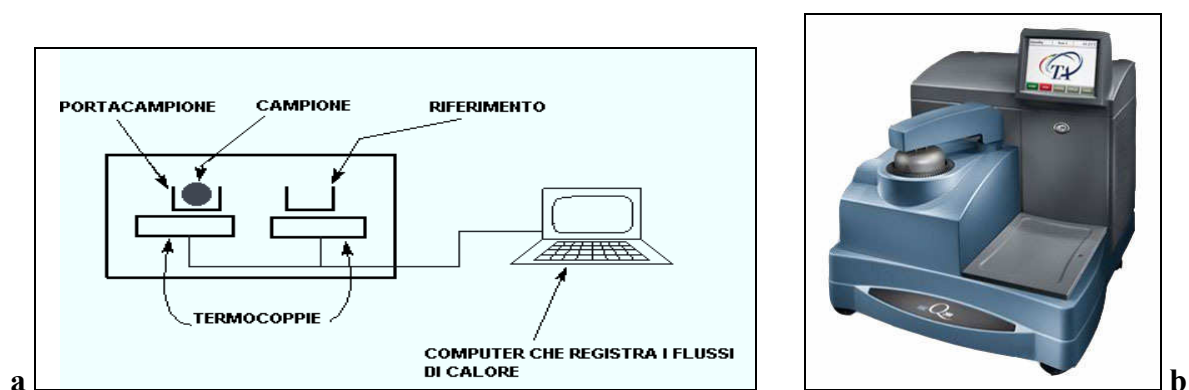


Figura 3.19: Schema di funzionamento della DSC (a) e DSC Q200 utilizzata (b)

Tramite calorimetria differenziale a scansione (DSC) si misura il flusso di calore relativo ad un campione di materiale polimerico forzato a seguire una rampa di riscaldamento programmata a velocità costante. La misura quantitativa del calore scambiato in funzione della temperatura consentono di valutare parametri caratteristici dei materiali polimerici quali la transizione vetrosa, la fusione, la cristallizzazione, le transizioni polimorfiche e la cristallizzazione. Il tracciato ottenuto, o termogramma, riporta in ascissa la temperatura e in ordinata il flusso termico. A seconda del tipo di transizione si otterranno dei semplici flessi della linea di base (transizione vetrosa) o dei picchi di area positiva o negativa a seconda del flusso di calore (esotermico o endotermico).

SECONDA PARTE: Curve di deumidificazione per confrontare la tramoggia tradizionale TC rispetto all'innovativa tramoggia OTX

3.10 Prove di Deumidificazione

Nella seconda parte della tesi si sono effettuate prove di deumidificazione di polimetilmetacrilato non caricato e poliammide 6 (Nylon 6) caricata 30% con fibre di vetro, confrontando la nuova tipologia dei deumidificatori prodotti dall'azienda Moretto Plastics Automation S.p.A. rispetto ai sistemi tradizionali. Lo scopo del lavoro è stato verificare che, utilizzando un nuovo sistema di deumidificazione che presenta una geometria interna della tramoggia innovativa, si ottengono performance migliorate, maggiore qualità del prodotto finito, un'umidità residua del granulo più uniforme in un tempo più contenuto e, di conseguenza, notevoli riduzioni dei costi di trattamento del materiale polimerico.

Si sono effettuate prove di deumidificazione utilizzando lo stesso deumidificatore, generatore di aria calda e secca, X Dryer 21, di cui abbiamo già descritto lo schema di funzionamento. Utilizzando gli stessi parametri di prova, al deumidificatore è stata collegata dapprima la tramoggia standard TC 100 ed in seguito la tramoggia dall'innovativa geometria interna OTX 100, entrambe con un volume pari a 100 litri. I materiali sono stati deumidificati con deumidificazione statica (o batch), un processo discontinuo e non automatico, nel quale la tramoggia viene riempita dall'alto di granulo, che viene prelevato dal fondo, avendo cura di scartare i granuli stazionati nella parte inferiore, al di sotto dell'ingresso del flusso d'aria e dove la temperatura è inferiore.

Si sono effettuate diverse prove di deumidificazione sia per il PA che per il PMMA variando la temperatura dell'aria di processo in modo da confrontare il diverso comportamento dei 2 materiali nelle 2 tramogge.

I prelievi si sono effettuati ad ogni ora, fino ad arrivare a 8 ore di trattamento, monitorando l'umidità contenuta nei materiali con il misuratore di umidità Aquatrac, descritto nel capitolo 3.4. Entrambi i materiali sono stati deumidificati opportunamente in modo da ottenere varie campionature con differenti valori di umidità residua. I granuli prelevati, prima di qualunque prova, sono stati immediatamente sigillati ermeticamente in contenitori in vetro, in modo da non assorbire umidità dall'ambiente circostante.

Capitolo 4

RISULTATI E ANALISI

PRIMA PARTE: Caratterizzazione Fisico-Meccanica al variare dell'Umidità Residua dei Granuli Polimerici di partenza

4.1 Caratterizzazione Fisica

Per caratterizzare le proprietà fisiche di polimetilmetacrilato (PMMA) e poliammide 6 caricata con 30% di fibre vetro (PA 6) si sono effettuate prove di *densità* (ρ) e *peso specifico apparente* (P.S.A.) sui granulati polimerici e prove di *assorbimento di umidità* sui provini stampati ad iniezione.

4.1.1 Densità (Massa Volumica)

La densità (ρ) o massa volumica dei granulati polimerici, che non è influenzata dal grado di umidità residua dei granuli stessi, è stata misurata seguendo le indicazioni della norma UNI EN ISO 1183-1: 2004 Metodo A (per immersione)^[30], utilizzando la bilancia di precisione modello KERN 770 ed il kit per le misure di densità. Si sono effettuate 5 misurazioni, sia per PA 6 che per PMMA, calcolando il valore medio e la deviazione standard, come in Tabella 4.1 e 4.2.

Tabella 4.1: Misure di densità (ρ) a 23°C del PMMA

Campione	Misura ρ [g/cm ³]
PMMA 1	1,176
PMMA 2	1,177
PMMA 3	1,181
PMMA 4	1,189
PMMA 5	1,180
VALORE MEDIO	1,181 ± 0,005

Tabella 4.2: Misure di densità (ρ) a 23°C del PA 6

Campione	Misura ρ [g/cm ³]
PA 1	1,323
PA 2	1,336
PA 3	1,318
PA 4	1,316
PA 5	1,315
VALORE MEDIO	1,322 ± 0,009

4.1.2 Peso Specifico Apparente (P.S.A.)

Il Peso Specifico Apparente è stato misurato, secondo norma UNI EN ISO 60^[31]. Il materiale in granuli è stato versato, secondo le indicazioni della norma, in un recipiente di massa e volume noti, riempiendolo completamente. In seguito si è misurato, attraverso la bilancia di precisione KERN 770, la massa netta del materiale granulare e dividendola per il volume del recipiente si è ottenuto il peso specifico apparente. La misura del P.S.A. che non è influenzata dal grado di umidità residua dei granuli stessi, è stata effettuata eseguendo 5 misurazioni per entrambi i materiali, calcolando il valore medio e la deviazione standard come in Tabella 4.3 e 4.4.

Tabella 4.3: Peso specifico apparente (P.S.A.) a 23°C del PMMA

<u>Campione</u>	<u>Misura P.S.A. [g/cm³]</u>
PMMA 1	0,703
PMMA 2	0,722
PMMA 3	0,689
PMMA 4	0,703
PMMA 5	0,709
VALORE MEDIO	0,705 ± 0,012

Tabella 4.4: Peso specifico apparente (P.S.A.) a 23°C del PA 6

<u>Campione</u>	<u>Misura P.S.A. [g/cm³]</u>
PA 1	0,646
PA 2	0,665
PA 3	0,667
PA 4	0,643
PA 5	0,649
VALORE MEDIO	0,654 ± 0,011

4.1.3 Assorbimento di Umidità

La prova di assorbimento di umidità è stata svolta, seguendo le indicazioni della norma UNI EN ISO 62^[32]. Si sono utilizzati, con entrambi i materiali, i provini stampati a iniezione a forma di barrette delle dimensioni: 80 mm di lunghezza, 10 mm di larghezza e 2 mm di spessore. I provini prima di iniziare la prova sono stati essiccati in vuoto a 50°C per 24h. Dopo essiccazione una parte dei provini è stata lasciata in aria ad umidità controllata e una parte è stata immersa in acqua, in modo da ottenere 4 diversi valori di assorbimento:

- assorbimento in 24 ore a 23°C in acqua distillata (umidità relativa del 100%);
- assorbimento a saturazione (1000 ore) a 23°C in acqua distillata (umidità relativa del 100%);

- assorbimento in 24 ore a 23°C in atmosfera con umidità relativa del 50%;
- assorbimento a saturazione (1000 ore) a 23°C in atmosfera con umidità relativa del 50%.

Le misure sono state effettuate, come indicato dalla norma, calcolando l'aumento percentuale della massa del provino utilizzando la bilancia di precisione KERN 770 e per ogni valore di assorbimento si sono svolte 3 prove, sia per PA 6 che per PMMA, calcolando il valore medio e la deviazione standard, come indicato nelle Tabelle sottostanti.

Tabella 4.5: Assorbimento di umidità a 23°C in acqua distillata (umidità relativa = 100%) del PMMA

<u>Campione</u>	<u>Assorbimento in 24h [%]</u>	<u>Assorbimento a saturazione, 1000 h [%]</u>
PMMA 1	0,417	1,625
PMMA 2	0,435	1,558
PMMA 3	0,452	1,587
VALORE MEDIO	0,435 ± 0,018	1,590 ± 0,034

Tabella 4.6: Assorbimento di umidità a 23°C in aria ambiente (umidità relativa = 50%) del PMMA

<u>Campione</u>	<u>Assorbimento in 24h [%]</u>	<u>Assorbimento a saturazione, 1000 h [%]</u>
PMMA 1	0,203	0,618
PMMA 2	0,225	0,598
PMMA 3	0,181	0,602
VALORE MEDIO	0,203 ± 0,022	0,606 ± 0,034

Tabella 4.7: Assorbimento di umidità a 23°C in acqua distillata (umidità relativa = 100%) del PA 6

<u>Campione</u>	<u>Assorbimento in 24h [%]</u>	<u>Assorbimento a saturazione, 1000 h [%]</u>
PA 1	1,347	5,751
PA 2	1,253	5,858
PA 3	1,392	5,872
VALORE MEDIO	1,331 ± 0,071	5,827 ± 0,066

Tabella 4.8: Assorbimento di umidità a 23°C in aria ambiente (umidità relativa = 50%) del PA 6

<u>Campione</u>	<u>Assorbimento in 24h [%]</u>	<u>Assorbimento a saturazione, 1000 h [%]</u>
PA 1	0,532	1,625
PA 2	0,474	1,697
PA 3	0,547	1,708
VALORE MEDIO	0,518 ± 0,039	1,677 ± 0,045

Il Nylon 6, come ci si aspettava, assorbe molta più umidità del PMMA a causa della polarità del gruppo ammidico che porta alla formazione di molti più legami a ponte d'idrogeno.

4.2 Deumidificazione dei Granulati Polimerici

Per deumidificare i granuli polimerici igroscopici di PA 6 e PMMA si è utilizzato il deumidificatore X Dryer 21 collegato alla tramoggia OTX 100, come descritto nel capitolo 3.3. Le case produttrici dei polimeri indicano le condizioni per l'essiccamento, fornendo la temperatura, la durata e il flusso d'aria con cui ogni materiale deve essere trattato. Su tali indicazioni si sono basate le nostre prove, scegliendo la temperatura e la portata d'aria, come indicato in Tabella 4.9.

Tabella 4.9: Variabili del processo di deumidificazione di PMMA e PA 6 in granuli su indicazione dei produttori dei materiali

Polimetilmetacrilato

Materiale Trattato [Kg]	50
Temperatura [°C]	80
Portata dell'aria [m^3 / h]	70
Dew Point [°C]	- 60

Poliammide 6 caricata 30% fibre vetro

Materiale Trattato [Kg]	50
Temperatura [°C]	80
Portata dell'aria [m^3 / h]	70
Dew Point [°C]	- 60

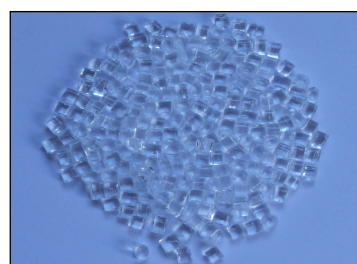


Figura 4.1: Granuli di PA 6 (caricati 30% fibre vetro) a sinistra e granuli di PMMA a destra

I prelievi si sono effettuati fino ad arrivare a 8 ore di trattamento (le case produttrici indicano sia per PA che per PMMA dalle 3 alle 5 ore di trattamento; ma il tempo dipende dall'umidità residua dei granuli di partenza, come già detto nel capitolo 2 e come verificheremo nella seconda parte di questo capitolo), monitorando l'umidità contenuta nei materiali con il misuratore di umidità Aquatrac, secondo norma UNI EN ISO 15512, metodo C (manometrico)^[29]. Per tutti i prelievi, sia per PA 6 che per PMMA, si sono effettuate 3 prove in Aquatrac e si è calcolata la media e la deviazione standard. I granuli

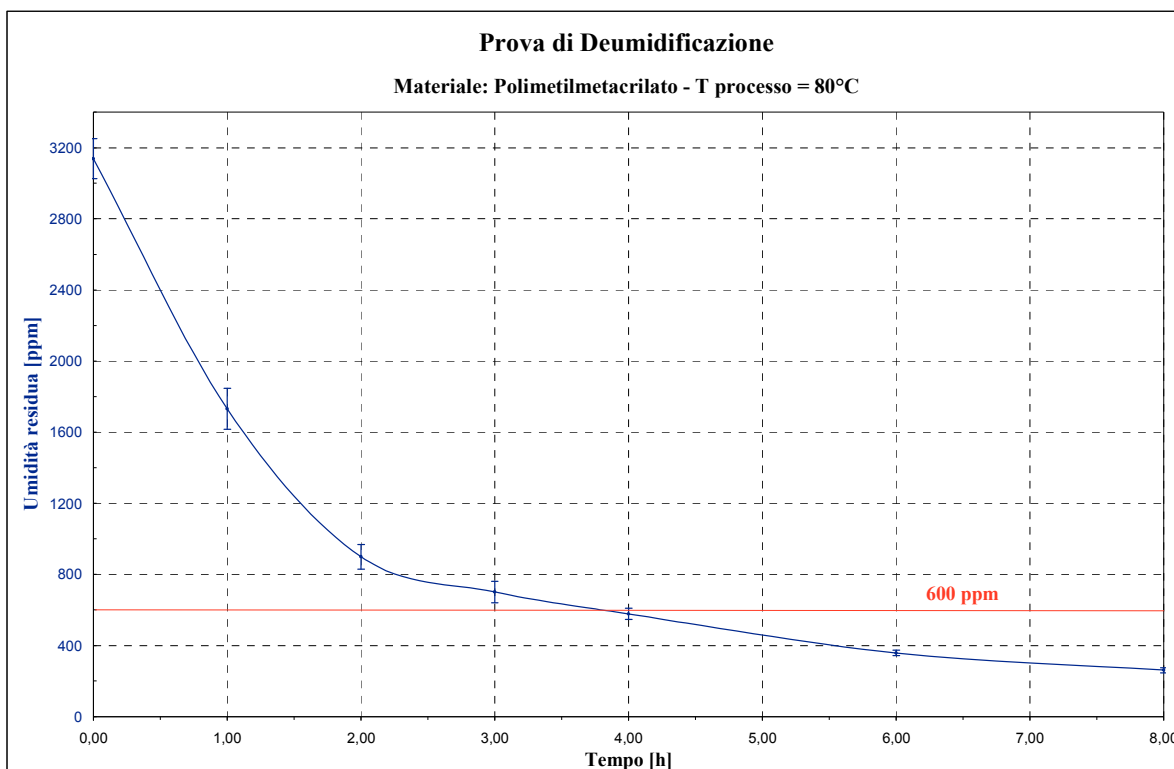
prelevati, prima di qualunque prova, sono stati immediatamente sigillati ermeticamente in contenitori in vetro, in modo da non assorbire umidità dall'ambiente circostante.

Per il PMMA si è partiti a deumidificare direttamente i granuli dopo apertura del sacco in cui erano imballati, che presentavano un'umidità residua media di 3139 ± 113 ppm (0,3139% H₂O), maggiore del valore dell'umidità assorbita a 23°C in aria ambiente con umidità relativa del 50% (capitolo 4.1.3). Il valore limite d'impiego, ovvero il valore minimo di umidità residua per avere uno stampaggio a iniezione qualitativamente ottimale, è 600 ppm (0,0600% H₂O), che nel Grafico 4.1 è indicato dalla linea rossa. I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 4.10.

Tabella 4.10: Risultati della prova di deumidificazione (media e deviazione standard su 3 prove) del PMMA

<u>Campione</u>	<u>Tempo Trattamento [h]</u>	<u>Umidità residua granuli [ppm]</u>
PMMA 0	0,0	3139 ± 113
PMMA 1	1,0	1732 ± 115
PMMA 2	2,0	899 ± 70
PMMA 3	3,0	701 ± 61
PMMA 4	4,0	578 ± 32
PMMA 5	6,0	358 ± 16
PMMA 6	8,0	261 ± 15

Grafico 4.1: Curva di deumidificazione (media e deviazione standard su 3 prove) del PMMA

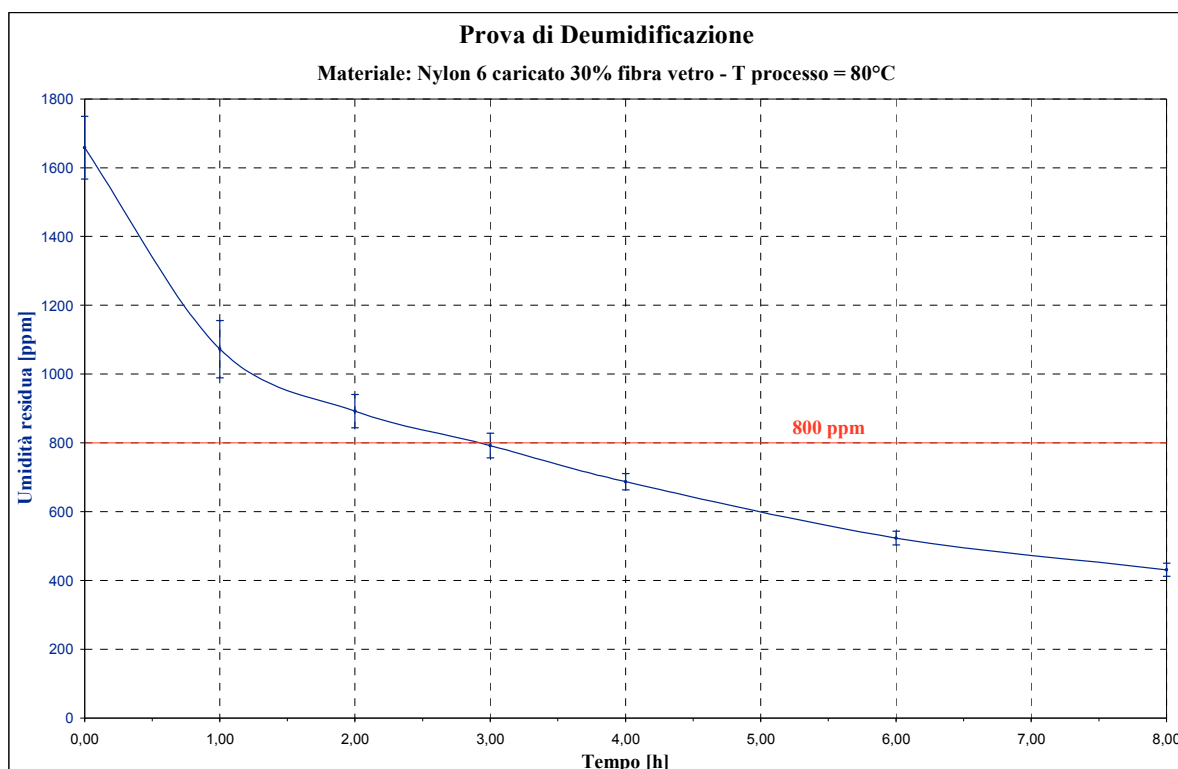


Per il Nylon 6 caricato con 30% fibre vetro si sono effettuate due diverse prove. Nella prima prova si è partiti a deumidificare direttamente i granuli dopo apertura da sacco (i sacchi per il trasporto delle poliammidi sono costruiti in modo da essere il più possibile impenetrabili). All'apertura del sacco i granuli presentavano un'umidità residua media di 1658 ± 101 ppm ($0,1658\%$ H₂O). I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 4.11 e nel Grafico 4.2.

Tabella 4.11: Risultati della 1° prova di deumidificazione (media e deviazione standard su 3 prove) del PA 6

<u>Campione</u>	<u>Tempo Trattamento [h]</u>	<u>Umidità residua granuli [ppm]</u>
PA 0	0,0	1658 ± 101
PA 1	1,0	1073 ± 83
PA 2	2,0	892 ± 48
PA 3	3,0	794 ± 47
PA 4	4,0	687 ± 36
PA 5	6,0	523 ± 24
PA 6	8,0	431 ± 20

Grafico 4.2: 1° Curva di deumidificazione (media e deviazione standard su 3 prove) del PA 6

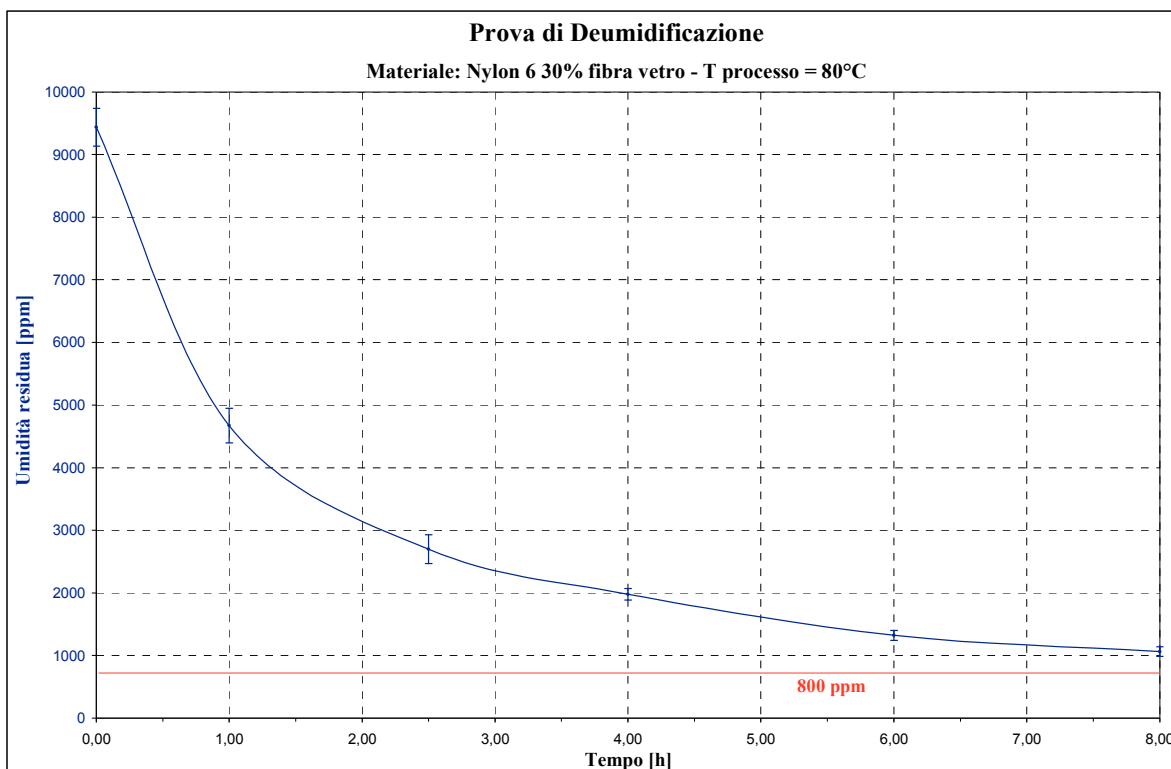


Una parte dei granuli di PA 6 si è stoccata in aria ambiente a 23°C e umidità relativa del 50% per 15 giorni, raggiungendo un'umidità residua di 9437 ± 301 ppm (0,9437% H₂O) e si è ripetuta la prova di deumidificazione. I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 4.12 e nel Grafico 4.3.

Tabella 4.12: Risultati della 2° prova di deumidificazione (media e deviazione standard su 3 prove) del PA 6

<i>Campione</i>	<i>Tempo Trattamento [h]</i>	<i>Umidità residua granuli [ppm]</i>
PA 0	0,0	9437 ± 301
PA 1	1,0	4673 ± 277
PA 2	2,5	2699 ± 228
PA 3	4,0	1980 ± 90
PA 4	6,0	1322 ± 76
PA 5	8,0	1063 ± 77

Grafico 4.3: 2° Curva di deumidificazione (media e deviazione standard su 3 prove) del PA 6



Riassumendo, se nel processo di deumidificazione si utilizza la tramoggia OTX 100, per il PMMA dopo circa 3,5 ore il valore dell'umidità residua dei granuli deumidificati eguaglia il valore limite d'impiego di 600 ppm; per il PA 6, invece, partendo dal materiale granulare stoccato in sacco si arriva al valore limite d'impiego di 800 ppm dopo 3 ore di deumidificazione. Come ci si aspettava, un'umidità residua di partenza dei granuli molto alta (maggiore del valore di assorbimento d'umidità in 24h a 23°C e umidità relativa = 50%) influisce negativamente sul processo di deumidificazione e, come si osserva nel Grafico 4.3, nemmeno dopo 8 ore di trattamento non si giunge ad avere un valore di umidità residua nei granuli pari al valore limite d'impiego. Nella seconda parte di questo capitolo analizzeremo ulteriormente il processo di deumidificazione effettuando ulteriori prove e confrontando la tramoggia convenzionale TC e l'innovativa tramoggia OTX.

Una parte dei granuli deumidificati prelevati non utilizzata nelle prove di umidità in Aquatrac è stata, in seguito, utilizzata per le prove di caratterizzazione reologica e i granuli deumidificati prelevati rimanenti sono stati stampati a iniezione per ottenere i provini per la caratterizzazione delle proprietà meccaniche e termiche, come si descriverà nei paragrafi seguenti.

4.3 Caratterizzazione Reologica: Melt Flow Index (M.F.I.)

La misura di M.F.I. è stata eseguita seguendo le direttive della norma UNI EN ISO 1133: 2011, Procedimento A^[33]. Sia per il PA che per il PMMA per ogni campione dei granuli deumidificati con diversa umidità residua abbiamo svolto 6 prove, calcolando il valore medio e la deviazione standard sul valore medio. Nella scelta del carico, della temperatura e del tempo di taglio, si sono seguite le indicazioni della norma riassunte nella Tabella 4.13.

Tabella 4.13 – Prova di Melt Flow Index: Carico, temperatura e tempo di taglio

Materiale	Temperatura (°C)	Peso di caricamento (Kg)	Tempo di taglio (s)
PMMA	230	3,8	15
PA	235	2,16	60

I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 4.14 (PMMA) e 4.15 (PA 6) e nei grafici 4.4 (PMMA) e 4.5 (PA 6). Nelle Figure 4.2 e 4.3 sono rappresentate delle immagini dei campioni dopo la prova di M.F.I. per osservare come, al diminuire dell'umidità residua dei granuli di partenza, la viscosità del materiale aumenti provocando l'estrusione di una minore quantità di materiale (infatti il valore di M.F.I., al diminuire dell'umidità residua dei granuli di partenza, diminuisce) ottenendo campioni sempre più corti.

Tabella 4.14: Risultati delle misure di M.F.I (media e deviazione standard su 6 prove) del PMMA

<i>Campione</i>	<i>Umidità residua granuli [ppm]</i>	<i>Melt Flow Index [g/10 min]</i>
PMMA 0	3139 ± 113	19,02 ± 0,40
PMMA 1	1732 ± 115	17,80 ± 0,33
PMMA 2	899 ± 70	16,62 ± 0,21
PMMA 3	701 ± 61	16,38 ± 0,23
PMMA 4	578 ± 32	16,20 ± 0,19
PMMA 5	358 ± 16	16,00 ± 0,11
PMMA 6	261 ± 15	15,94 ± 0,10

Da PMMA 0 (3139 ppm) a PMMA 6 (261 ppm) si osserva una diminuzione del M.F.I. del 19,3%.

Grafico 4.4 : Prova di Melt Flow Index (media e deviazione standard su 6 prove) del PMMA

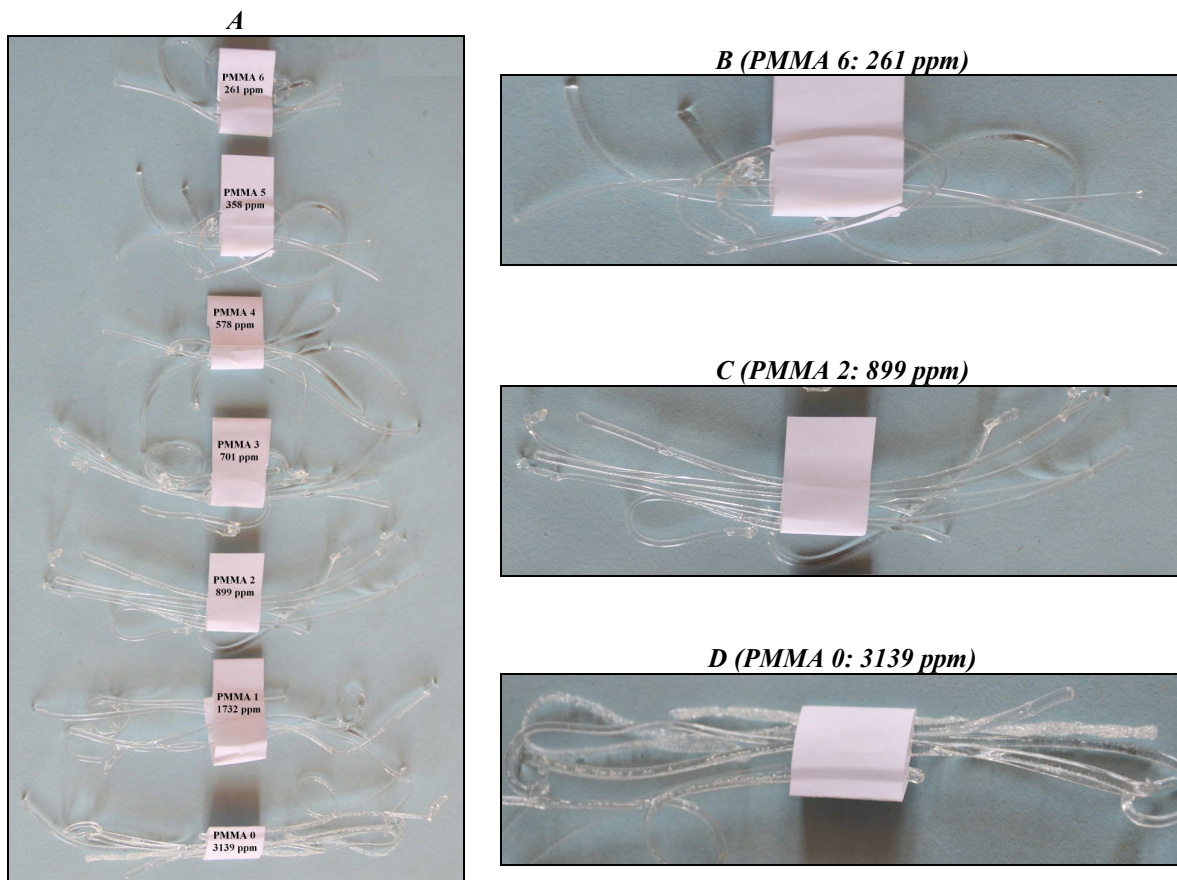
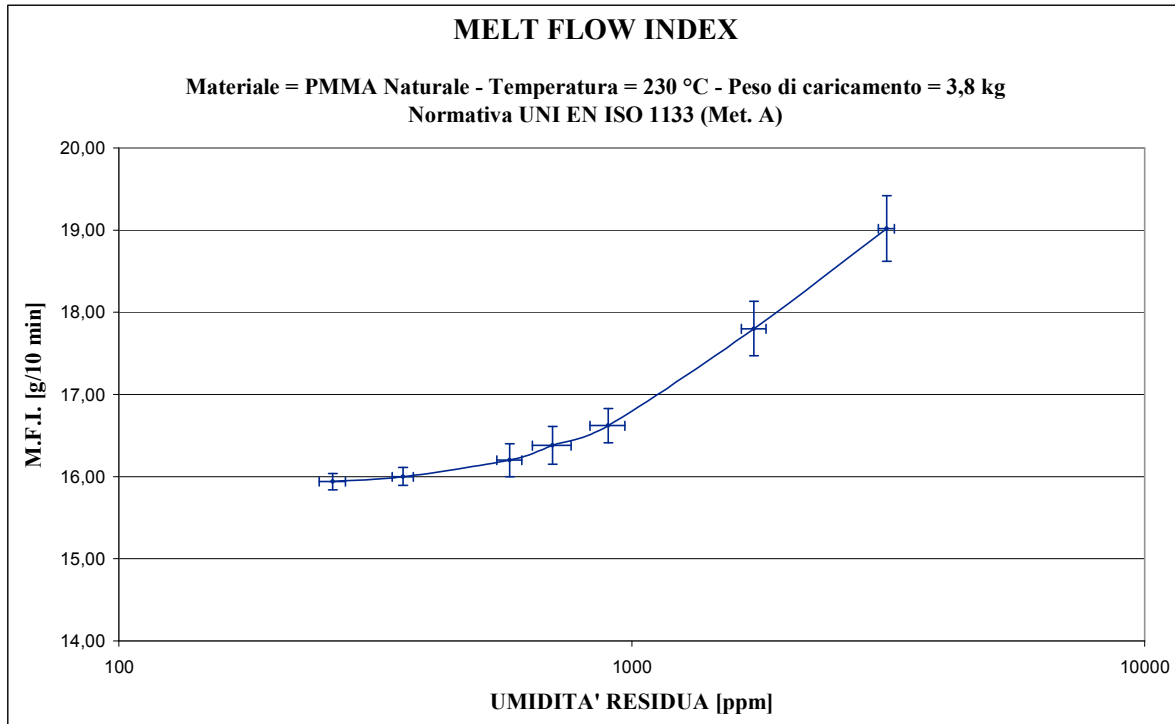


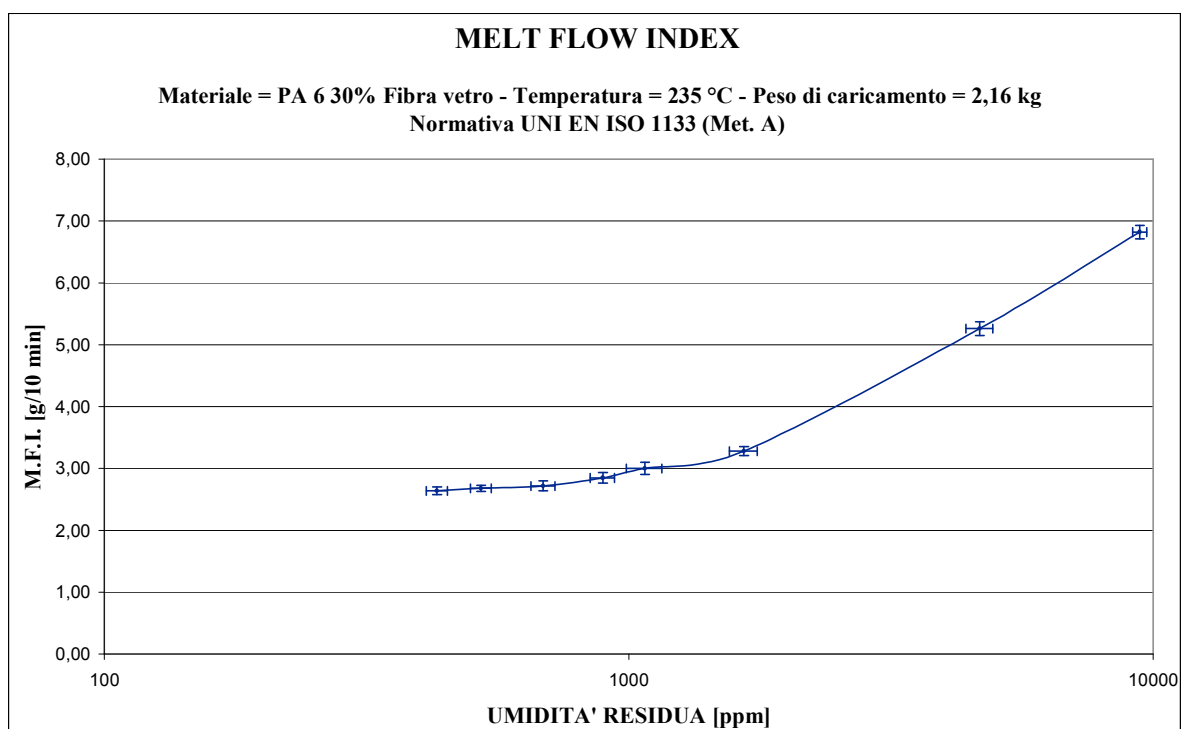
Figura 4.2: Campioni prova Melt Flow Index: a sinistra (A) dal basso verso l'alto campioni da PMMA 0 a PMMA 6 con umidità residua decrescente e a destra (B, C, D) particolare di 3 campioni

Tabella 4.15: Risultati delle misure di M.F.I (media e deviazione standard su 6 prove) di PA 6

<u>Campione</u>	<u>Umidità residua granuli [ppm]</u>	<u>Melt Flow Index [g/10 min]</u>
PA 0	9437 ± 301	6,82 ± 0,11
PA 1	4673 ± 277	5,26 ± 0,11
PA 2	1658 ± 101	3,28 ± 0,08
PA 3	1073 ± 83	3,00 ± 0,10
PA 4	892 ± 48	2,85 ± 0,08
PA 5	687 ± 36	2,72 ± 0,07
PA 6	523 ± 24	2,68 ± 0,04
PA 7	431 ± 20	2,64 ± 0,03

Da PA 0 (9437 ppm) a PA 7 (431 ppm) si osserva una diminuzione del M.F.I. del 61,3%.

Grafico 4.5: Prova di Melt Flow Index (media e deviazione standard su 6 prove) di Poliammide 6 caricata 30% fibre vetro



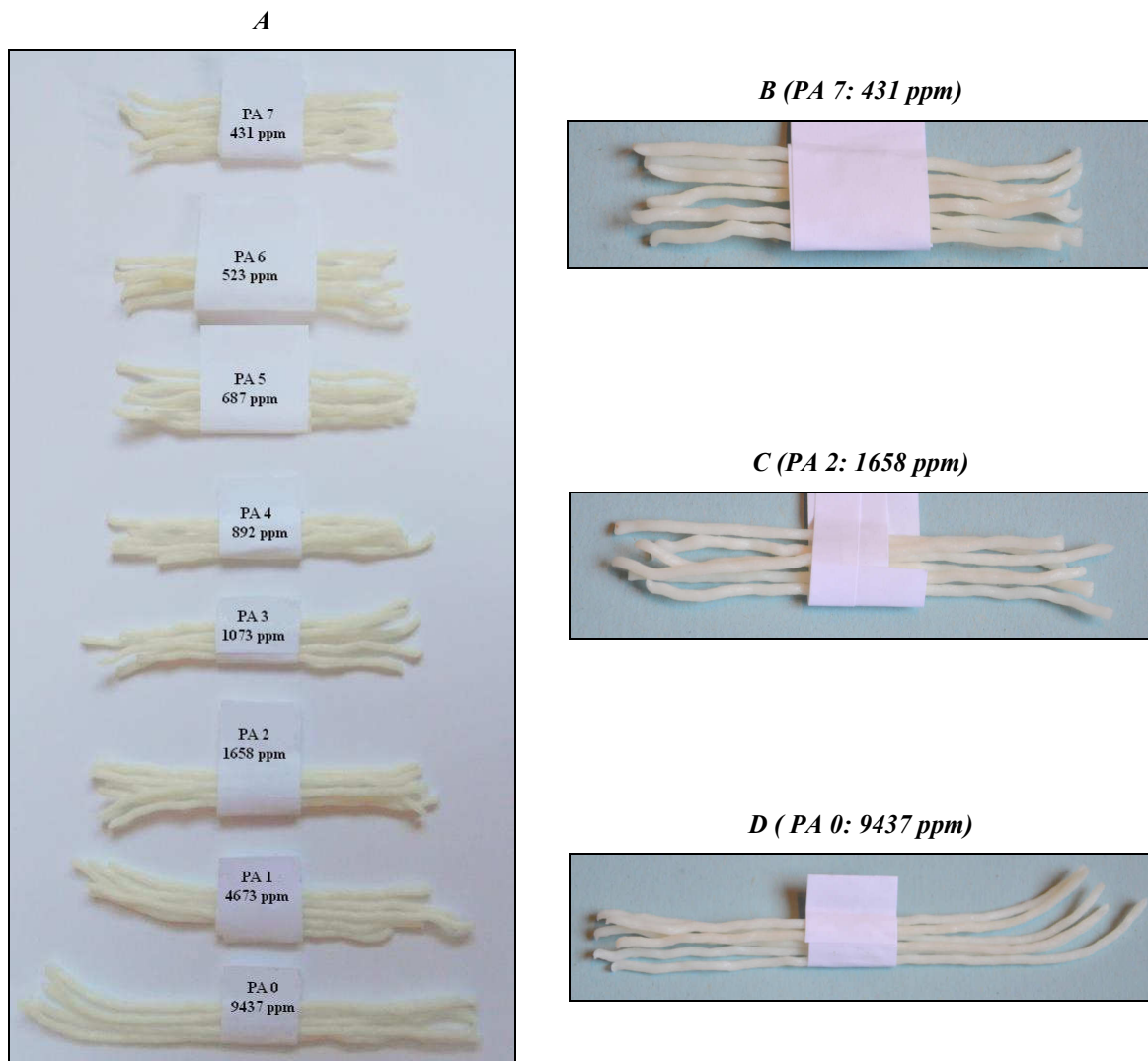


Figura 4.3: Campioni prova Melt Flow Index: a sinistra (A) dal basso verso l'alto campioni da PA 0 a PA 7 con umidità residua decrescente e a destra (B, C, D) particolare di 3 campioni

Dalle immagini si osserva che un contenuto molto alto dell'umidità residua nei granuli provoca, dopo trasformazione, la comparsa di bolle e striature scure nei campioni estrusi.

Dai risultati si osserva che, sia per PMMA che per PA 6, al diminuire dell'umidità residua dei granuli di partenza, la viscosità del materiale aumenta provocando l'estrusione di una minore quantità di materiale (infatti si ottengono campioni estrusi sempre più corti) ed il valore di M.F.I. diminuisce.

L'aumento della viscosità del fuso al diminuire dell'umidità residua si spiega ricordando che le molecole d'acqua diffondono all'interno della struttura polimerica aumentando la mobilità delle molecole, fungendo da fluidificante, ed abbassando, così, la viscosità del materiale stesso.

4.4 Preparazione dei Provini

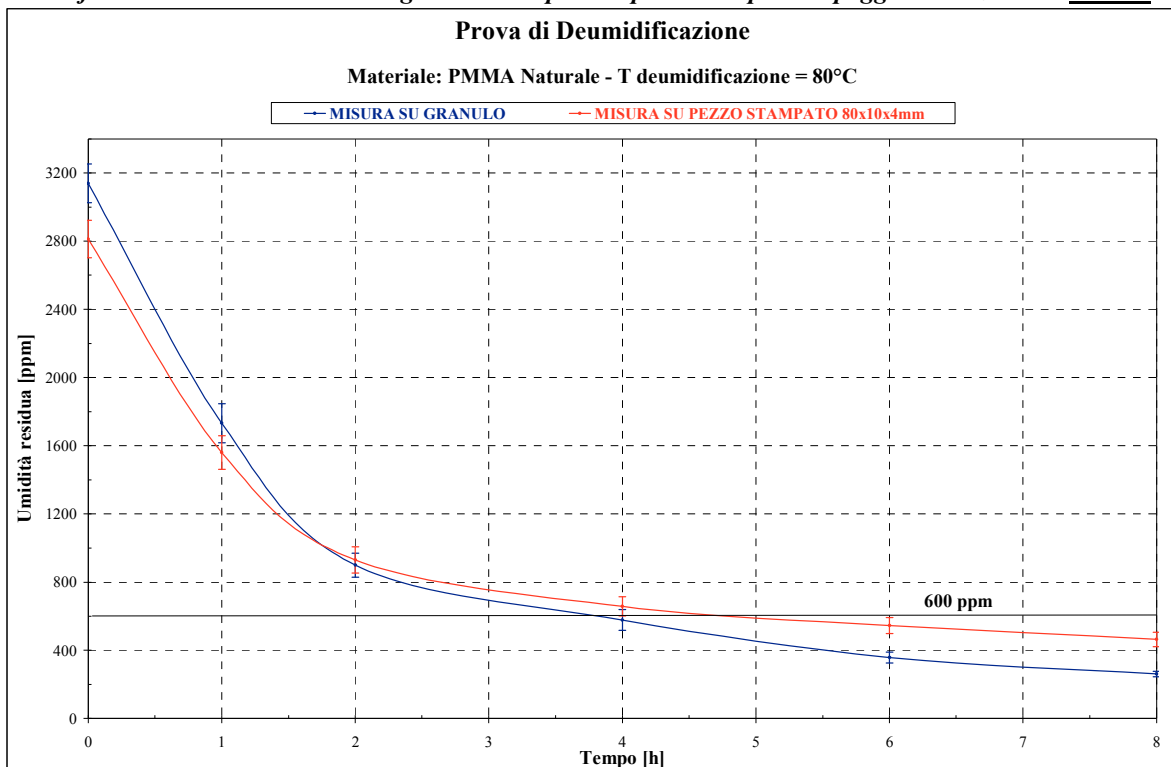
4.4.1 Stampaggio ad Iniezione

Per la preparazione dei provini si è utilizzata una pressa ad iniezione BOY 35 M presente in azienda. Per il PMMA, tra tutti i campioni prelevati, si sono scelte 6 campionature, con differenti valori di umidità residua, da stampare ad iniezione. Dopo stampaggio, per ogni campionatura, si è misurata l'umidità residua in Aquatrac di un provino di dimensioni 80 x 10 x 4 mm. I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 4.16 e nel Grafico 4.6, ed in Figura 4.4 sono evidenziati i problemi (bolle e inclusioni) che si presentano stampando granuli non deumidificati.

Tabella 4.16: Umidità residua dei granuli prima dello stampaggio a iniezione e umidità residua dei provini dopo stampaggio a iniezione di PMMA

<u>Campione</u>	<u>Tempo Trattamento [h]</u>	<u>Umidità residua granuli [ppm]</u>	<u>Umidità residua dopo stampaggio [ppm]</u>
PMMA 0	NON TRATTATO	3139 ± 113	2813 ± 110
PMMA 1	1,0	1732 ± 115	1560 ± 98
PMMA 2	2,0	899 ± 70	930 ± 77
PMMA 3	4,0	578 ± 61	658 ± 56
PMMA 4	6,0	358 ± 16	545 ± 47
PMMA 5	8,0	261 ± 15	464 ± 41

Grafico 4.6: Umidità residua dei granuli e dei provini prima e dopo stampaggio a iniezione di PMMA



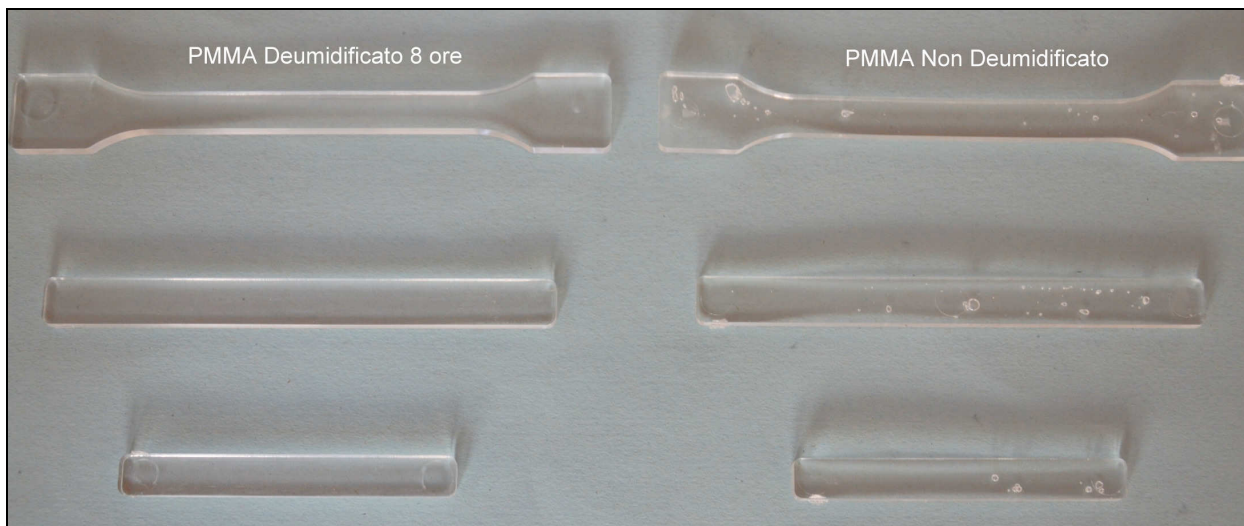


Figura 4.4: Problemi (bolle e inclusioni) che si presentano stampando granuli non deumidificati

Per il PA 6, tra tutti i campioni prelevati dalla prima prova di deumidificazione (partendo da granuli con umidità residua di 1658 ppm), si sono scelte 6 campionature, ed inoltre si sono scelte anche le prime 2 campionature dalla seconda prova di deumidificazione (partendo da granuli con umidità residua di 9437 ppm), come in Tabella 4.17. Dopo stampaggio, per ogni campionatura, si è misurata l'umidità residua in Aquatrac di un provino di dimensioni 80 x 10 x 4 mm. I risultati sono riassunti nel Grafico 4.7, ed in Figura 4.5 sono evidenziati i problemi (bave e striature brune) che si presentano stampando granuli non correttamente deumidificati.

Tabella 4.17: Umidità residua dei granuli prima dello stampaggio a iniezione e umidità residua dei provini dopo stampaggio a iniezione di PA 6

<u>Campione</u>	<u>Umidità residua granuli [ppm]</u>	<u>Umidità residua dopo stampaggio [ppm]</u>
PA 0	9437 ± 301	6787 ± 326
PA 1	4673 ± 277	3552 ± 297
PA 2	1658 ± 101	1721 ± 126
PA 3	1073 ± 83	1187 ± 108
PA 4	892 ± 48	1023 ± 73
PA 5	687 ± 36	892 ± 61
PA 6	523 ± 24	764 ± 49
PA 7	431 ± 20	693 ± 45

Grafico 4.7: Umidità residua dei granuli e dei provini prima e dopo stampaggio a iniezione di PA 6

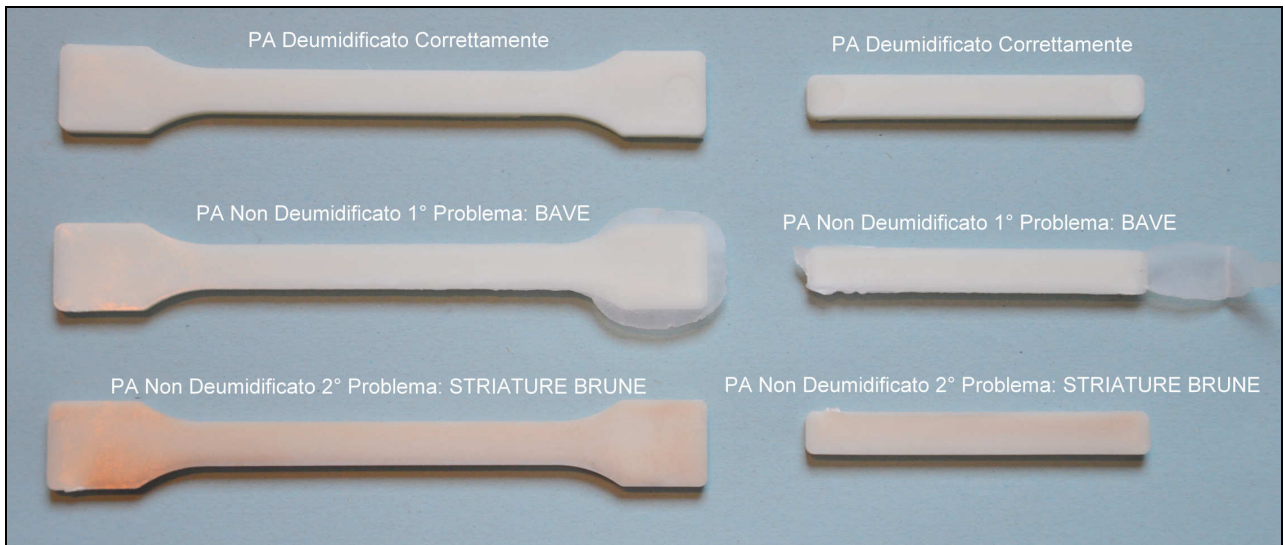
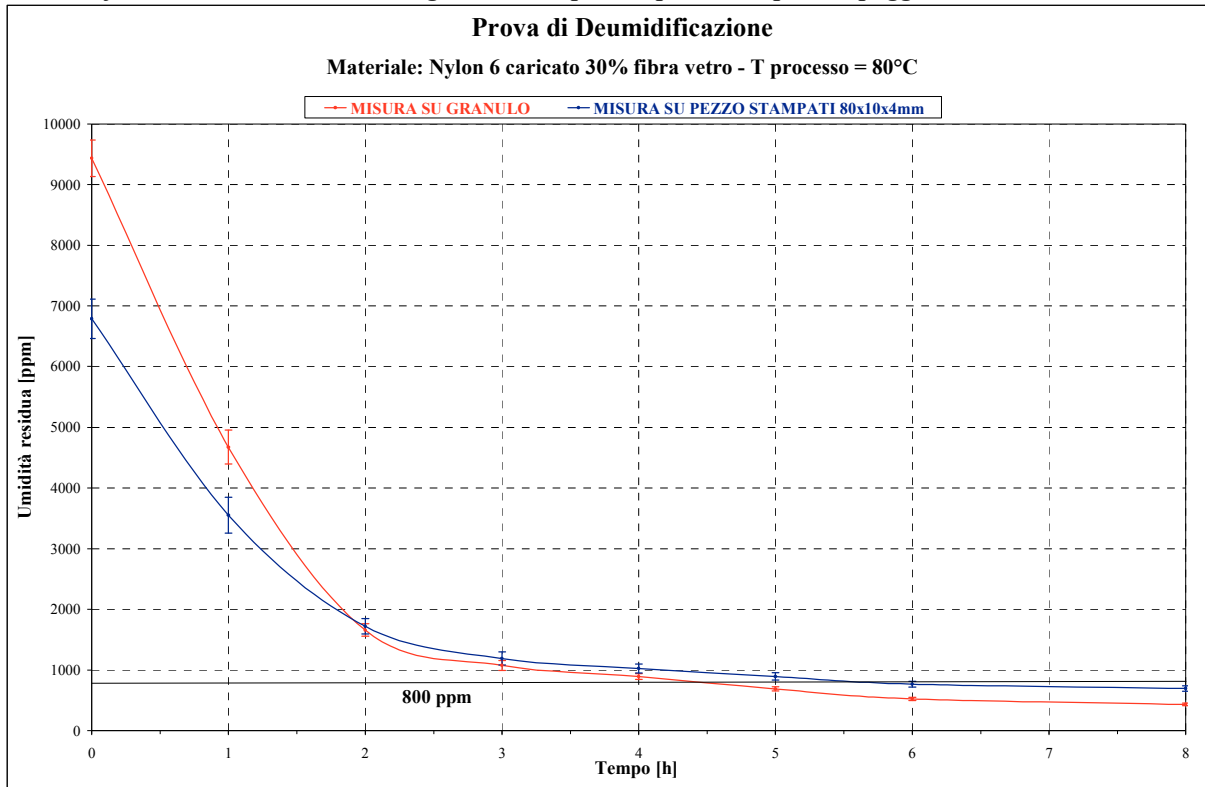


Figura 4.5: Problemi (bave e striature brune) che si presentano stampando granuli non deumidificati

Si sono così ottenuti 20 provini (scegliendo quelli che non presentavano bave, bolle e inclusioni che potrebbero alterare le prove di caratterizzazione) per ogni campionatura dei granuli di partenza con diversa umidità residua. Con entrambi i materiali si è partiti a stampare dai granuli più “umidi”, per arrivare ai granuli più “secchi”. Tutti i provini, una volta stampati, sono stati divisi in base all’umidità residua dei granuli di partenza e chiusi ermeticamente in contenitori di vetro in modo da non assorbire umidità dall’ambiente circostante.

4.4.2 Condizionamento dei Provini

Come già detto, tutti i provini, una volta stampati ad iniezione, sono stati divisi in base all'umidità residua dei granuli di partenza e chiusi ermeticamente in contenitori di vetro in modo da non assorbire umidità dall'ambiente circostante. Per il PMMA si è poi passati alla caratterizzazione meccanica e termica. Per quanto riguarda il PA 6, invece, una parte dei provini è stata condizionata in acqua a 50°C per 8 ore fino a raggiungere un livello di umidità residua che corrisponde al valore di saturazione del materiale, se tenuto in aria a 23°C con umidità relativa del 50%, corrispondente a 1,7% in peso di H₂O^[25]. Dopo condizionamento dei provini per ogni campionatura, si è misurata l'umidità residua in Aquatrac di 3 provini di dimensioni 80 x 10 x 4 mm calcolando il valore medio e la deviazione standard, come riassunto in Tabella 4.18.

Tabella 4.18: Umidità residua dei granuli di PA 6 prima e dopo dello stampaggio a iniezione e umidità residua dei provini dopo condizionamento in acqua a 50°C per 8 ore

<u>Campione</u>	<u>Umidità residua granuli [ppm]</u>	<u>Umidità residua dopo stampaggio [ppm]</u>	<u>Umidità residua dopo condizionamento [ppm]</u>
PA 0	9437 ± 301	6787 ± 326	17287 ± 377
PA 1	4673 ± 277	3552 ± 297	15813 ± 309
PA 2	1658 ± 101	1721 ± 126	15121 ± 282
PA 3	1073 ± 83	1187 ± 108	14894 ± 243
PA 4	892 ± 48	1023 ± 73	14023 ± 209
PA 5	687 ± 36	892 ± 61	13892 ± 229
PA 6	523 ± 24	764 ± 49	13764 ± 213
PA 7	431 ± 20	693 ± 45	13420 ± 203

Si osserva che, come l'andamento decrescente dei valori di umidità residua nei granulati polimerici corrispondeva a un andamento decrescente dei valori di umidità residua nei provini stampati ad iniezione, così, anche nei provini dopo condizionamento si ha un andamento decrescente dei valori di umidità residua.

4.5 Caratterizzazione Meccanica

4.5.1 Prova a Trazione (UNI EN ISO 527)

I provini di polimetilmetacrilato e poliammide 6 ottenuti dallo stampaggio ad iniezione (chiamati “Dry as molded”) e i provini di poliammide 6 condizionati in acqua dopo stampaggio (chiamati “Condizionati”) vengono sottoposti a trazione secondo ISO 527^[34] tramite l’applicazione di una forza uniassiale, misurando a intervalli di tempo costanti l’allungamento del campione. Nel caso di prove a trazione la valutazione del modulo elastico e dello sforzo di rottura viene eseguita in due fasi successive, come descritto nel capitolo 3.7.1. Nella prima si ha la deformazione in campo elastico, allo scopo di ricavare il modulo di Young (o modulo elastico); la seconda prevede invece maggiori velocità di deformazione e porta alla rottura del provino al fine di misurare i valori massimi di sforzo ed allungamento.

4.5.1.1: Prova a Trazione di Polimetilmetacrilato (PMMA)

Effettuando due prove in sequenza, nel primo caso per calcolare il modulo elastico (velocità traversa 1 mm/min) e nel secondo per analizzare il processo di rottura a trazione (velocità traversa 50 mm/min), su cinque provini per ogni tipologia di campione (le caratteristiche di ogni campione sono in Tabella 4.19), sono stati riscontrati i valori del modulo elastico, carico a rottura e deformazione a rottura riassunti in Tabella 4.20.

Tabella 4.19: Umidità residua dei provini utilizzati nella prova di trazione (media e dev. standard su 5 prove) di PMMA

<u>Campione</u>	<u>Umidità residua granuli di partenza [ppm]</u>	<u>Umidità residua provini stampati [ppm]</u>
PMMA 0	3139 ± 113	2813 ± 110
PMMA 1	1732 ± 115	1560 ± 98
PMMA 2	899 ± 70	930 ± 77
PMMA 3	578 ± 61	658 ± 56
PMMA 4	358 ± 16	545 ± 47
PMMA 5	261 ± 15	464 ± 41

Tabella 4.20: Risultati della prova di trazione (media e deviazione standard su 5 prove) del PMMA

<u>Campione</u>	<u>Modulo Elastico [MPa]</u>	<u>Carico a Rottura [MPa]</u>	<u>Deformazione a Rottura [%]</u>
PMMA 0	2543,1 ± 87,4	67,02 ± 0,91	7,15 ± 0,31
PMMA 1	2896,3 ± 97,9	69,41 ± 0,70	6,29 ± 0,25
PMMA 2	3189,2 ± 92,7	71,97 ± 0,53	5,87 ± 0,17
PMMA 3	3297,9 ± 57,3	72,56 ± 0,22	5,59 ± 0,18
PMMA 4	3339,8 ± 51,0	72,90 ± 0,40	5,46 ± 0,10
PMMA 5	3363,6 ± 57,1	73,11 ± 0,60	5,35 ± 0,13

Grafico 4.8: Modulo elastico in trazione PMMA (media e deviazione standard su 5 prove)

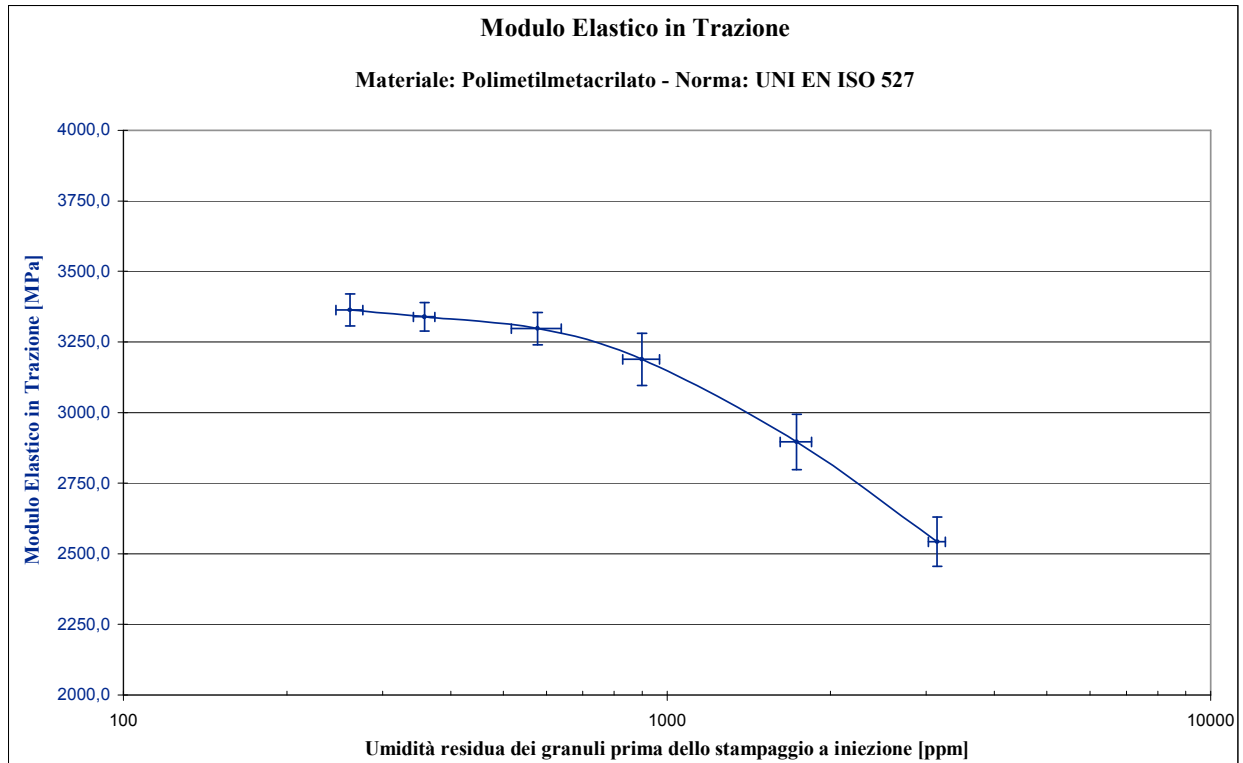


Grafico 4.9: Modulo elastico in trazione PMMA (media e deviazione standard su 5 prove)

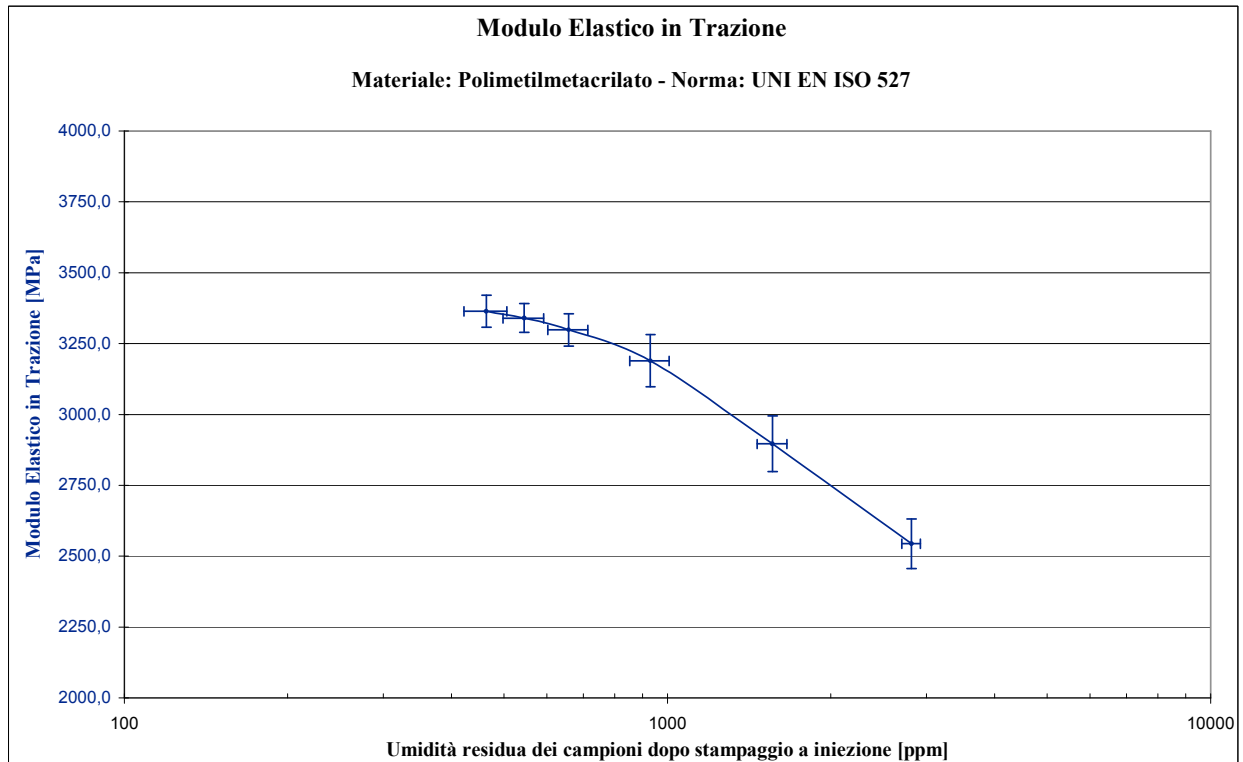


Grafico 4.10: Aumento % modulo elastico in trazione PMMA (media e deviazione standard su 5 prove)

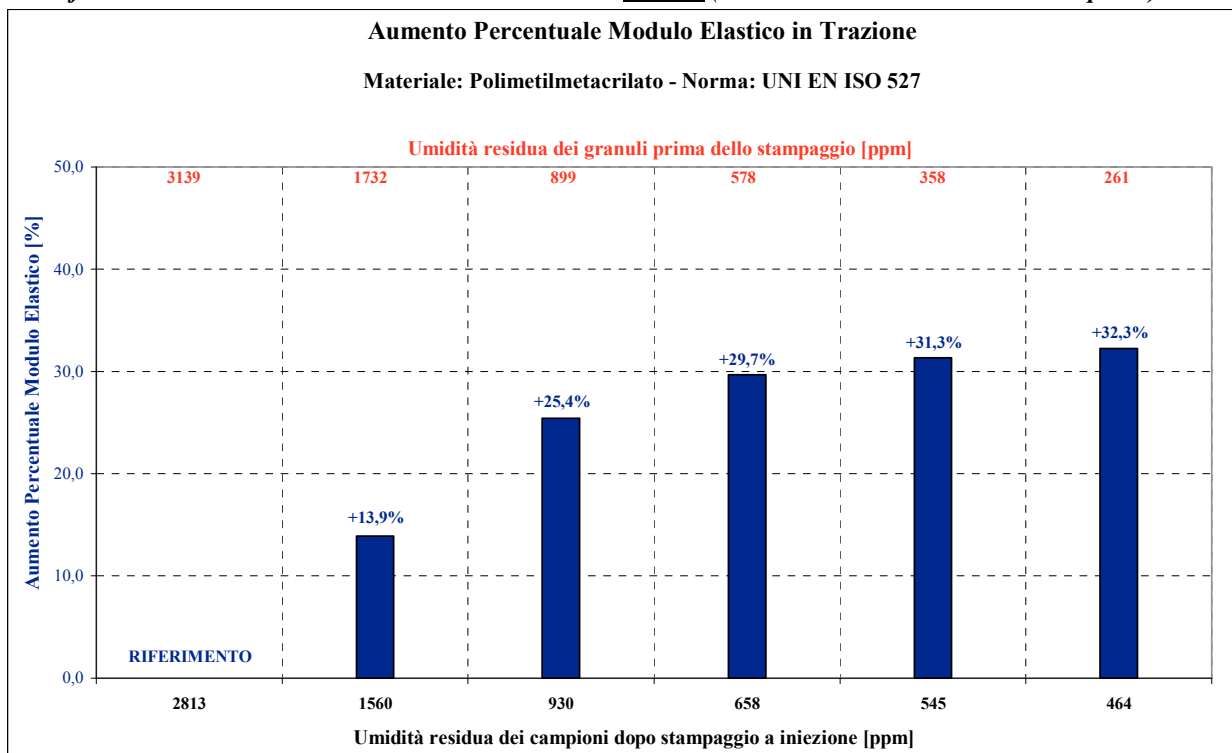


Grafico 4.11: Aumento % carico a rottura in trazione PMMA (media e deviazione standard su 5 prove)

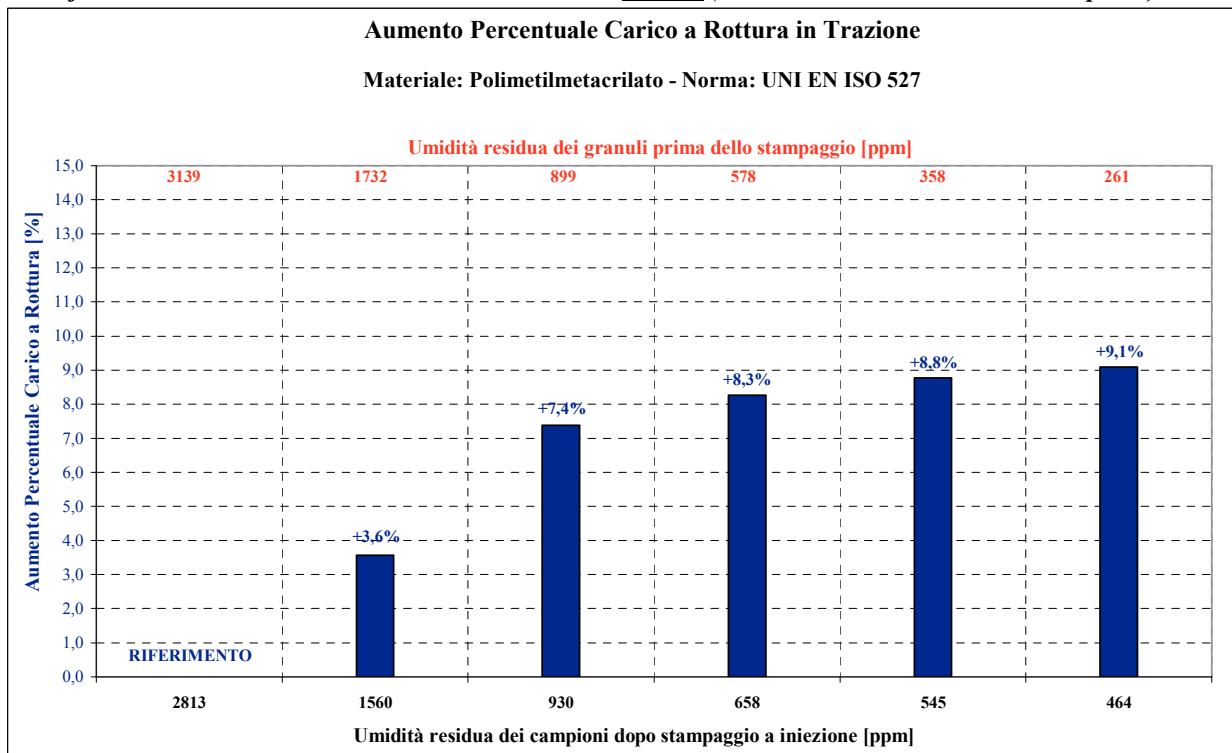
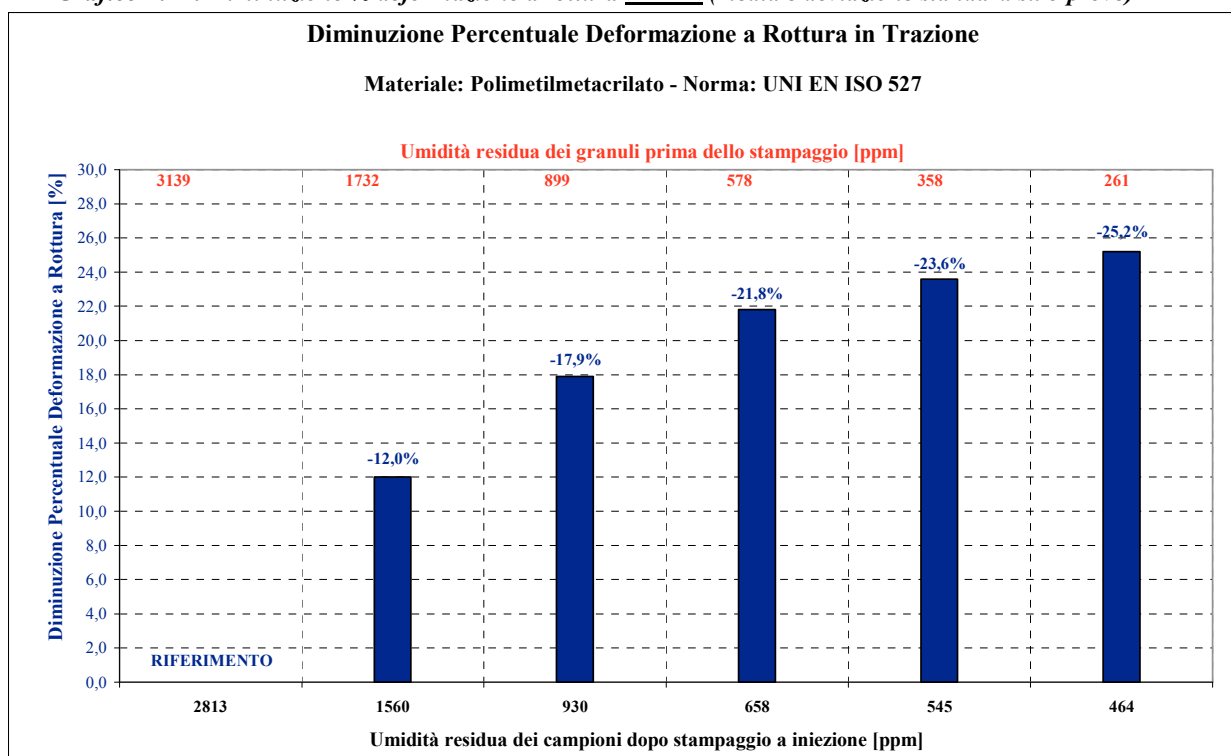


Grafico 4.12: Diminuzione % deformazione a rottura PMMA (media e deviazione standard su 5 prove)



Si ottiene che i provini ottenuti da stampaggio a iniezione da granuli deumidificati di PMMA con valore di umidità residua di 261 ± 15 ppm, rispetto ai provini ottenuti da granuli non deumidificati (3139 ± 113 ppm) presentano un aumento del modulo elastico del 32,5%, un aumento del carico a rottura del 9,1% e una diminuzione della deformazione a rottura del 25,2%. Infatti, le molecole d'acqua diffondono all'interno della struttura polimerica legandosi alle catene molecolari causando la riduzione dei legami intermolecolari e aumentando la mobilità delle molecole, fungendo da plastificante. In questo modo la T_g del polimero si abbassa, rendendo il polimero più flessibile e causando una diminuzione del modulo di elasticità, della durezza e della resistenza meccanica.

4.5.1.2: Prove a Trazione di Poliammide 6 caricata 30% Fibre Vetro (PA 6)

Effettuando sui provini “secchi” (Dry as molded) e sui provini dopo condizionamento (Condizionati), le cui caratteristiche sono evidenziate in Tabella 4.21, due prove in sequenza, nel primo caso per calcolare il modulo elastico (velocità traversa 1 mm/min) e nel secondo per analizzare il processo di rottura a trazione (velocità traversa 5 mm/min), su cinque provini per ogni tipologia di campione, sono stati riscontrati i valori del modulo elastico, carico a rottura e deformazione a rottura riassunti in Tabella 4.22 e 4.23.

Tabella 4.21: Umidità residua dei provini utilizzati nella prova di trazione (media e deviazione standard su 5 prove) di PA 6

<u>Campione</u>	<u>Umidità residua granuli di partenza [ppm]</u>	<u>Umidità residua provini Dry as molded [ppm]</u>	<u>Umidità residua provini Condizionati [ppm]</u>
PA 0	9437 ± 301	6787 ± 326	17287 ± 377
PA 1	4673 ± 277	3552 ± 297	15813 ± 309
PA 2	1658 ± 101	1721 ± 126	15121 ± 282
PA 3	1073 ± 83	1187 ± 108	14894 ± 243
PA 4	892 ± 48	1023 ± 73	14023 ± 209
PA 5	687 ± 36	892 ± 61	13892 ± 229
PA 6	523 ± 24	764 ± 49	13764 ± 213
PA 7	431 ± 20	693 ± 45	13420 ± 203

Tabella 4.22: Risultati della prova di trazione di PA 6 (media e deviazione standard su 5 prove) su PROVINI Dry as Molded

<u>Campione</u>	<u>Modulo Elastico [MPa]</u>	<u>Carico a Rottura [MPa]</u>	<u>Deformazione a Rottura [%]</u>
PA 0	6270,3 ± 139,4	107,11 ± 1,13	5,30 ± 0,31
PA 1	7810,5 ± 130,6	119,63 ± 1,34	4,78 ± 0,30
PA 2	8406,1 ± 121,0	125,48 ± 0,82	4,58 ± 0,35
PA 3	8569,8 ± 98,6	128,67 ± 0,97	4,47 ± 0,23
PA 4	8611,0 ± 116,3	129,61 ± 0,65	4,39 ± 0,12
PA 5	8699,3 ± 95,8	130,52 ± 0,71	4,27 ± 0,11
PA 6	8785,3 ± 106,2	131,04 ± 0,59	4,24 ± 0,10
PA 7	8821,7 ± 98,5	131,89 ± 0,54	4,22 ± 0,09

Tabella 4.23: Risultati della prova di trazione di PA 6 (media e deviazione standard su 5 prove) su PROVINI Condizionati

<u>Campione</u>	<u>Modulo Elastico [MPa]</u>	<u>Carico a Rottura [MPa]</u>	<u>Deformazione a Rottura [%]</u>
PA 0	4116,4 ± 198,7	83,97 ± 1,39	10,71 ± 0,38
PA 1	4890,0 ± 162,1	94,06 ± 1,12	9,60 ± 0,31
PA 2	5110,2 ± 103,2	98,17 ± 0,87	9,17 ± 0,32
PA 3	5290,0 ± 91,2	99,39 ± 0,62	9,01 ± 0,15
PA 4	5391,9 ± 62,7	101,01 ± 0,43	8,93 ± 0,16
PA 5	5445,0 ± 108,3	101,53 ± 0,64	8,78 ± 0,21
PA 6	5512,3 ± 97,5	101,74 ± 0,68	8,71 ± 0,17
PA 7	5560,1 ± 56,8	102,19 ± 0,60	8,65 ± 0,20

Grafico 4.13: Modulo elastico in trazione (media e deviazione standard su 5 prove) di PA 6

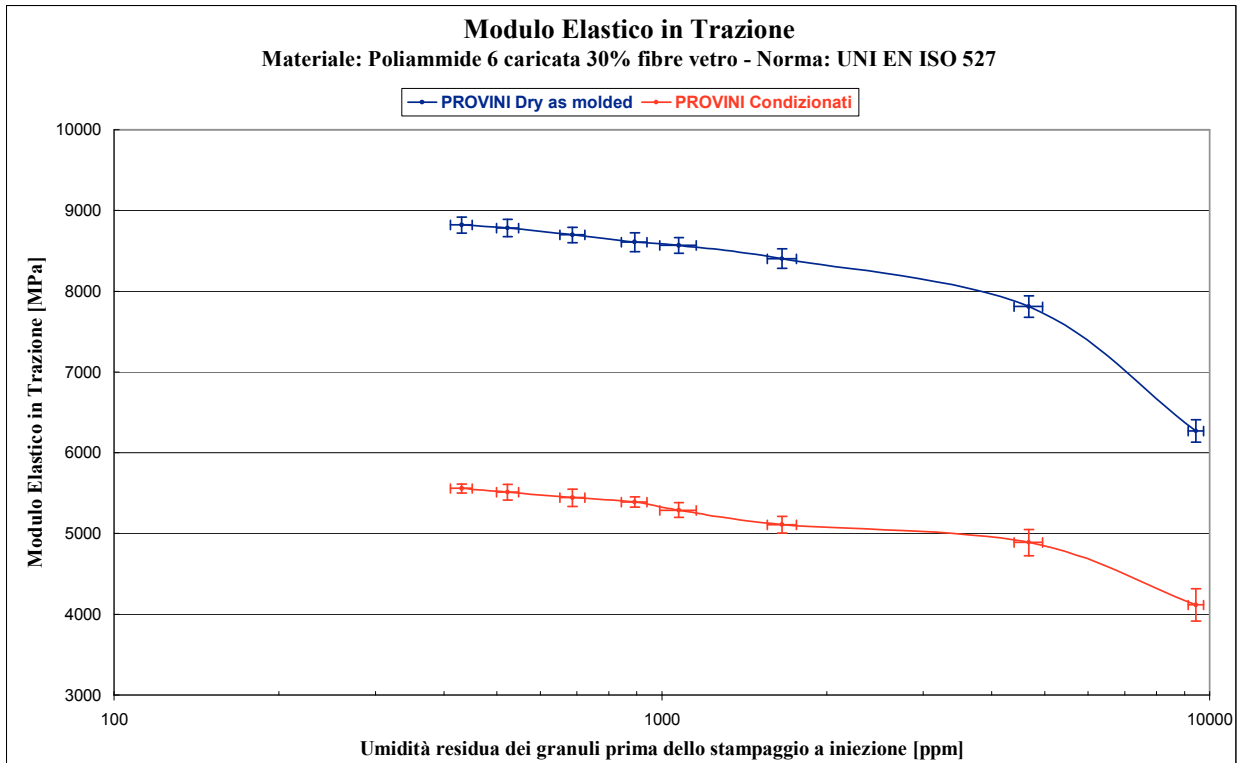


Grafico 4.14: Carico a Rottura in trazione (media e deviazione standard su 5 prove) di PA 6

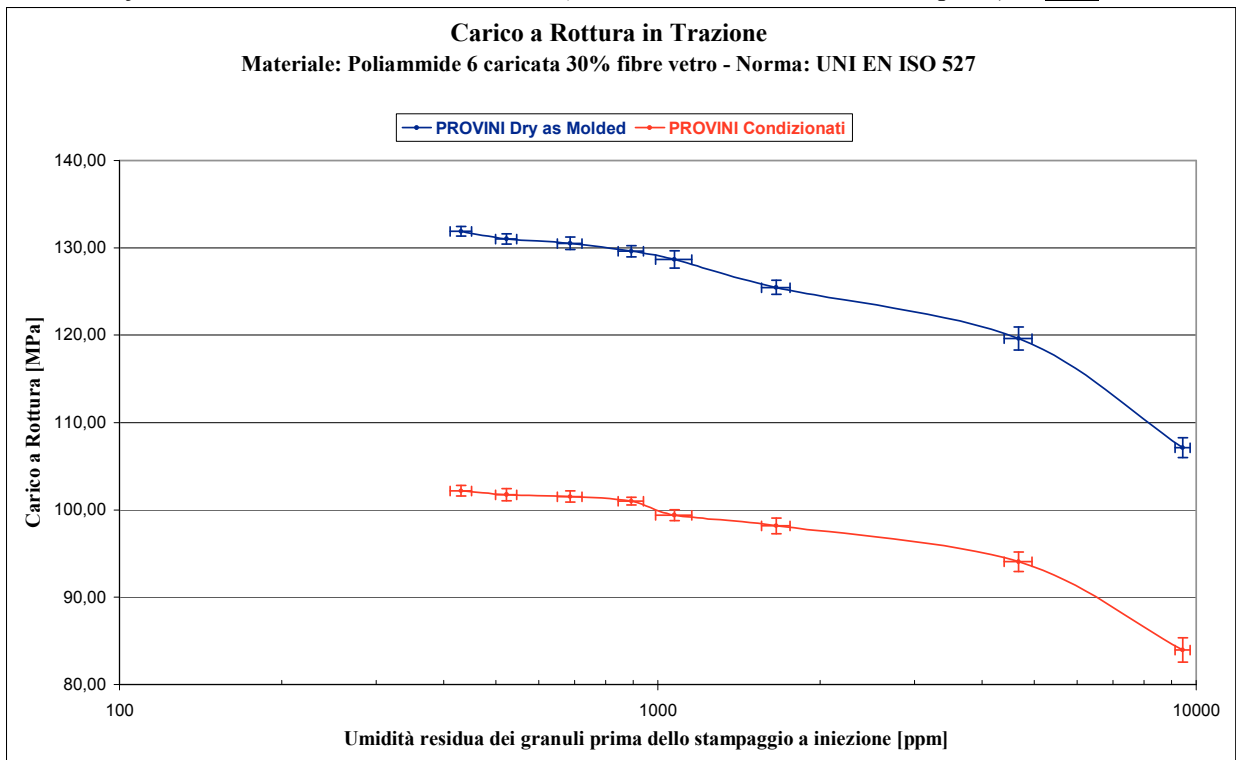


Grafico 4.15: Aumento percentuale del modulo elastico in trazione di provini Dry as molded di PA

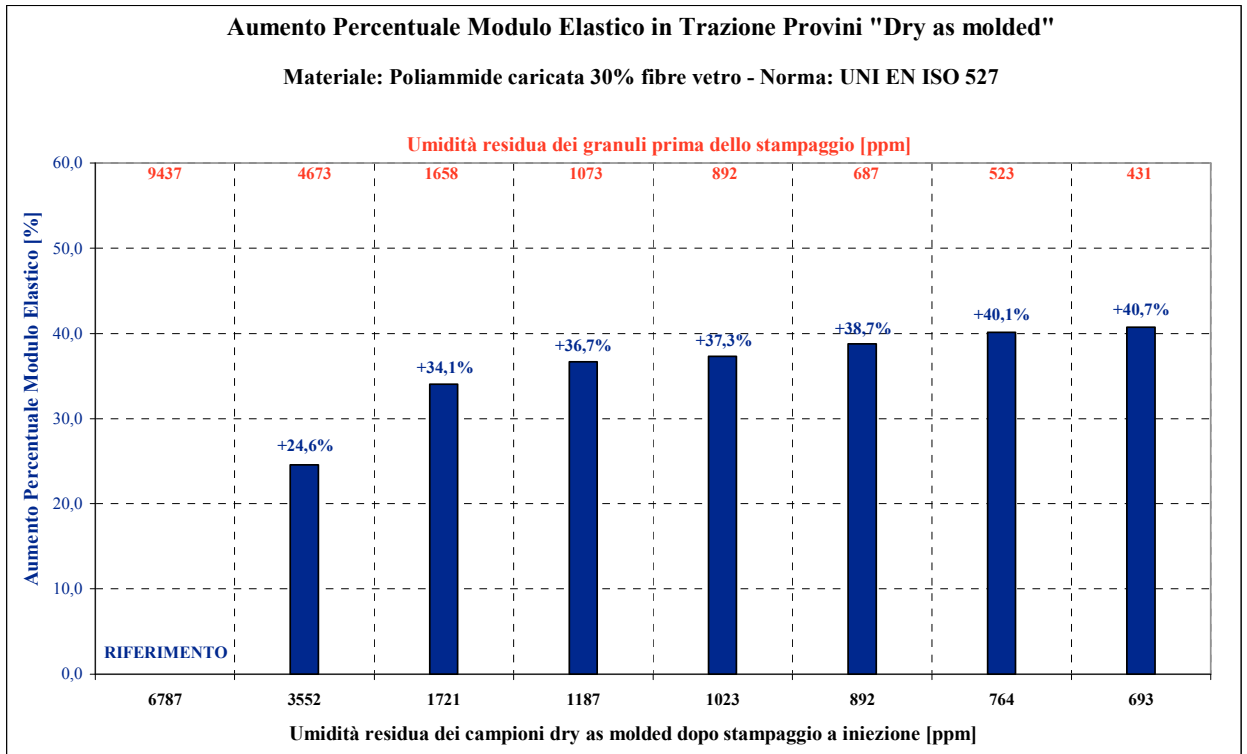


Grafico 4.16: Aumento percentuale del modulo elastico in trazione di provini Condizionati di PA

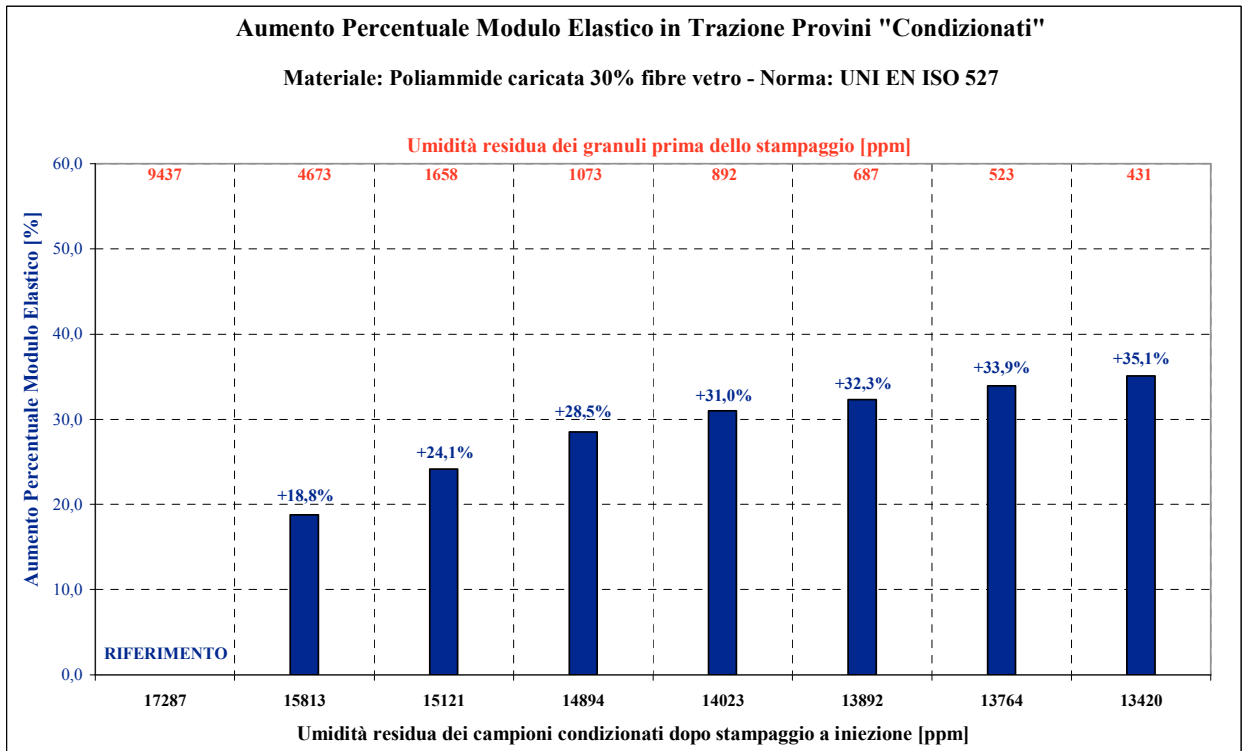


Grafico 4.17: Aumento percentuale del carico a rottura in trazione di provini Dry as molded di PA

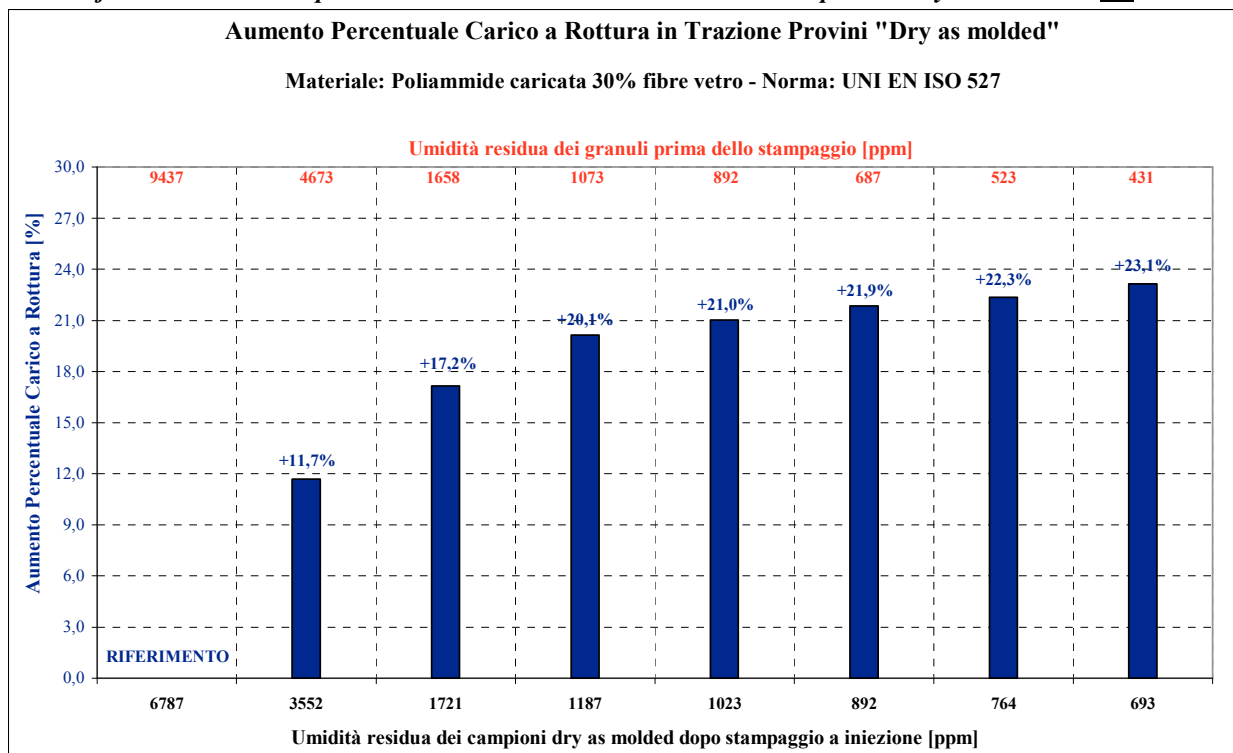


Grafico 4.18: Aumento percentuale del carico a rottura in trazione di provini Condizionati di PA

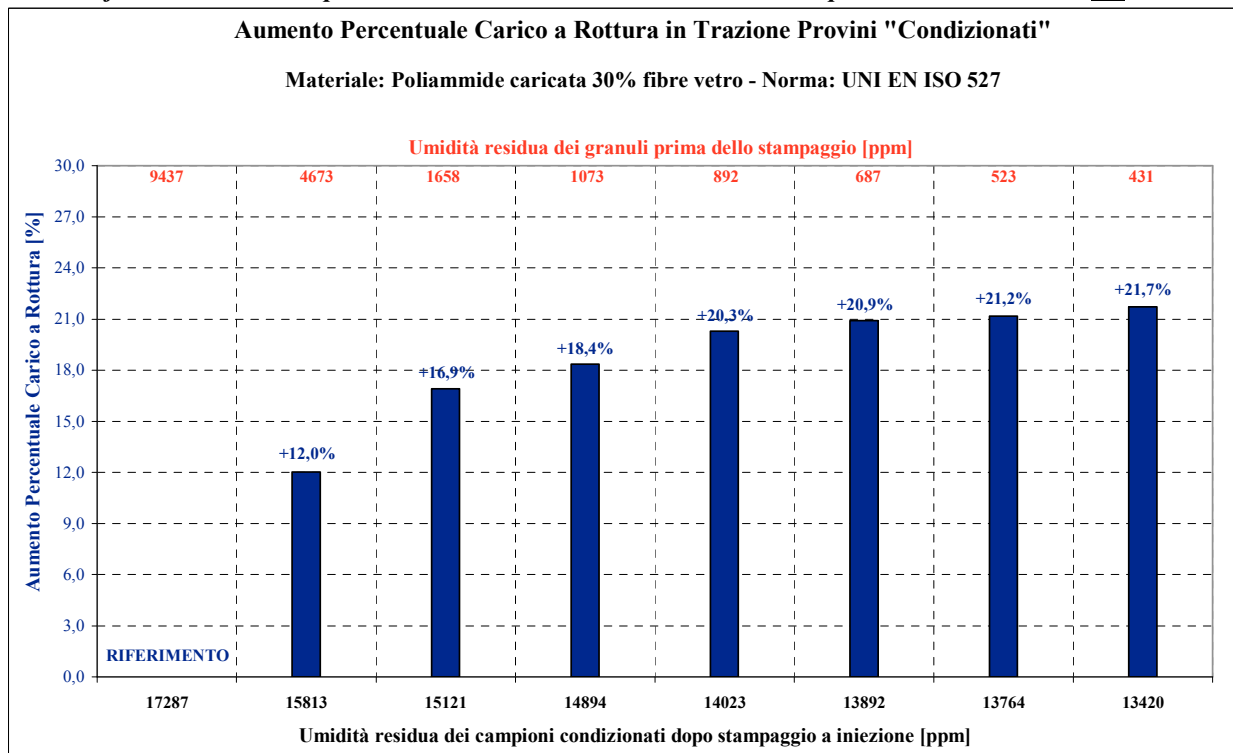


Grafico 4.19: Diminuzione % della deformazione a rottura in trazione di provini Dry as molded di PA

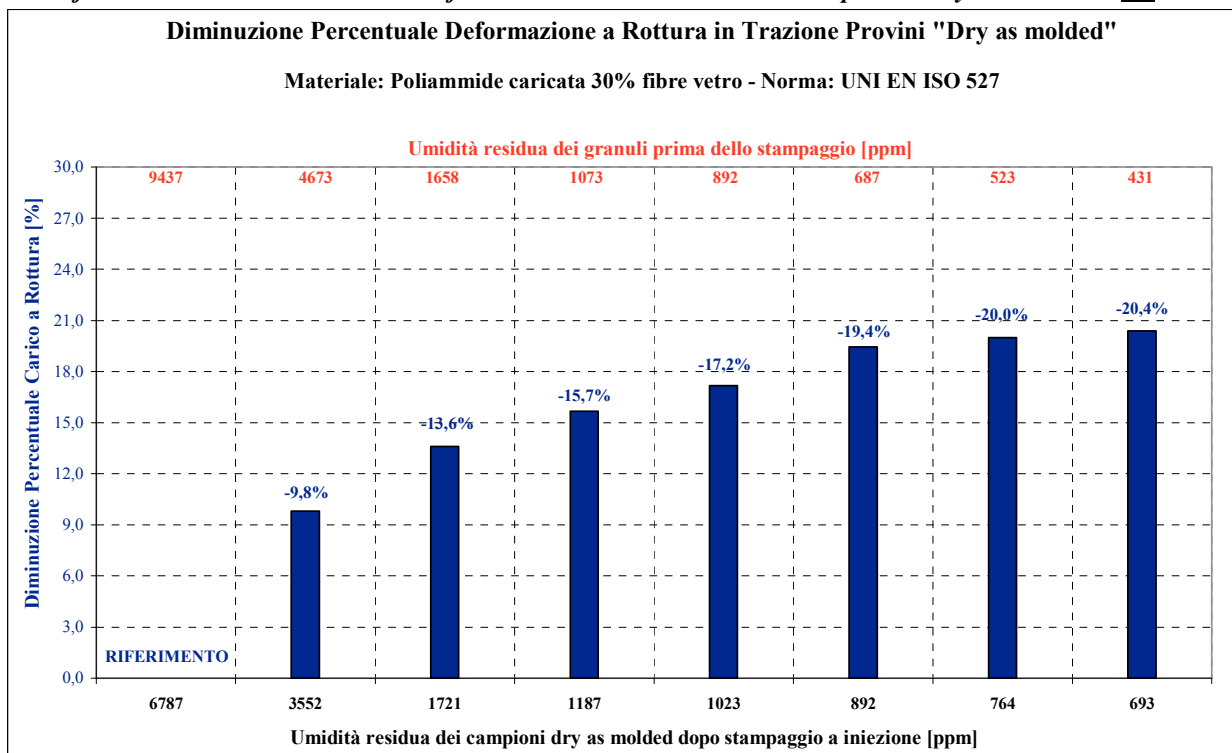
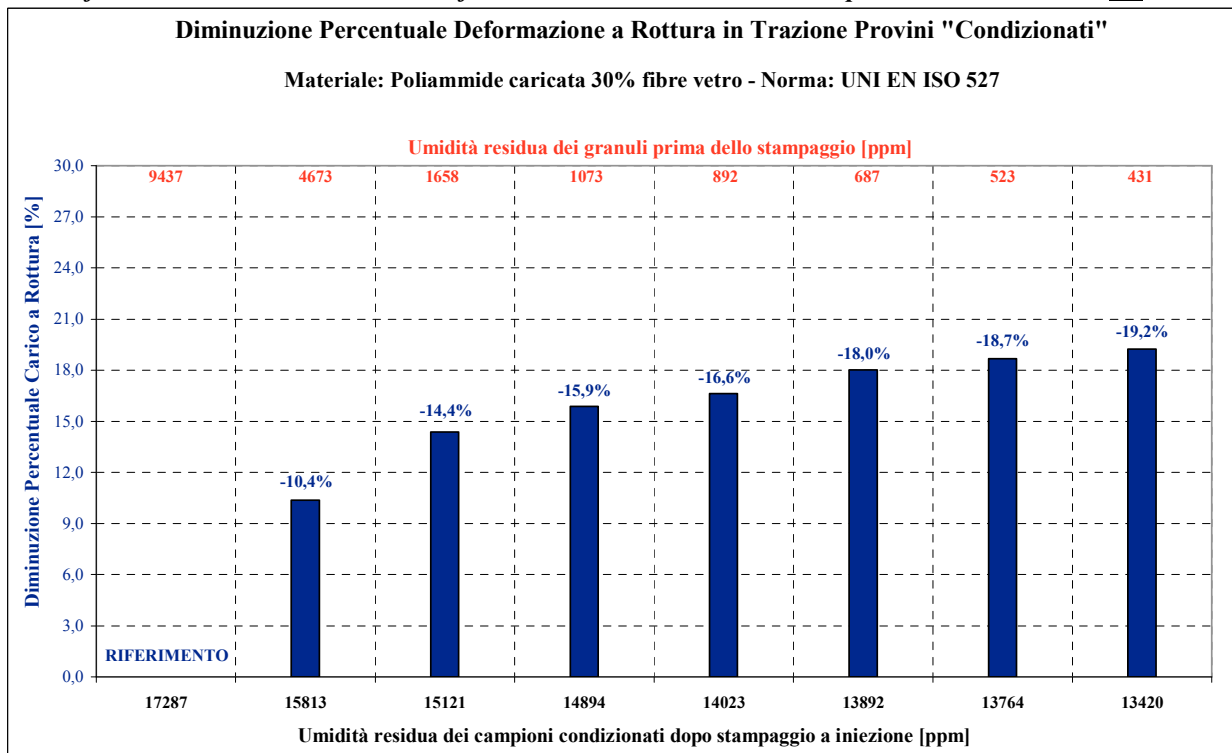


Grafico 4.20: Diminuzione % della deformazione a rottura in trazione di provini Condizionati di PA



Si ottiene che i provini Dry as molded ottenuti da stampaggio a iniezione da granuli deumidificati di PA 6 con valore di umidità residua di 431 ± 20 ppm, rispetto ai provini ottenuti da granuli non deumidificati (9437 ± 301 ppm) presentano un aumento del modulo elastico del 40,7%, un aumento del carico a rottura del 23,1% e una diminuzione della deformazione a rottura del 20,4%; mentre i provini Condizionati presentano un aumento del modulo elastico del 35,1%, un aumento del carico a rottura del 21,7% e una diminuzione della deformazione a rottura del 19,2%. Si è verificato, quindi, che le molecole d'acqua diffondono all'interno della struttura polimerica legandosi alle catene molecolari causando la riduzione dei legami intermolecolari e aumentando la mobilità delle molecole, fungendo da plastificante. In questo modo la T_g del polimero si abbassa, rendendo il polimero più flessibile e causando una diminuzione del modulo di elasticità, della durezza e della resistenza meccanica.

4.5.2 Prova a Flessione (UNI EN ISO 178)

I provini di polimetilmetacrilato e poliammide 6 ottenuti dallo stampaggio ad iniezione (chiamati “Dry as molded”) e i provini di poliammide 6 condizionati in acqua dopo stampaggio (chiamati “Condizionati”) vengono sottoposti a flessione secondo ISO 178^[35]. La prova è eseguita su provini normati alla velocità di 2 mm/min e si determinano il modulo elastico in flessione, la sollecitazione e la deformazione a carico massimo.

4.5.2.1: Prova a Flessione di Polimetilmetacrilato (PMMA)

Effettuando, come descritto nel capitolo 3.7.2, la prova a flessione su cinque provini per ogni tipologia di campione (le caratteristiche di ogni campione sono in Tabella 4.19), sono stati riscontrati i valori riassunti in Tabella 4.24 e nei grafici sottostanti.

Tabella 4.24: Risultati della prova a Flessione (media e deviazione standard su 5 prove) di PMMA

<i>Campione</i>	<i>Modulo Elastico [MPa]</i>	<i>Sollecitazione a carico massimo [MPa]</i>	<i>Deformazione a carico massimo [%]</i>
PMMA 0	2721,9 ± 35,7	86,72 ± 0,41	9,03 ± 0,21
PMMA 1	2981,6 ± 36,5	93,96 ± 0,78	8,19 ± 0,15
PMMA 2	3077,6 ± 30,2	97,43 ± 0,89	7,89 ± 0,16
PMMA 3	3146,3 ± 25,9	99,31 ± 0,73	7,61 ± 0,11
PMMA 4	3174,7 ± 21,1	100,18 ± 0,82	7,50 ± 0,13
PMMA 5	3191,6 ± 24,3	100,76 ± 0,67	7,43 ± 0,09

Grafico 4.21: Modulo elastico in flessione (media e deviazione standard su 5 prove) di PMMA

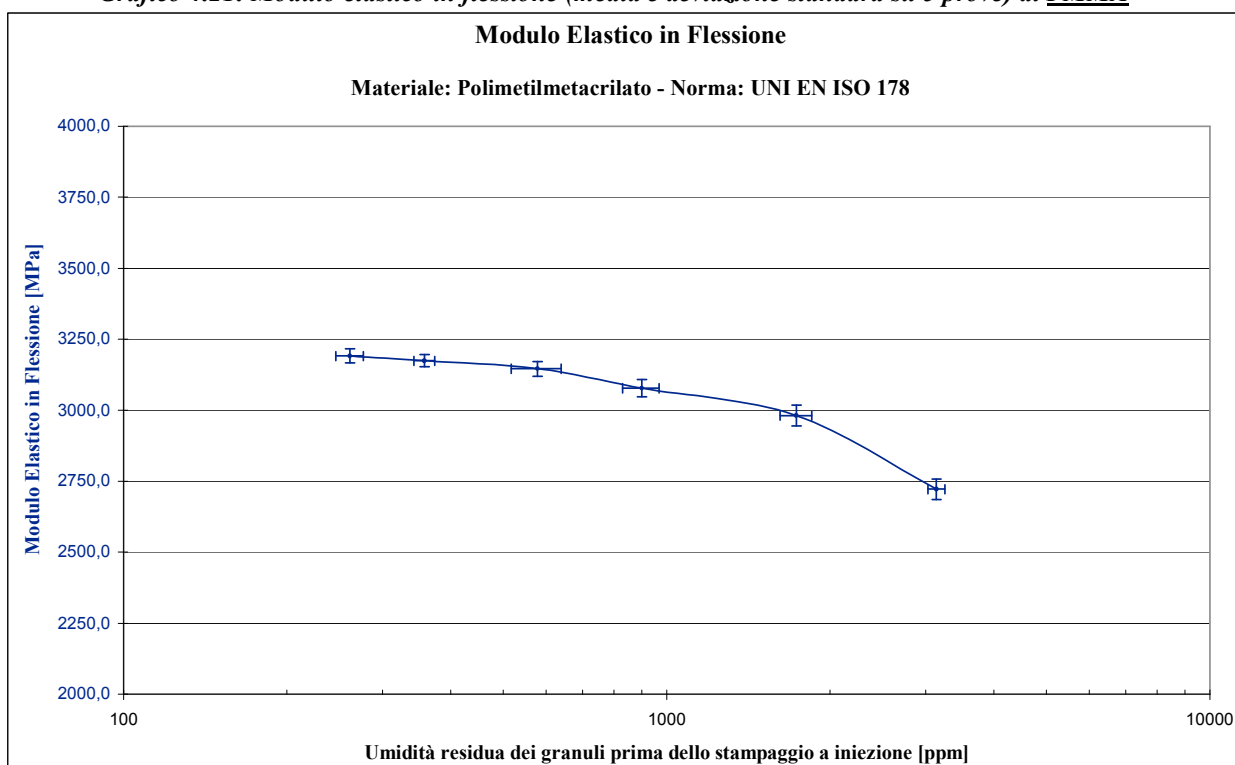


Grafico 4.22: Modulo elastico in flessione (media e deviazione standard su 5 prove) di PMMA

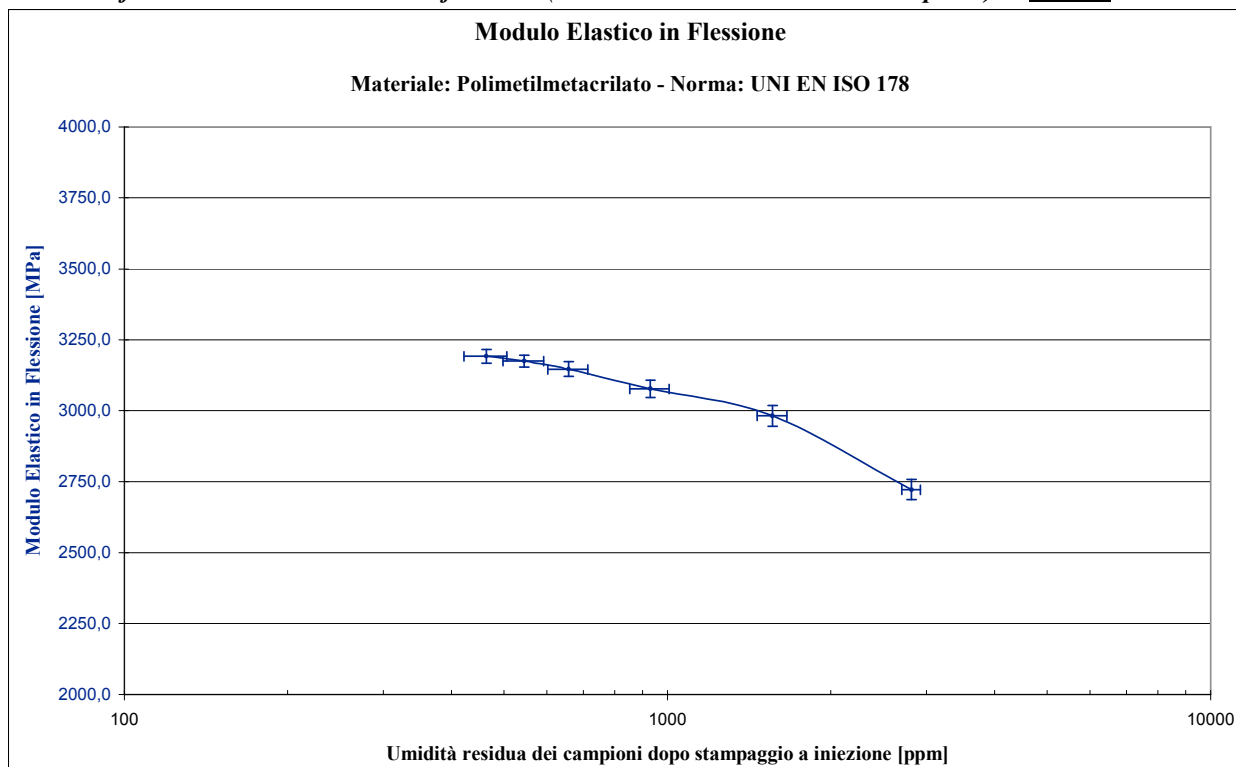


Grafico 4.23: Aumento percentuale del modulo elastico in flessione di PMMA

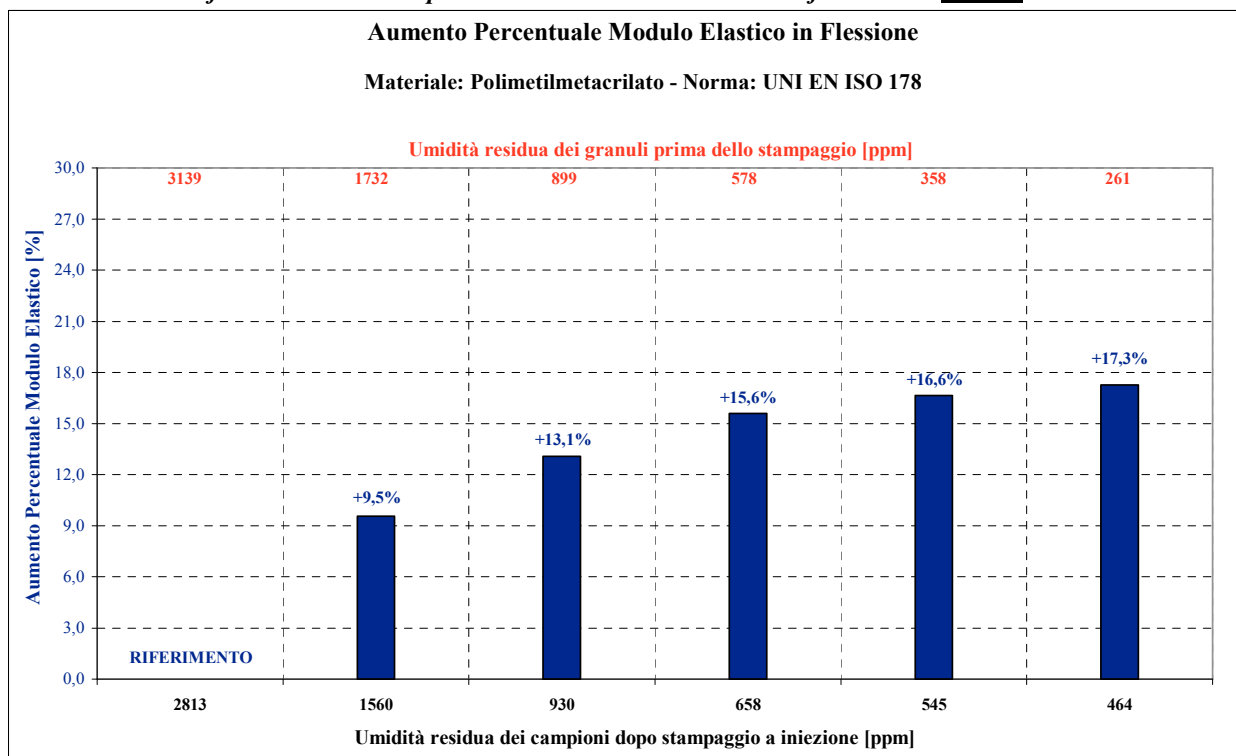


Grafico 4.24: Aumento percentuale della sollecitazione a carico massimo in flessione di PMMA

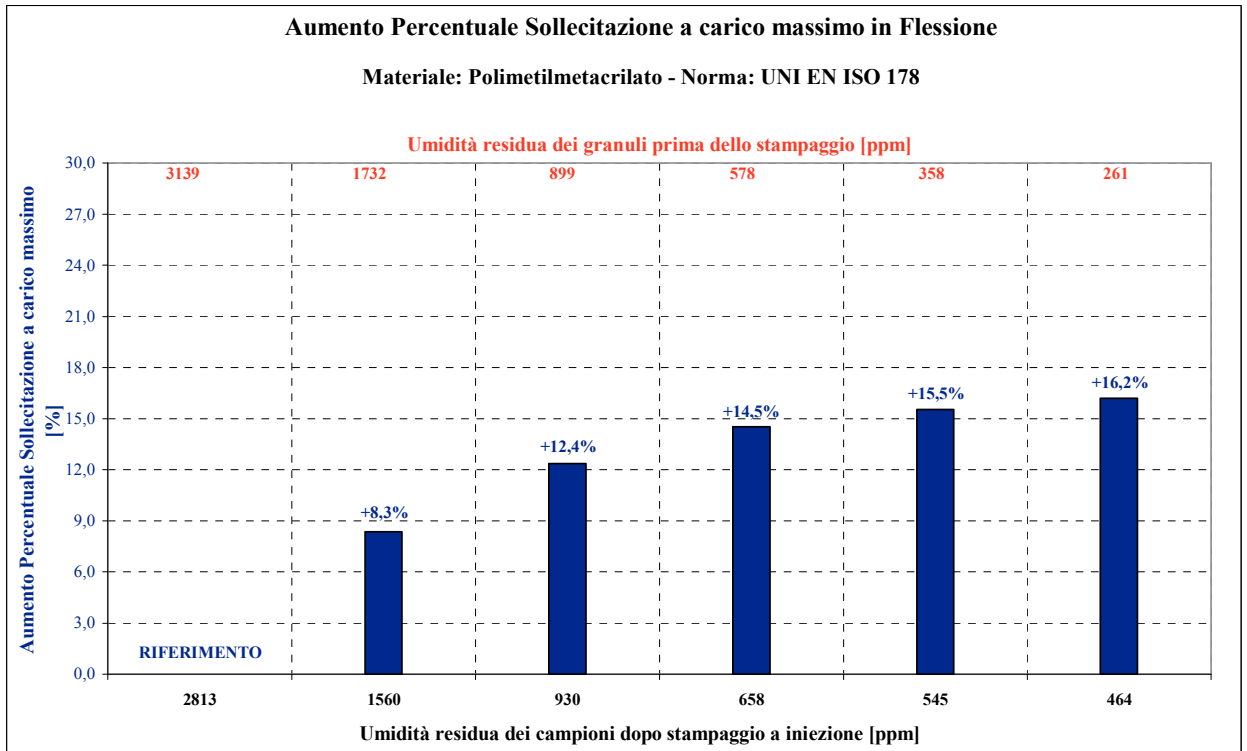
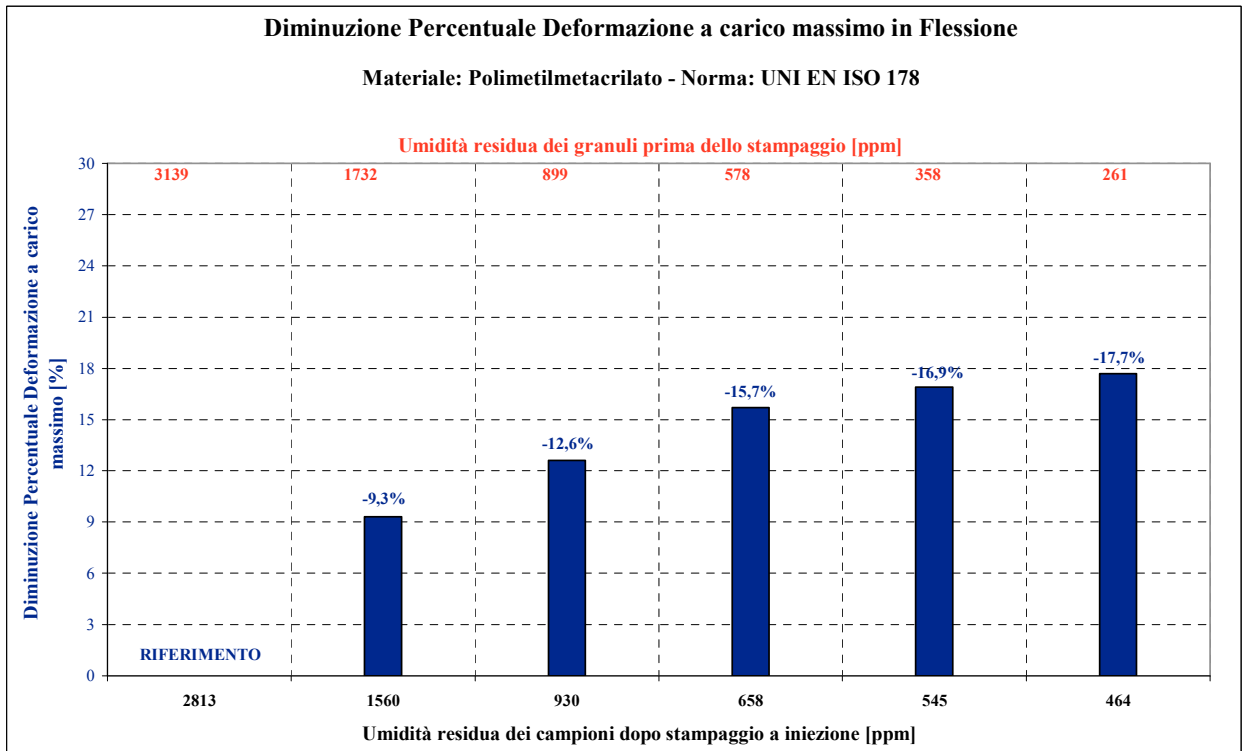


Grafico 4.25: Diminuzione percentuale della deformazione a carico massimo in flessione di PMMA



Si ottiene che i provini ottenuti da stampaggio a iniezione da granuli deumidificati con valore di umidità residua di 261 ± 15 ppm, rispetto ai provini ottenuti da granuli non deumidificati (3139 ± 113 ppm) presentano un aumento del modulo elastico del 17,3%, un aumento del carico massimo del 16,2% e una diminuzione della deformazione a carico massimo del 17,7%.

4.5.2.2: Prova a Flessione di Poliammide 6 caricata 30% Fibre Vetro (PA 6)

Effettuando la prova in flessione sui provini “secchi” (Dry as molded) e sui provini dopo condizionamento (Condizionati), le cui caratteristiche sono evidenziate in Tabella 4.21, sono stati riscontrati i valori riassunti in Tabella 4.25 e 4.26 e nei grafici sottostanti.

Tabella 4.25: Risultati della prova di flessione di PA 6 (media e deviazione standard su 5 prove) su PROVINI Dry as Molded

<u>Campione</u>	<u>Modulo Elastico</u> [MPa]	<u>Sollecitazione a carico</u> <u>massimo</u> [MPa]	<u>Deformazione a carico</u> <u>massimo</u> [%]
PA 0	5001,3 \pm 58,6	161,10 \pm 0,95	7,43 \pm 0,31
PA 1	5460,9 \pm 42,3	173,89 \pm 1,38	6,80 \pm 0,30
PA 2	5720,0 \pm 44,9	181,97 \pm 0,84	6,49 \pm 0,19
PA 3	5848,5 \pm 44,1	186,60 \pm 0,97	6,34 \pm 0,21
PA 4	5897,2 \pm 36,3	188,02 \pm 0,65	6,29 \pm 0,11
PA 5	6009,3 \pm 29,0	189,58 \pm 0,36	6,21 \pm 0,12
PA 6	6034,9 \pm 34,5	190,28 \pm 0,42	6,14 \pm 0,08
PA 7	6062,3 \pm 29,6	191,05 \pm 0,34	6,09 \pm 0,10

Tabella 4.26: Risultati della prova di flessione di PA 6 (media e deviazione standard su 5 prove) su PROVINI Condizionati

<u>Campione</u>	<u>Modulo Elastico</u> [MPa]	<u>Sollecitazione a carico</u> <u>massimo</u> [MPa]	<u>Deformazione a carico</u> <u>massimo</u> [%]
PA 0	2821,4 \pm 56,3	107,12 \pm 0,98	12,67 \pm 0,38
PA 1	3088,0 \pm 52,0	115,80 \pm 1,02	11,46 \pm 0,27
PA 2	3170,2 \pm 44,9	121,17 \pm 0,77	11,00 \pm 0,32
PA 3	3250,6 \pm 51,6	122,26 \pm 0,72	10,86 \pm 0,25
PA 4	3311,7 \pm 39,8	122,90 \pm 0,61	10,78 \pm 0,16
PA 5	3326,1 \pm 41,7	123,25 \pm 0,64	10,62 \pm 0,21
PA 6	3343,7 \pm 39,8	123,87 \pm 0,49	10,59 \pm 0,17
PA 7	3359,9 \pm 36,2	124,34 \pm 0,41	10,53 \pm 0,19

Grafico 4.26: Modulo elastico in flessione (media e deviazione standard su 5 prove) di PA 6

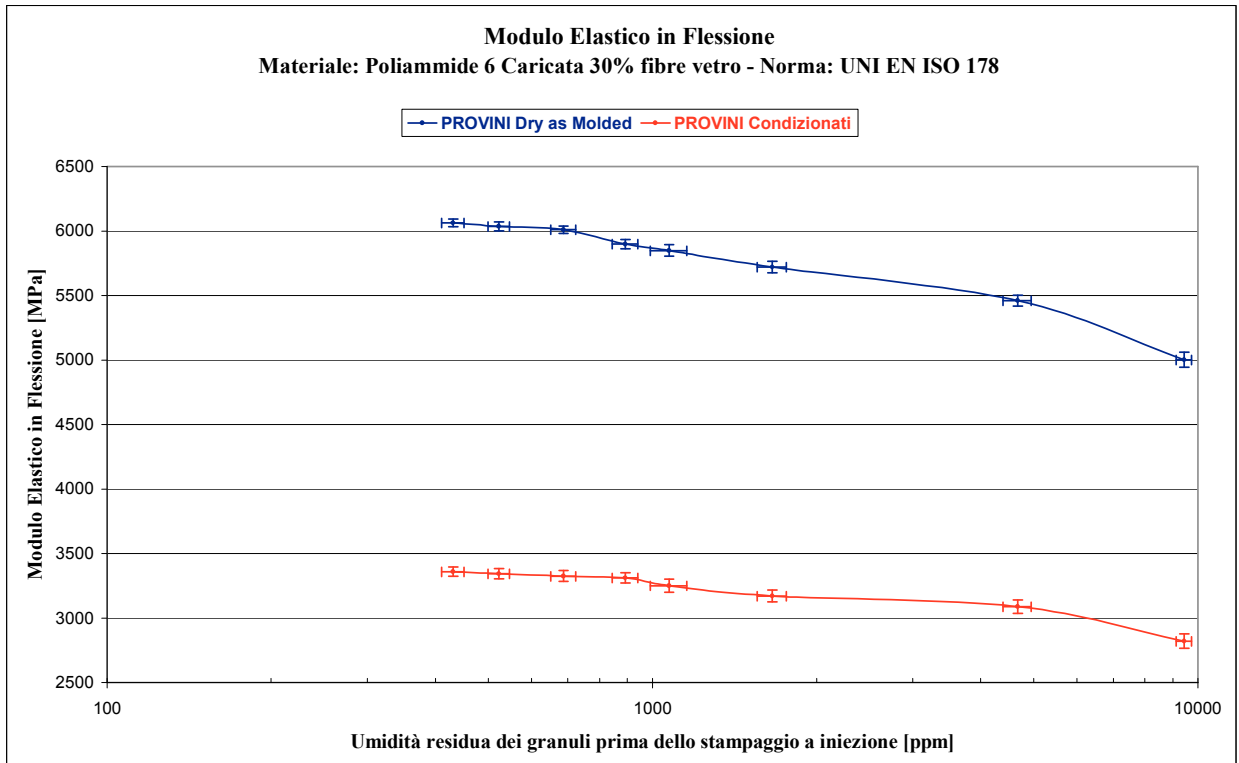


Grafico 4.27: Sollecitazione a carico massimo in flessione (media e deviazione standard su 5 prove) di PA 6

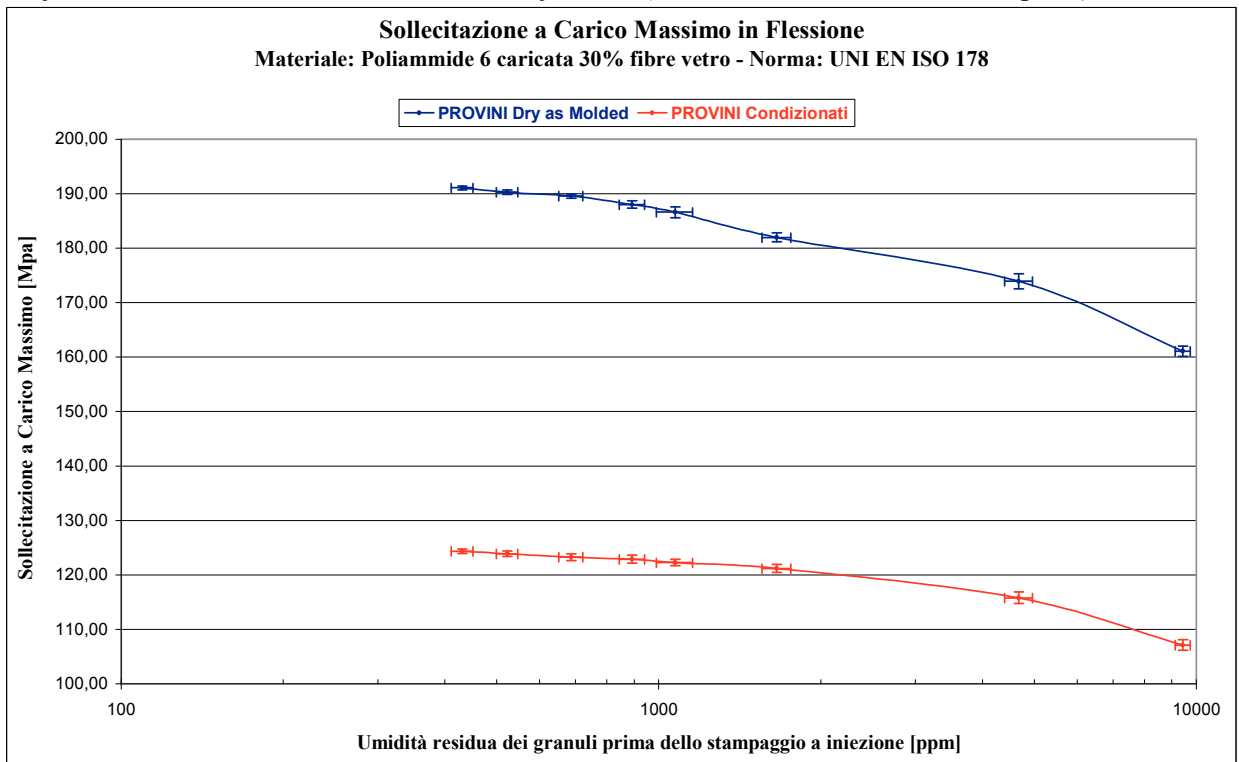


Grafico 4.28: Aumento percentuale del modulo elastico in flessione di provini Dry as Molded di PA 6

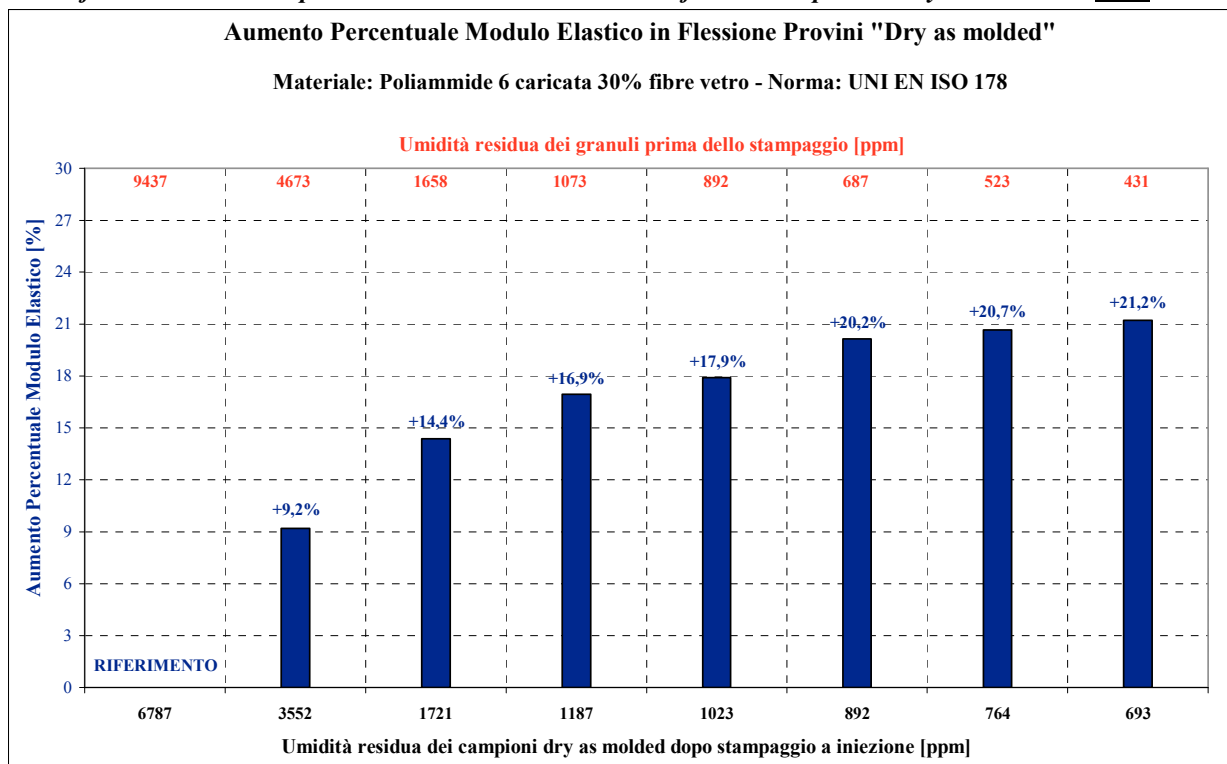


Grafico 4.29: Aumento percentuale del modulo elastico in flessione di provini Condizionati di PA 6

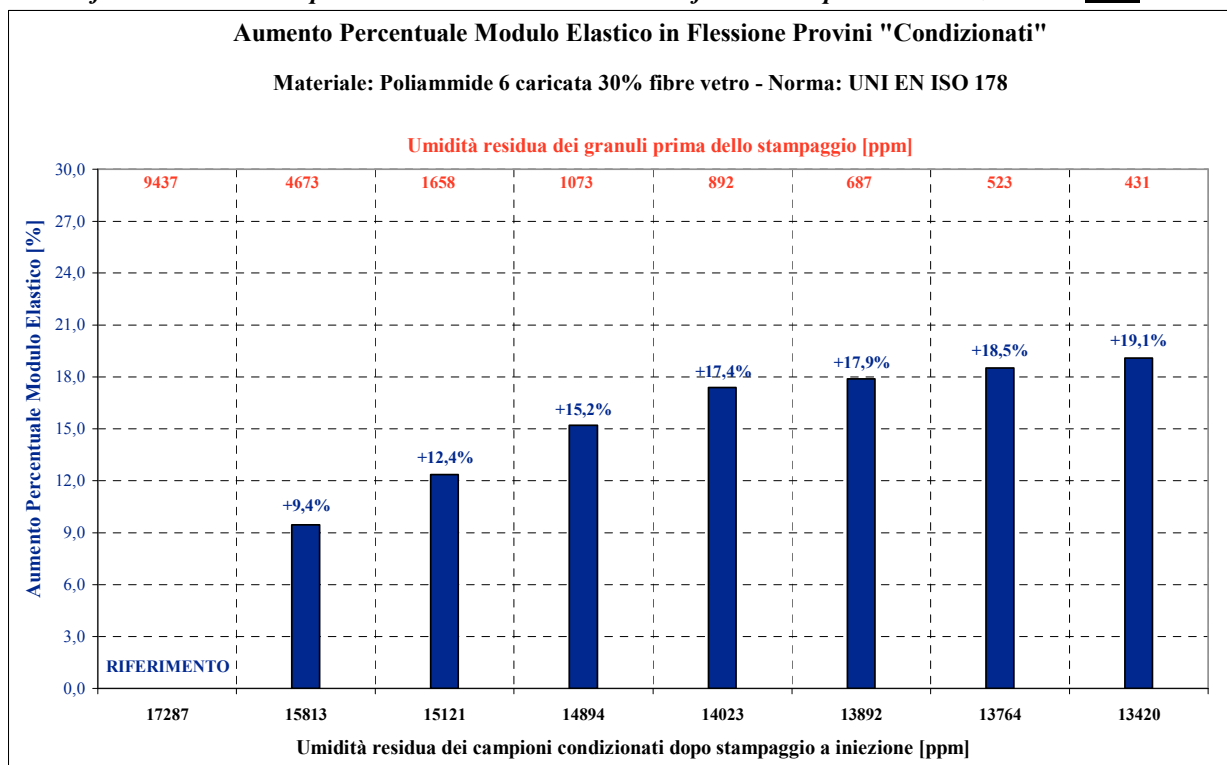


Grafico 4.30: Aumento % della sollecitazione a carico massimo in flessione di provini Dry as Molded di PA

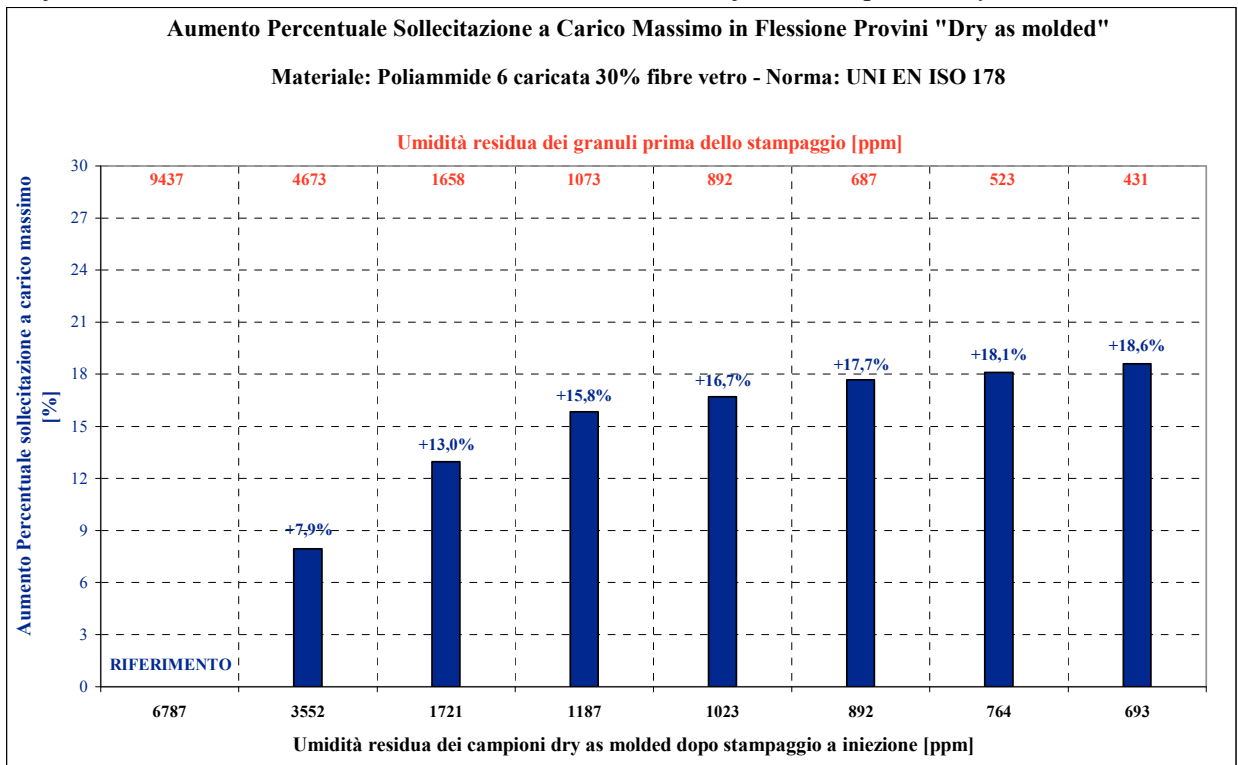


Grafico 4.31: Aumento % della sollecitazione a carico massimo in flessione di provini Condizionati di PA

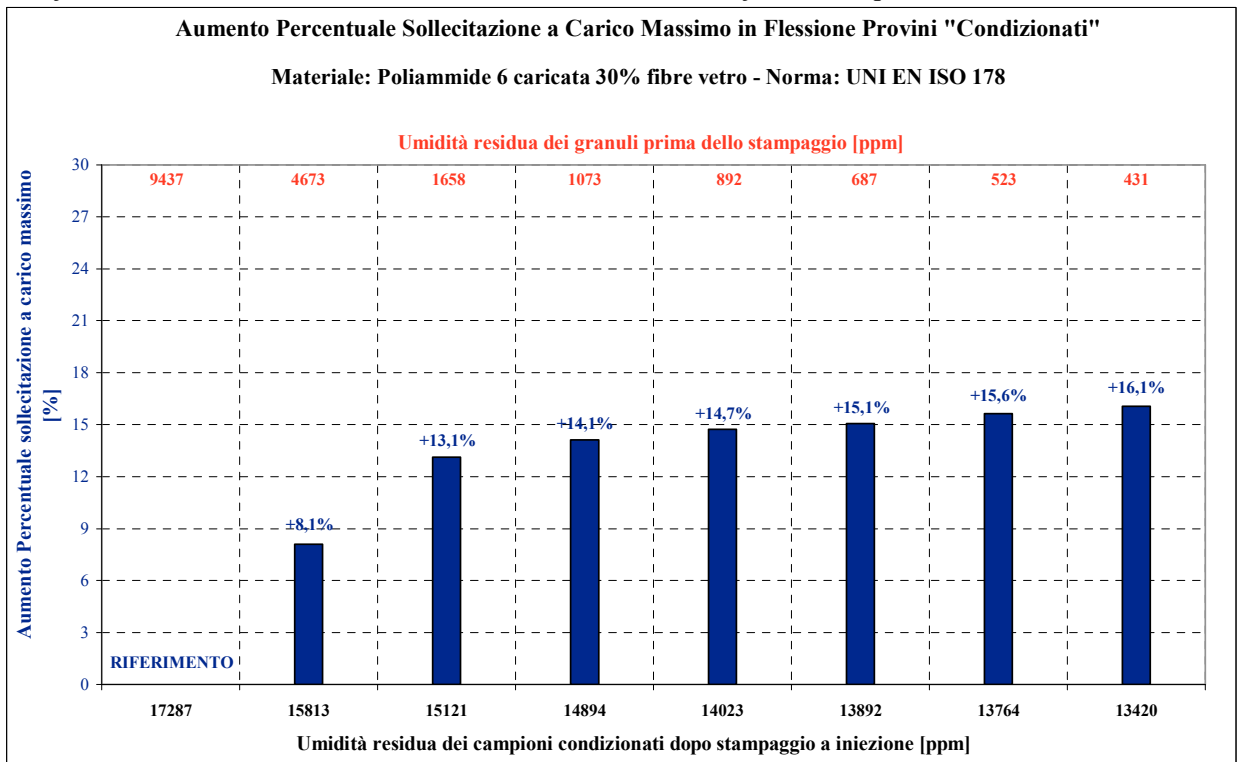


Grafico 4.32: Diminuzione % della deformazione a carico massimo in flessione di provini Dry as Molded di PA 6

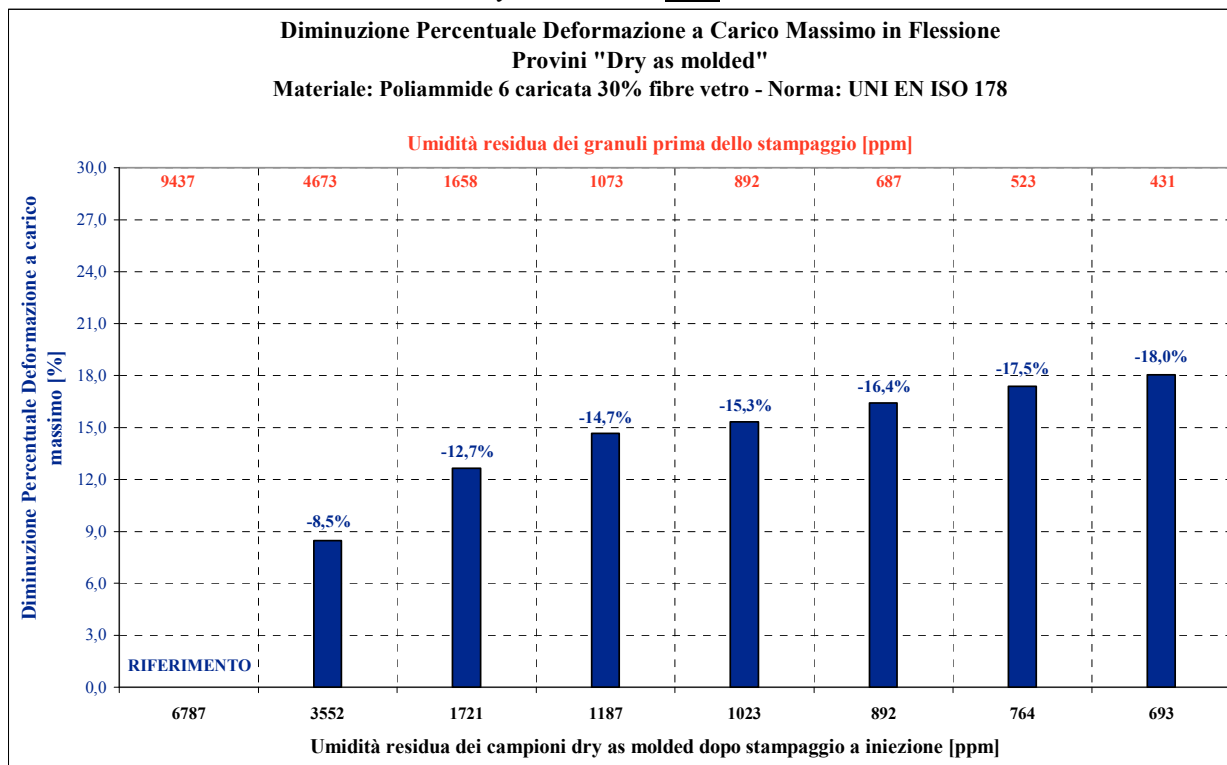
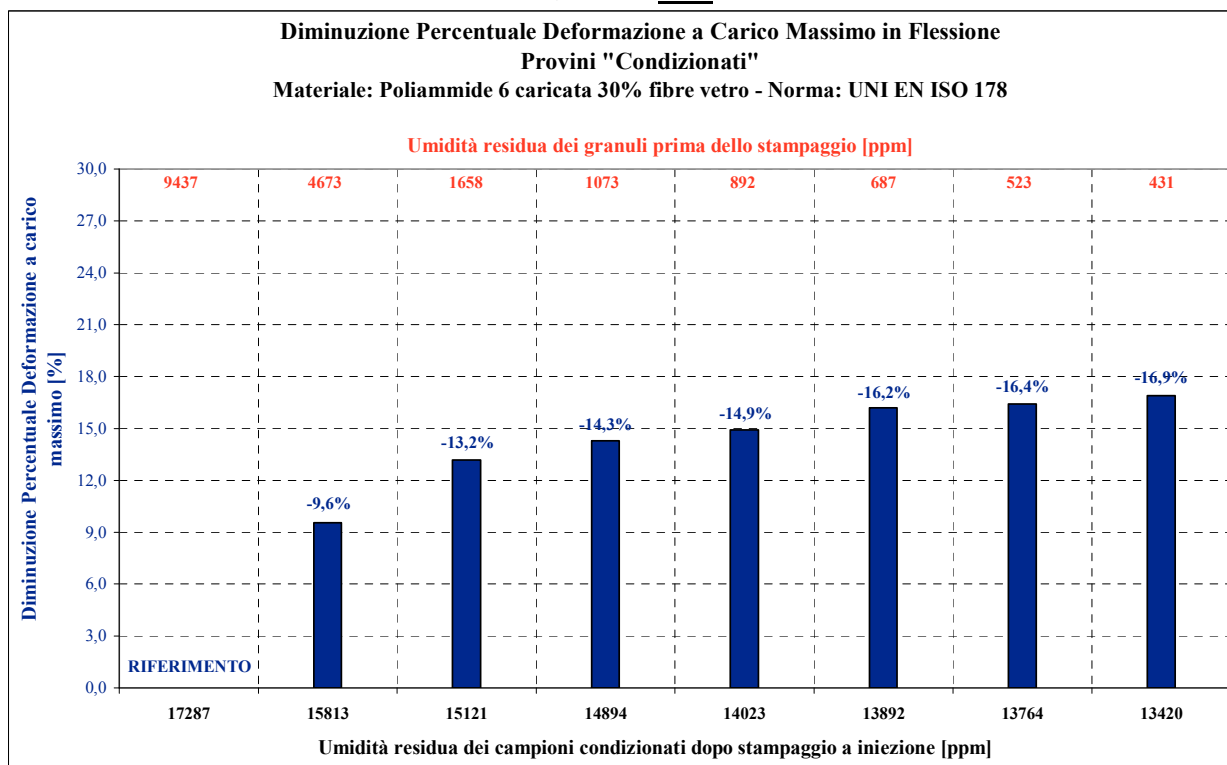


Grafico 4.33: Diminuzione % della deformazione a carico massimo in flessione di provini Condizionati di PA 6



Si ottiene che i provini Dry as molded ottenuti da stampaggio a iniezione da granuli deumidificati con valore di umidità residua di 431 ± 20 ppm, rispetto ai provini ottenuti da granuli non deumidificati (9437 ± 301 ppm) presentano un aumento del modulo elastico a flessione del 21,2%, un aumento del carico massimo del 18,6% e una diminuzione della deformazione a carico massimo del 18,0%; mentre i provini Condizionati presentano un aumento del modulo elastico in flessione del 19,1%, un aumento del carico massimo del 16,1% e una diminuzione della deformazione a carico massimo del 16,9%. Si è verificato, quindi, che le molecole d'acqua diffondono all'interno della struttura polimerica legandosi alle catene molecolari causando la riduzione dei legami intermolecolari e aumentando la mobilità delle molecole, fungendo da plastificante. In questo modo la T_g del polimero si abbassa, rendendo il polimero più flessibile e causando una diminuzione del modulo di elasticità in flessione, della durezza e della resistenza meccanica.

4.6 Caratterizzazione Termica

4.6.1 Analisi Dinamico Meccanica (DMA)

Le analisi DMA con cui si determinano Storage Modulus, Loss Modulus e $\tan\delta$ hanno lo scopo di accertare quali siano le performance del materiale assoggettato ad uno stress alternato al variare della temperatura che sottopone il campione ad una flessione a due punti. Per entrambi i materiali sono stati usati provini lunghi circa 20,0 mm e con una sezione rettangolare mediamente di 12,0 x 3,2 mm² ottenuti attraverso stampaggio a iniezione. Le prove di DMA sono state effettuate utilizzando lo strumento DMA Q800 di TA Instruments, seguendo due profili diversi a seconda che si trattasse di PMMA o invece di PA. In particolare, vengono misurate le proprietà viscoelastiche del materiale mentre questo viene sottoposto ad una forza sinusoidale di frequenza costante pari ad 1 Hz, con ampiezza di oscillazione di 15 μm , seguendo una rampa di temperatura come sintetizzati nella Tabella 4.27.

Tabella 4.27: Parametri delle prove DMA

Materiale	Metodo	Programma	Ampiezza (μm)	Frequenza (Hz)
PMMA	DMA Multi Frequency /Strain-Single Cantilever	Equilibra a 25°C per 5 min, rampa a 3°C/min fino a 130°C	15	1
PA	DMA Multi Frequency /Strain-Single Cantilever	Equilibra a -110°C per 5 min, rampa a 3°C/min fino a 120°C	15	1

Ogni campione è stato sottoposto ad 1 misurazione, e si è in seguito calcolato l'errore dello strumento corrispondente a $\pm 0,5\%$ rispetto al valore misurato in corrispondenza del picco del Loss Modulus e del $\tan\delta$ e $\pm 1\%$ rispetto al valore misurato dello Storage Modulus, come specificato nel manuale dello strumento DMA Q800 di TA Instruments^[36].

4.6.1.1 Analisi Dinamico Meccanica di Polimetilmetacrilato (PMMA)

Il PMMA, come già precisato, è un polimero termoplastico amorfo. Presenta, quindi, una temperatura di rammollimento o temperatura di transizione vetrosa (T_g)^[1]. Le tecniche per determinare il valore della T_g dall'andamento delle grandezze rilevate dallo strumento sono molteplici, nel lavoro di tesi si è recuperato il valore in corrispondenza del picco del Loss Modulus nell'intervallo in cui lo Storage Modulus diminuisce bruscamente. Abbiamo inoltre rilevato anche il valore in corrispondenza del picco del $\tan\delta$ ed i valori degli Storage Moduli a 35°C nei diversi campioni.

I risultati dell'analisi dinamico meccanica sui provini di PMMA sono riassunti in Tabella 4.28, considerando l'errore dello strumento corrispondente a $\pm 0,5\%$ rispetto al valore misurato in corrispondenza del picco del Loss Modulus e del $\tan\delta$ e $\pm 1\%$ rispetto al valore misurato dello Storage Modulus, come specificato nel manuale dello strumento DMA Q800 di TA Instruments.

Tabella 4.28: Risultati dell'Analisi Dinamico Meccanica di PMMA

<u>Campione</u>	<u>Tg da Loss Modulus [°C]</u>	<u>Picco $\tan\delta$ [°C]</u>	<u>Storage Moduli a 35°C [MPa]</u>
PMMA 0	92,58 $\pm 0,46$	107,67 $\pm 0,54$	1996 ± 20
PMMA 1	92,94 $\pm 0,46$	108,03 $\pm 0,54$	2093 ± 21
PMMA 2	93,22 $\pm 0,47$	108,39 $\pm 0,54$	2137 ± 21
PMMA 3	93,72 $\pm 0,47$	108,51 $\pm 0,54$	2188 ± 22
PMMA 4	93,86 $\pm 0,47$	109,12 $\pm 0,55$	2229 ± 22
PMMA 5	94,78 $\pm 0,47$	109,84 $\pm 0,55$	2272 ± 23

Di seguito vengono riportati i grafici riassuntivi che in funzione della temperatura confrontano gli andamenti del Loss Modulus (Grafico 4.34 e 4.35) e dello Storage Modulus (Grafico 4.36) per le varie tipologie di campione contenenti umidità residua (U. R.) diversa.

Grafico 4.34: Tg in funzione della diversa umidità residua (U. R.) dei campioni ottenuta dalle curve del Loss Modulus da DMA di PMMA

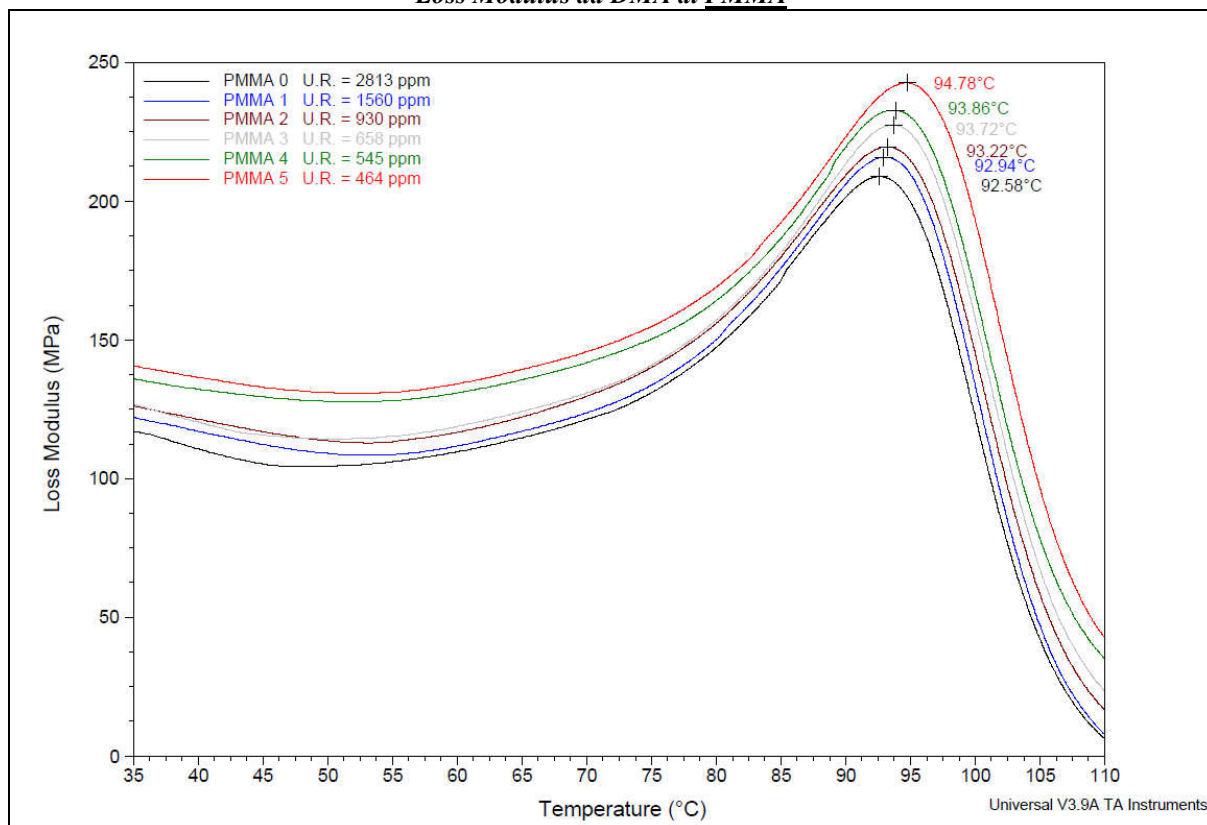


Grafico 4.35: Particolare delle curve del Loss Modulus in funzione della diversa umidità residua (U. R.) dei campioni di PMMA

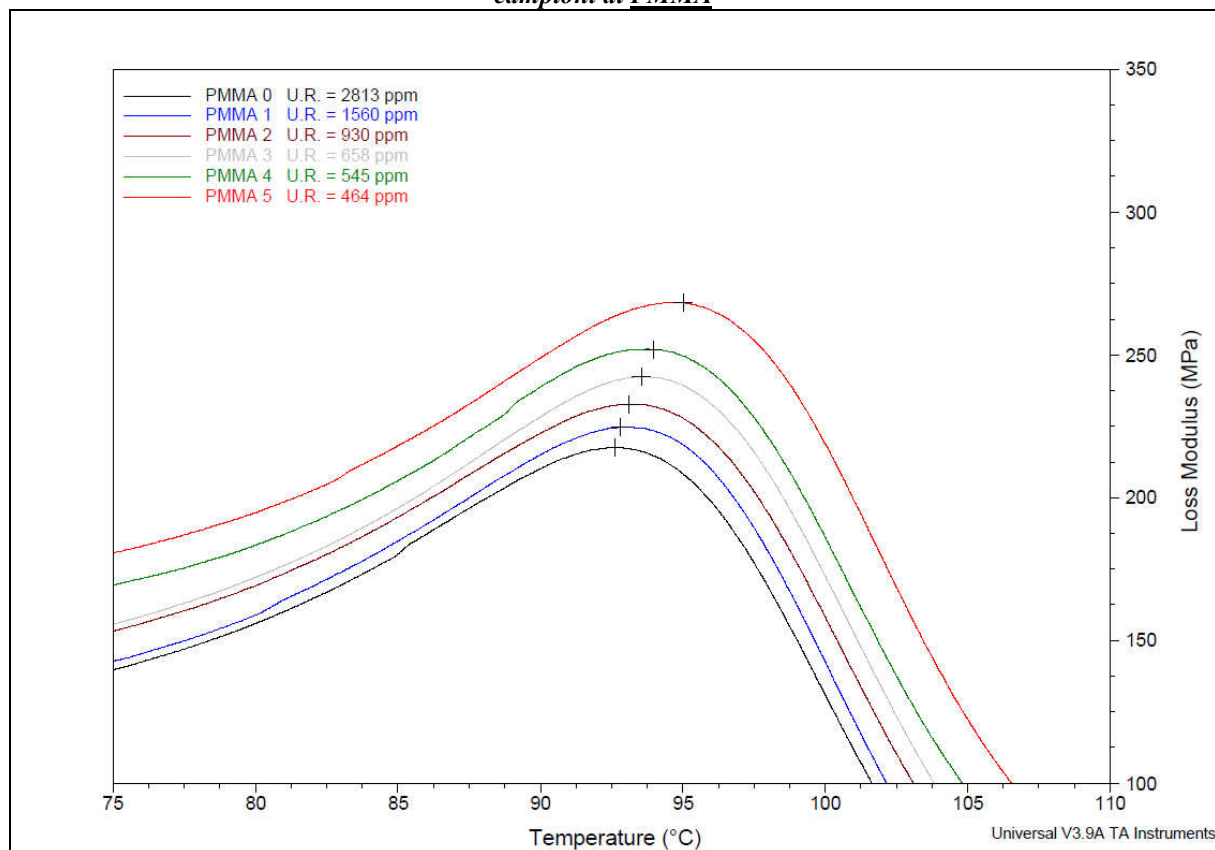
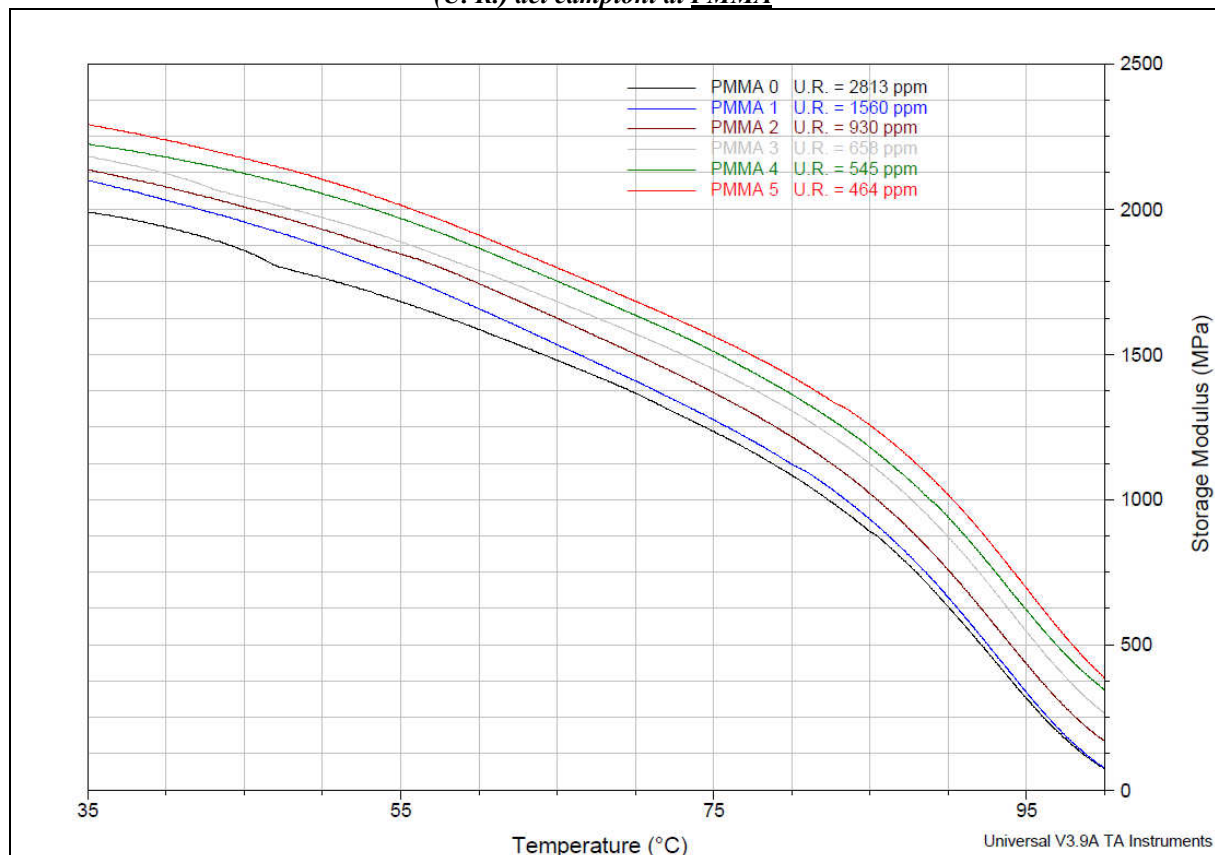


Grafico 4.36: Particolare delle curve dello Storage Modulus in funzione della diversa umidità residua (U. R.) dei campioni di PMMA



Si osserva, quindi, che al diminuire del contenuto di umidità residua dei campioni testati (da PMMA 0 con U. R. = 2813 ppm a PMMA 6 con U. R. = 464 ppm) si ha un aumento della temperatura di transizione vetrosa T_g (valore in corrispondenza del picco del Loss Modulus) del 2,4%, un aumento del valore dei picchi del $\tan\delta$ del 2,1% ed, infine, un aumento dello Storage Modulus del 13,8%. Si è verificato, quindi, che le molecole d'acqua diffondono all'interno della struttura polimerica legandosi alle catene molecolari causando la riduzione dei legami intermolecolari e aumentando la mobilità delle molecole, fungendo da plastificante. In questo modo la T_g del polimero si abbassa, rendendo il polimero più flessibile e causando una diminuzione dello Storage Modulus.

4.6.1.2 Analisi Dinamico Meccanica di Poliammide 6 caricata 30% Fibre Vetro (PA 6)

Il PA 6, come già precisato, è un polimero termoplastico semicristallino. Presenta, quindi, una temperatura di rammollimento o temperatura di transizione vetrosa (T_g), che è dovuta al moto dei lunghi segmenti di catena della fase amorfa, ed una temperatura di fusione (T_m) caratteristica della fase cristallina, che misureremo attraverso analisi DSC^[26]. Le tecniche per determinare il valore della T_g dall'andamento delle grandezze rilevate dallo strumento sono molteplici, nel lavoro di tesi si è recuperato il valore in corrispondenza del picco del Loss Modulus nell'intervallo in cui lo Storage Modulus diminuisce bruscamente. Abbiamo inoltre rilevato anche il valore in corrispondenza del picco del $\tan\delta$ ed i valori degli Storage Moduli a 35°C nei diversi campioni. Nelle poliammidi, oltre alla transizione α (temperatura di transizione vetrosa), esiste un'ulteriore transizione chiamata β (tra -50°C e -100°C) che è stata attribuita al movimento dei gruppi ammidici (CONH) che sono legati a ponte d'idrogeno con le molecole d'acqua^[37].

Si sono effettuate prove sui provini “dry as molded” e sui provini “condizionati” per osservare l'influenza del diverso contenuto di umidità residua, considerando l'errore dello strumento corrispondente a $\pm 0,5\%$ rispetto al valore misurato in corrispondenza del picco del Loss Modulus e del $\tan\delta$ e $\pm 1\%$ rispetto al valore misurato dello Storage Modulus, come specificato nel manuale dello strumento DMA Q800 di TA Instruments.

Provini “Secchi” (Dry as Molded)

I risultati dell'analisi dinamico meccanica sui provini “dry as molded” di PA 6 sono riassunti in Tabella 4.29.

Tabella 4.29: Risultati dell'Analisi Dinamico Meccanica di PA Dry as Molded

<u>Campione</u>	<u>T_g da Loss Modulus [°C]</u>	<u>Picco $T_g \tan\delta$ [°C]</u>	<u>Storage Moduli 35°C [MPa]</u>	<u>$T\beta$ da Loss Modulus [°C]</u>	<u>Picco $T\beta \tan\delta$ [°C]</u>
PA 0	41,40 \pm 0,21	50,56 \pm 0,25	2561 \pm 26	-63,27 \pm 0,32	-59,85 \pm 0,30
PA 1	52,68 \pm 0,26	56,93 \pm 0,28	2933 \pm 29	-58,43 \pm 0,29	-57,01 \pm 0,29
PA 2	58,65 \pm 0,29	63,69 \pm 0,32	3127 \pm 31	-53,60 \pm 0,27	-51,04 \pm 0,26
PA 4	62,63 \pm 0,31	67,41 \pm 0,34	3198 \pm 32	-51,04 \pm 0,26	-49,62 \pm 0,25
PA 6	65,55 \pm 0,33	70,36 \pm 0,35	3219 \pm 32	-46,21 \pm 0,23	-44,79 \pm 0,22

Di seguito vengono riportati i grafici riassuntivi che in funzione della temperatura confrontano gli andamenti del Loss Modulus (Grafico 4.37 e 4.38) e dello Storage Modulus (Grafico 4.39) per le varie tipologie di campione contenenti umidità residua (U. R.) diversa.

Grafico 4.37: Tg e T β in funzione della diversa umidità residua (U. R.) dei campioni ottenuta dalle curve del Loss Modulus da DMA di PA Dry as Molded

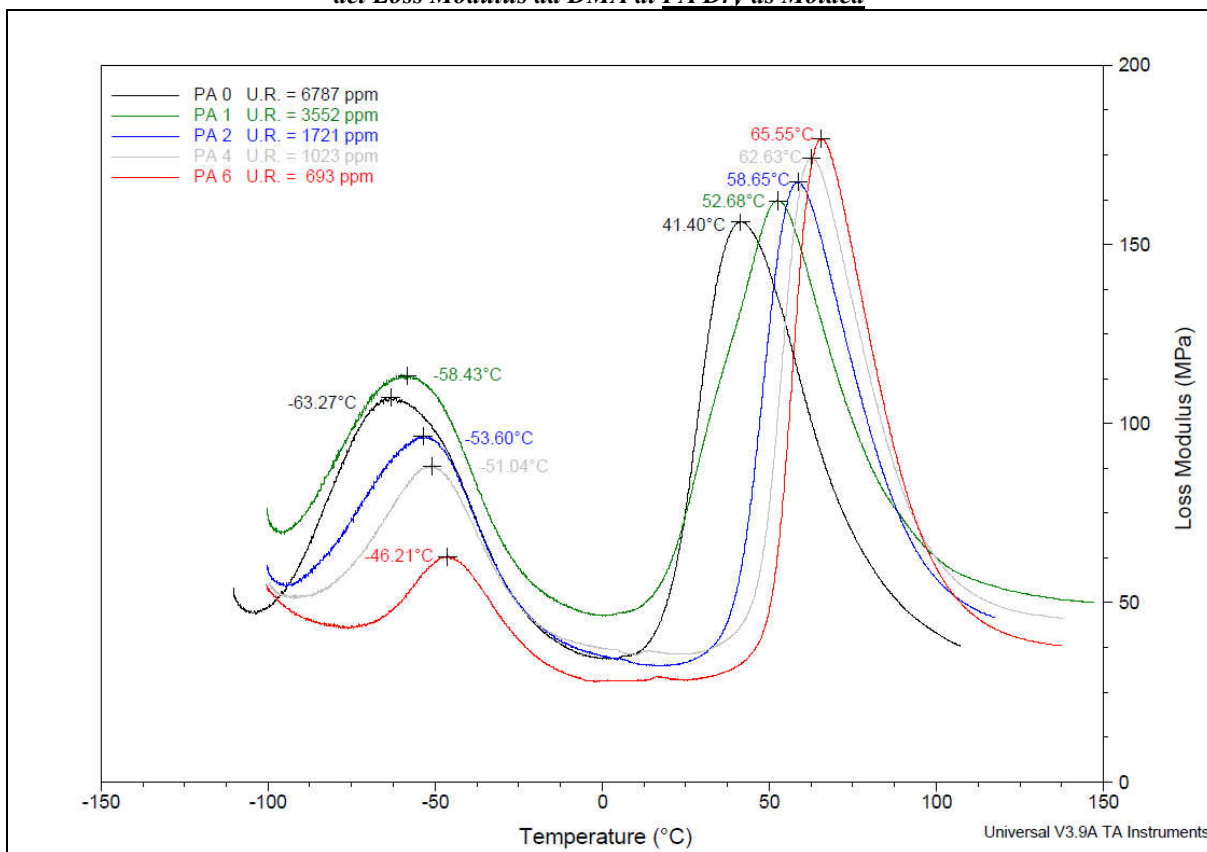


Grafico 4.38: Particolare delle curve del Loss Modulus in funzione della diversa umidità residua (U. R.) dei campioni di PA Dry as Molded

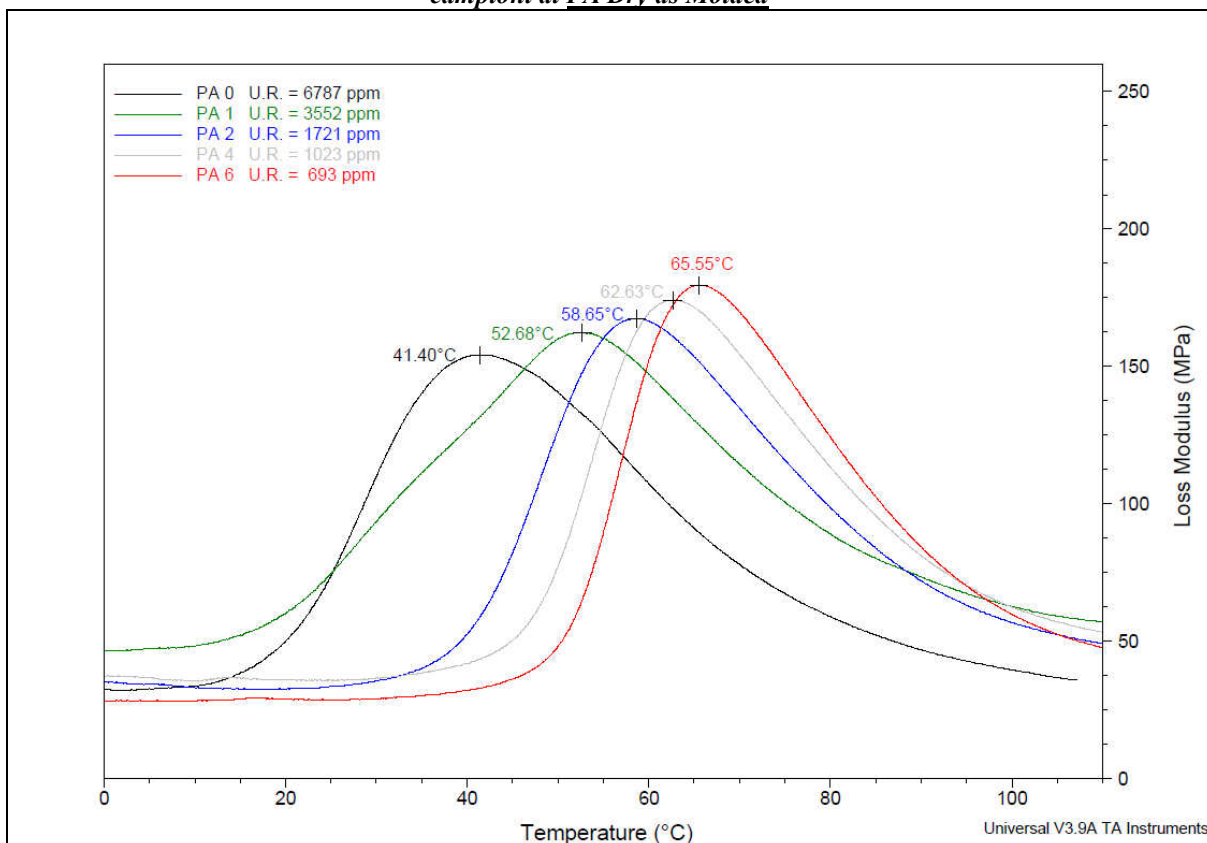
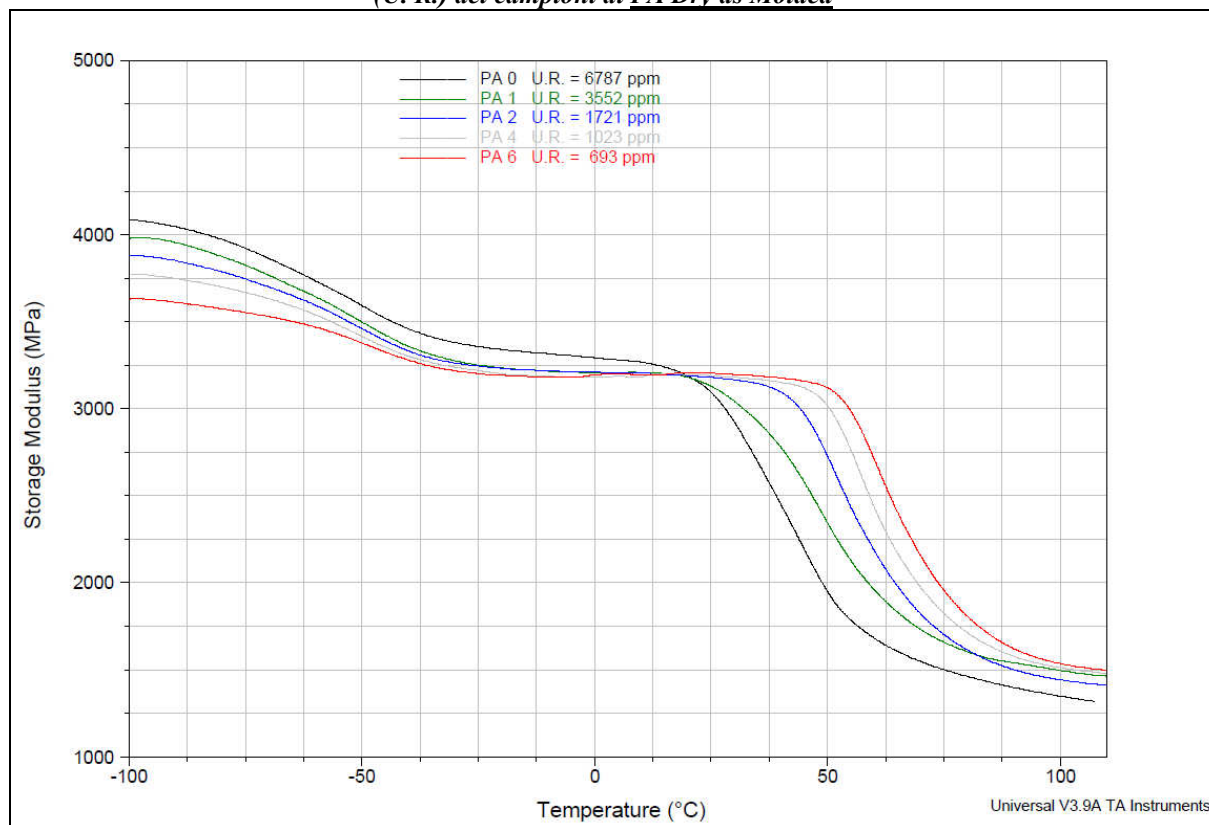


Grafico 4.39: Particolare delle curve dello Storage Modulus in funzione della diversa umidità residua (U. R.) dei campioni di PA Dry as Molded



Si osserva che, al diminuire del contenuto di umidità residua dei campioni testati (da PA 0 con U. R. = 6787 ppm a PA 6 con U. R. = 693 ppm), si ha un aumento della temperatura di transizione vetrosa T_g (valore in corrispondenza del picco del Loss Modulus) del 58,3%, un aumento del valore dei picchi del $\tan\delta$ del 39,2% ed, infine, un aumento dello Storage Modulus a 35°C del 25,7%. Inoltre, anche il valore del picco relativo alla transizione di fase β aumenta al diminuire del contenuto d'acqua residua (considerando i valori del picco del loss modulus da PA 0 a PA 6 aumenta del 36,9%). Si è verificato, quindi, che le molecole d'acqua diffondono all'interno della struttura polimerica legandosi alle catene molecolari causando la riduzione dei legami intermolecolari e aumentando la mobilità delle molecole, fungendo da plastificante. In questo modo la T_g del polimero si abbassa, rendendo il polimero più flessibile e causando una diminuzione dello Storage Modulus.

È interessante notare che è possibile verificare un innalzamento della curva dello Storage Modulus nel Grafico 4.39 per valori di temperatura al di sotto di 0°C, mentre si registra un netto calo di questo parametro al di sopra di 0°C. Soluzione di questa evidenza sperimentale risulta essere la presenza di acqua, che in quantità crescenti all'interno della matrice poliammidica, sotto gli 0°C tende a cristallizzare e a conferire maggiore rigidità al materiale.

Provini “Umidi” (Condizionati)

I risultati dell'analisi dinamico meccanica sui provini di PA 6 condizionati in acqua sono riassunti in Tabella 4.30.

Tabella 4.30: Risultati dell'Analisi Dinamico Meccanica di PA Condizionati

<u>Campione</u>	<u>T_g da Loss Modulus [°C]</u>	<u>Picco T_g tanδ [°C]</u>	<u>Storage Moduli 35°C [MPa]</u>	<u>T_β da Loss Modulus [°C]</u>	<u>Picco T_β tanδ [°C]</u>
PA 0	3,44 ± 0,02	10,67 ± 0,05	2185 ± 22	-74,64 ± 0,37	-70,78 ± 0,35
PA 2	4,40 ± 0,02	11,52 ± 0,06	2291 ± 23	-71,23 ± 0,36	-68,65 ± 0,34
PA 6	5,02 ± 0,03	12,87 ± 0,06	2314 ± 23	-69,81 ± 0,35	-66,37 ± 0,33

Di seguito vengono riportati i grafici riassuntivi che in funzione della temperatura confrontano gli andamenti del Loss Modulus (Grafico 4.40) e dello Storage Modulus (Grafico 4.41) per le varie tipologie di campione contenenti umidità residua (U. R.) diversa.

Grafico 4.40: T_g e T_β in funzione della diversa umidità residua (U. R.) dei campioni ottenuta dalle curve del Loss Modulus da DMA di PA Condizionati

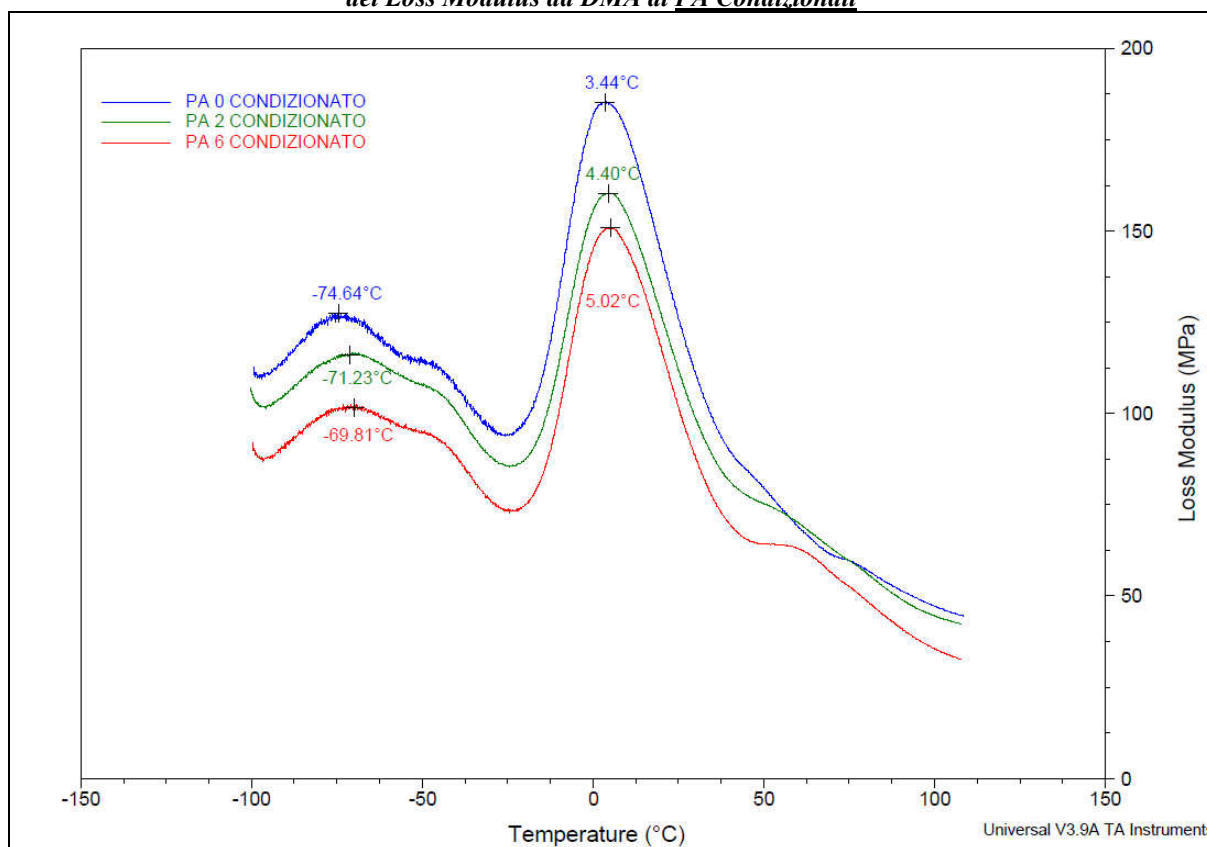
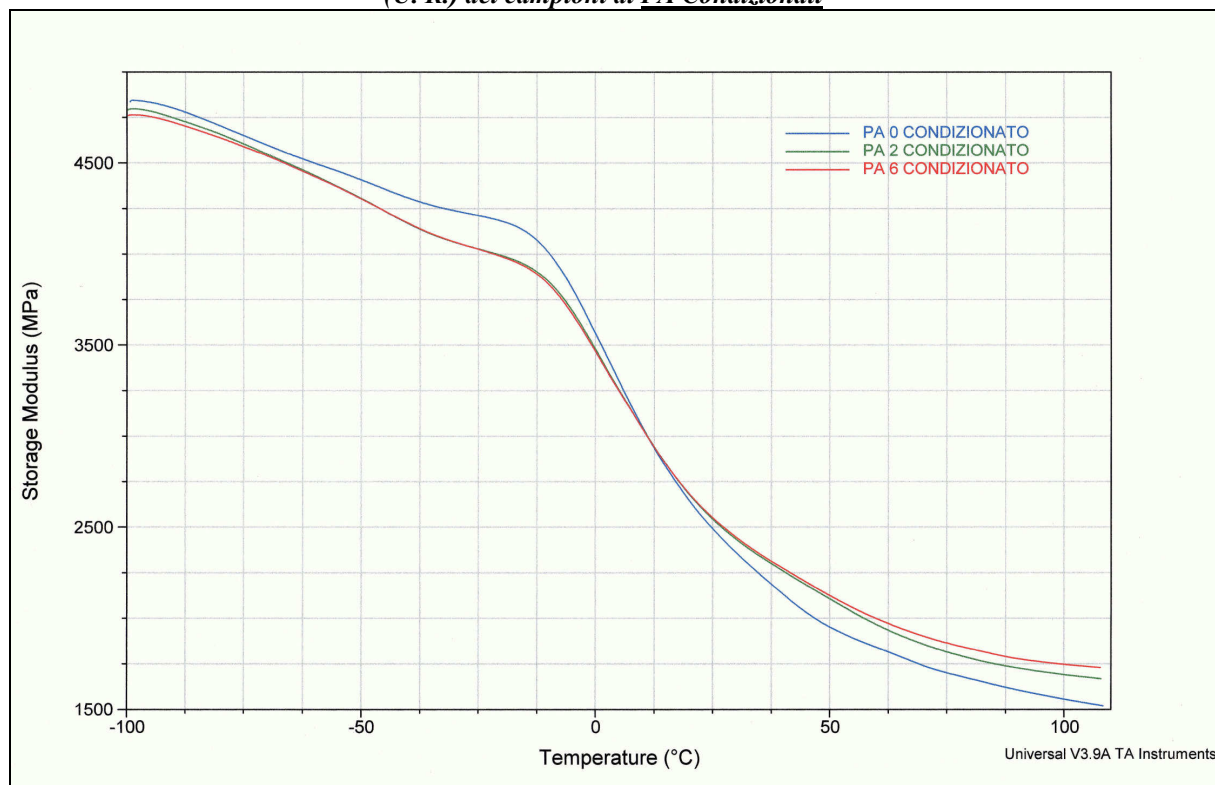


Grafico 4.41: Particolare delle curve dello Storage Modulus in funzione della diversa umidità residua (U. R.) dei campioni di PA Condizionati



Si osserva che, al diminuire del contenuto di umidità residua dei campioni testati (da PA 0 con U. R. = 17287 ppm a PA 6 con U. R. = 13420 ppm), si ha un aumento della temperatura di transizione vetrosa T_g (valore in corrispondenza del picco del Loss Modulus) del 45,9%, un aumento del valore dei picchi del $\tan\delta$ del 20,6% ed, infine, un aumento dello Storage Modulus a 35°C del 6,0%. Inoltre, anche il valore del picco relativo alla transizione di fase β aumenta al diminuire del contenuto d'acqua residua (considerando i valori del picco del loss modulus da PA 0 a PA 6 aumenta del 6,9%). Si è verificato, quindi, che le molecole d'acqua diffondono all'interno della struttura polimerica legandosi alle catene molecolari causando la riduzione dei legami intermolecolari e aumentando la mobilità delle molecole, fungendo da plastificante. In questo modo la T_g del polimero si abbassa, rendendo il polimero più flessibile e causando una diminuzione dello Storage Modulus.

È interessante notare che è possibile verificare un innalzamento della curva dello Storage Modulus nel Grafico 4.41 per valori di temperatura al di sotto di 0°C, mentre si registra un netto calo di questo parametro al di sopra di 0°C. Soluzione di questa evidenza sperimentale risulta essere la presenza di acqua, che in quantità crescenti all'interno della matrice poliammidica, sotto gli 0°C tende a cristallizzare e a conferire maggiore rigidità al materiale.

È da notare, inoltre, che il picco della transizione β (ed anche il picco della T_g in maniera meno evidente) appare più allargato rispetto ai picchi della transizione β ottenuti con i provini Dry as Molded. Soluzione di questa evidenza sperimentale è che durante il condizionamento in acqua a 50°C , la parte esterna dei provini assorbe molta umidità, ma la diffusione dell'umidità all'interno del provino, che è regolata dalla seconda Legge di Fick, è molto lenta^[11]. Ne consegue che nel provino stampato e condizionato si formano zone a diversa concentrazione ed, in particolare, una zona esterna che ha un contenuto di acqua residua molto più elevato rispetto al cuore del provino. Durante la prova di DMA le due diverse zone si comportano in modo diverso: la parte con più alta concentrazione d'acqua provoca l'insorgere del picco principale a più bassa temperatura, mentre la parte con un più basso contenuto d'acqua è meno plastificata e provoca l'insorgere di un picco secondario a più alta temperatura e nel Grafico finale si osserva un allargamento del picco sia della fase β , in maniera più accentuata, sia nella fase α , in maniera più lieve.

4.6.2 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)

Tramite DSC si misura il flusso di calore relativo ad un campione di materiale polimerico forzato a seguire una rampa di riscaldamento programmata a velocità costante. La misura quantitativa del calore scambiato in funzione della temperatura consentono di valutare parametri caratteristici dei materiali polimerici quali la transizione vetrosa, la fusione, la cristallizzazione, e la ricristallizzazione. Il tracciato ottenuto, o termogramma, riporta in ascissa la temperatura e in ordinata il flusso termico. A seconda del tipo di transizione si otterranno dei semplici flessi della linea di base (transizione vetrosa) o dei picchi di area positiva o negativa a seconda del flusso di calore (esotermico o endotermico). Per ogni campione si è effettuata 1 misurazione ed i risultati ottenuti considerano l'errore dello strumento corrispondente a $\pm 0,5\%$ rispetto al valore misurato, come specificato nel manuale dello strumento DSC Q200 di TA Instruments.

4.6.2.1 Calorimetria a Scansione Differenziale di Polimetilmetacrilato (PMMA)

Essendo il Polimetilmetacrilato un polimero termoplastico amorfo, abbiamo utilizzato l'analisi Calorimetrica a Scansione Differenziale (DSC) per misurare la temperatura di transizione vetrosa, recuperando il valore in corrispondenza dei flessi della linea di base. Si sono effettuate 3 prove direttamente sui granulati polimerici (Grafico 4.42). Ed inoltre si sono effettuate 3 prove misurando la T_g dei provini stampati ad iniezione, con un diverso contenuto di umidità residua (Grafico 4.43). Per le prove da granulo è stata effettuata una procedura comprendente tre cicli (heat/cool/heat) nel range di temperatura da -60°C a 130°C con una velocità di riscaldamento/raffreddamento di $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$. Per le prove da provini stampati è stata effettuata una procedura comprendente tre cicli (heat/cool/heat) nel range di temperatura da 20°C a 160°C con una velocità di riscaldamento/raffreddamento di $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$. In tutte le prove si sono testati 5-10 mg di materiale opportunamente sigillati in dei crogioli (pan) di alluminio. Si sono ottenuti i risultati in Tabella 4.31 che fanno riferimento al secondo ciclo di riscaldamento, dato che il primo ciclo è necessario al fine di eliminare la cosiddetta storia termica dei campioni (ovvero presenza di alterazioni della struttura dovute a fattori legati ai processi di trasformazione).

Tabella 4.31: Risultati della Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) di PMMA

<u>Campione</u>	<u>T_g granuli [$^\circ\text{C}$]</u>	<u>T_g provini stampati [$^\circ\text{C}$]</u>
PMMA 0	91,61 $\pm 0,46$	92,97 $\pm 0,46$
PMMA 2	95,42 $\pm 0,48$	94,59 $\pm 0,47$
PMMA 5	97,11 $\pm 0,49$	96,11 $\pm 0,48$

Grafico 4.42: Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) in funzione della diversa umidità residua (U. R.) dei GRANULI di PMMA

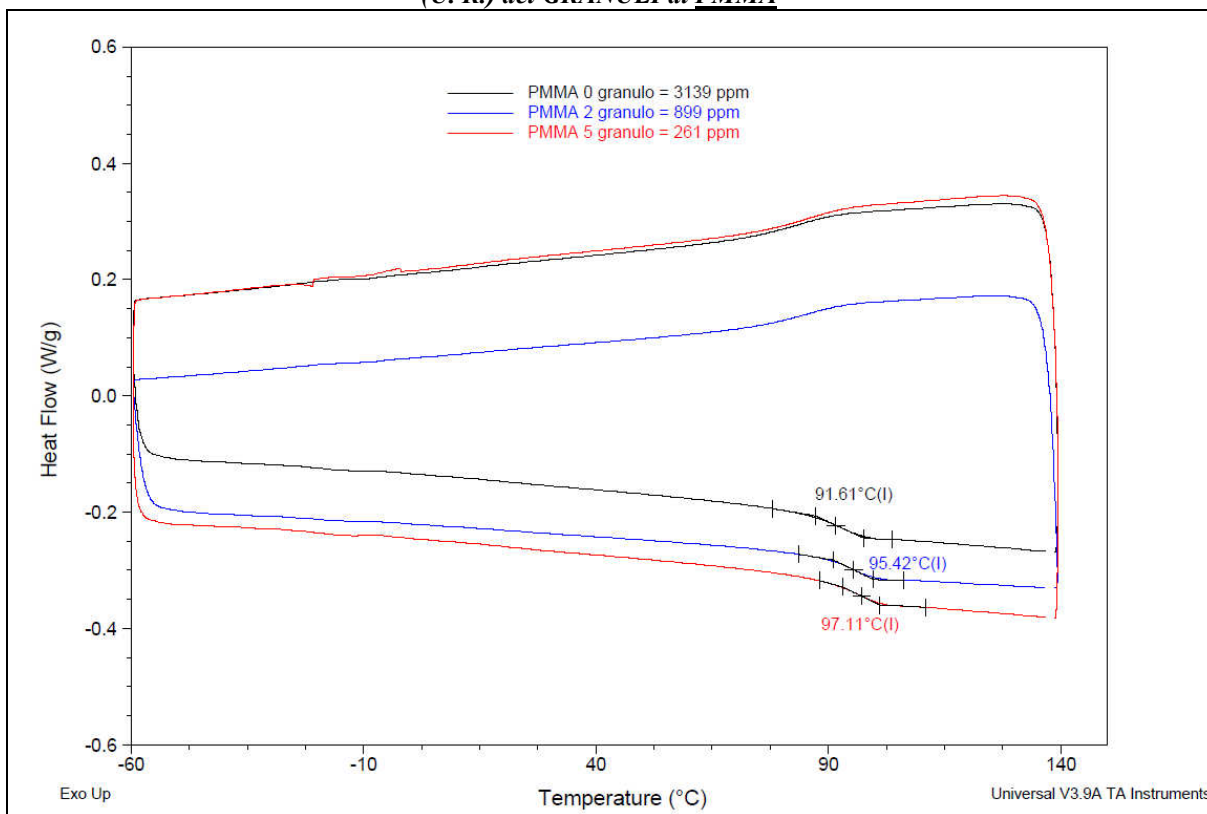
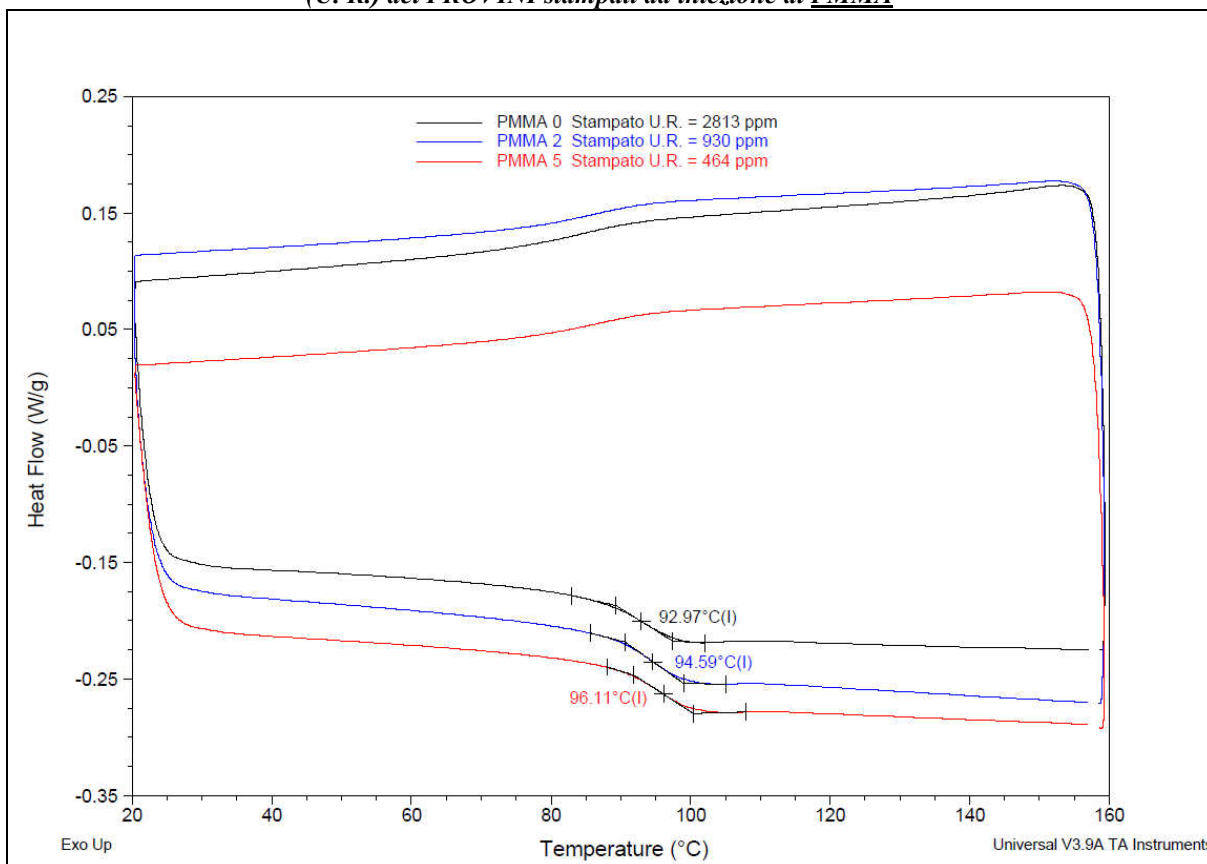


Grafico 4.43: Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) in funzione della diversa umidità residua (U. R.) dei PROVINI stampati ad iniezione di PMMA



Si osserva che, al diminuire del contenuto di umidità residua dei campioni testati, da PA 0 in granulo con U. R. = 3139 ppm a PA 5 in granulo con U. R. = 261 ppm, si ha un aumento della temperatura di transizione vetrosa T_g del 6,0% , mentre nei campioni stampati a iniezione da PA 0 con U. R. = 2813 ppm a PA 5 con U. R. = 464 ppm, si ha un aumento della temperatura di transizione vetrosa T_g del 3,4%. Si è verificato, anche con questa prova, che le molecole d'acqua diffondono all'interno della struttura polimerica legandosi alle catene molecolari causando la riduzione dei legami intermolecolari e aumentando la mobilità delle molecole, fungendo da plastificante. In questo modo la T_g del polimero si abbassa, rendendo il polimero più flessibile.

4.6.2.2 Calorimetria a Scansione Differenziale di PA 6 caricata 30% Fibre Vetro

Il PA 6, come già precisato, è un polimero termoplastico semicristallino. Presenta, quindi, una temperatura di rammollimento o temperatura di transizione vetrosa (T_g), che è dovuta al moto dei segmenti di catena della fase amorfa, ed una temperatura di fusione (T_m) caratteristica della fase cristallina. Nel lavoro di tesi attraverso Calorimetria a Scansione Differenziale si sono misurati parametri come la temperatura di fusione (T_m) e quella di cristallizzazione (T_c), nonché la percentuale di struttura cristallina presente nel materiale. Per tutti i campioni è stata effettuata una procedura comprendente tre cicli (heat/cool/heat) nel range di temperatura da 30°C a 250°C con una velocità di riscaldamento/raffreddamento di 10°C/minuto. In tutte le prove si sono testati 5-10 mg di materiale opportunamente sigillati in dei crogioli (pan) di alluminio. I risultati ottenuti sono in Tabella 4.32 (Granuli), 4.33 (Dry as Molded) e 4.34 (Condizionati) e fanno riferimento al ciclo di raffreddamento e al secondo ciclo di riscaldamento, dato che il primo ciclo è necessario al fine di eliminare la cosiddetta storia termica dei campioni (ovvero presenza di alterazioni della struttura cristallina dovute a fattori legati ai processi di trasformazione). Per calcolare la percentuale di cristallinità presente è stato introdotto come calore standard ipotetico per il PA 6 totalmente cristallino il valore 230 J/g^[38]. Tale valore viene utilizzato per calcolare la percentuale di cristallinità, utilizzando il flusso termico (J/g) che lo strumento calcola interpolando linearmente il picco esotermico (in cristallizzazione) o endotermico (in fusione) e normalizzandolo secondo la massa del campione in prova, secondo la formula:

$$\%_{cristallinit\grave{a}} = \frac{\text{Flusso Termico Picco}}{230} \cdot 100$$

Flusso Termico Picco : Flusso termico (J/g) che viene calcolato dallo strumento interpolando linearmente il picco esotermico (in cristallizzazione) o endotermico (in fusione) e normalizzandolo secondo la massa del campione in prova.

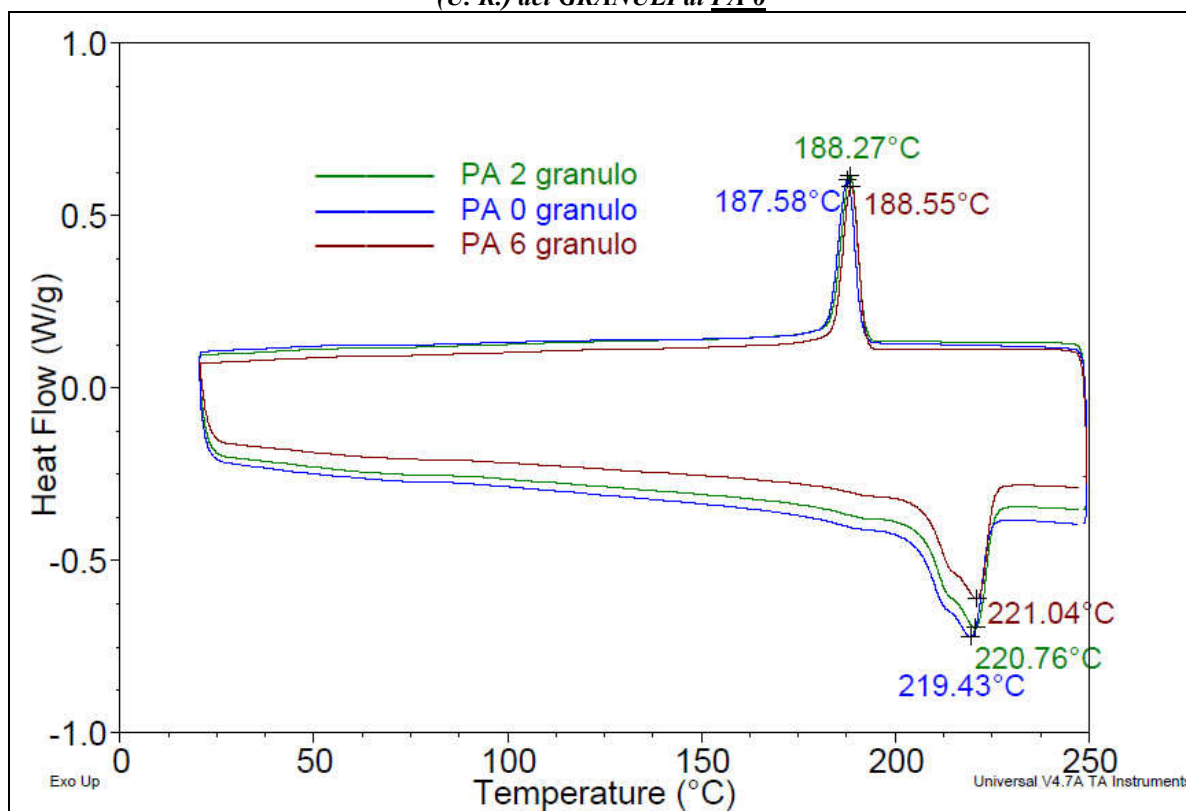
I risultati così ottenuti sono stati inoltre corretti tenendo conto della presenza delle fibre di vetro (30%) e dell'umidità residua.

In Tabella 4.32 e nel Grafico 4.44 sono riassunti i risultati ottenuti dalle prove effettuate sui granuli di PA 6 con un diverso contenuto di umidità residua, i risultati ottenuti considerano l'errore dello strumento corrispondente a $\pm 0,5\%$ rispetto al valore misurato, come specificato nel manuale dello strumento DSC Q200 di TA Instruments.

Tabella 4.32: Risultati dell'analisi DSC di PA in GRANULO

<i>Campione</i>	<i>Umidità Residua [ppm]</i>	<i>T_m [°C]</i>	<i>T_c [°C]</i>	<i>% Crist. in Fusione [%]</i>	<i>% Crist. in Raffreddamento [%]</i>
PA 0	9437 \pm 301	219,43 \pm 1,10	187,58 \pm 0,94	18,8	20,1
PA 2	1658 \pm 101	220,76 \pm 1,10	188,27 \pm 0,94	19,6	20,0
PA 6	431 \pm 20	221,04 \pm 1,11	188,55 \pm 0,94	19,2	20,7

Grafico 4.44: Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) in funzione della diversa umidità residua (U. R.) dei GRANULI di PA 6



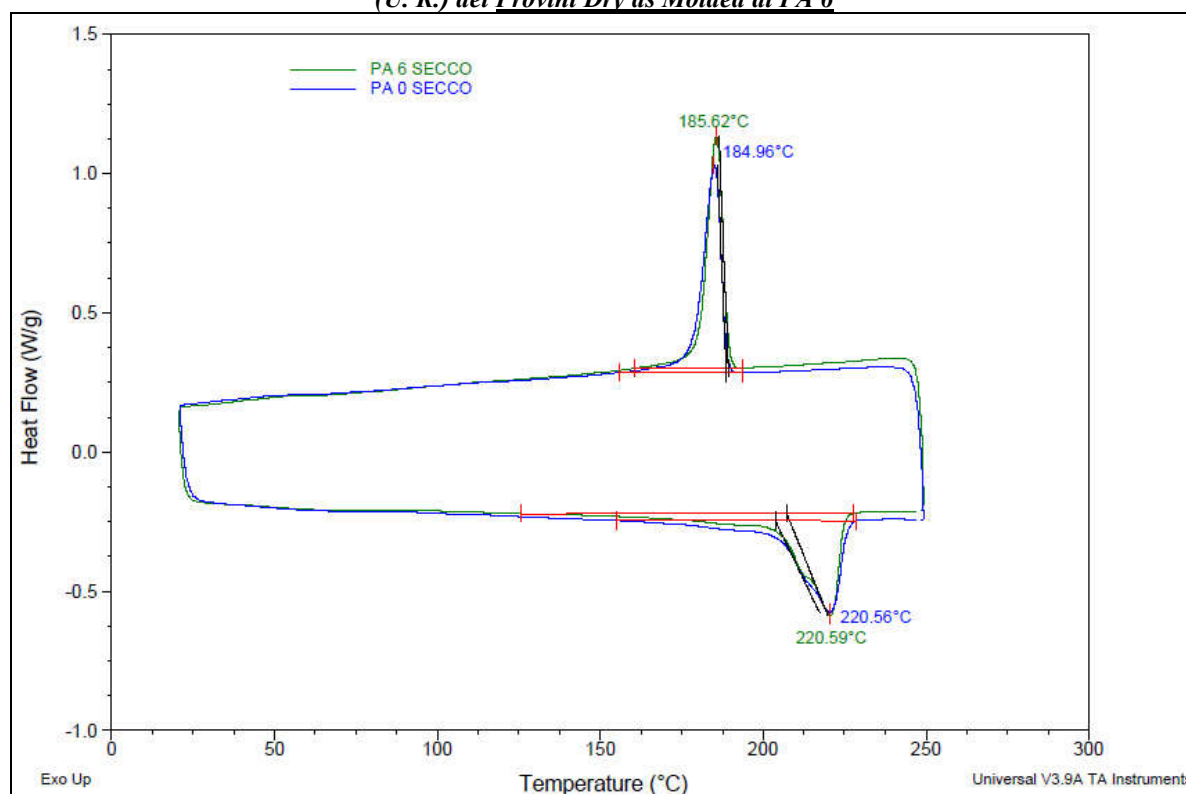
Al diminuire del contenuto d'acqua residua si osserva un lieve aumento della temperatura di fusione (T_m), mentre nella temperatura di cristallizzazione (T_c) e nelle percentuali di cristallizzazione non si osservano cambiamenti significativi.

In Tabella 4.33 e nel Grafico 4.45 sono riassunti i risultati ottenuti dalle prove effettuate sui provini stampati a iniezione di PA 6 dry as molded con un diverso contenuto di umidità residua, i risultati ottenuti considerano l'errore dello strumento corrispondente a $\pm 0,5\%$ rispetto al valore misurato, come specificato nel manuale dello strumento DSC Q200 di TA Instruments.

Tabella 4.33: Risultati dell'analisi DSC di PA in Provini Dry as Molded

<u>Campione</u>	<u>Umidità Residua [ppm]</u>	<u>T_m [°C]</u>	<u>T_c [°C]</u>	<u>% Crist. in Fusione [%]</u>	<u>% Crist. in Raffreddamento [%]</u>
PA 0	6787 \pm 326	220,56 \pm 1,10	184,69 \pm 0,92	20,1	19,4
PA 6	693 \pm 45	220,59 \pm 1,10	185,62 \pm 0,93	22,4	19,3

Grafico 4.45: Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) in funzione della diversa umidità residua (U. R.) dei Provini Dry as Molded di PA 6

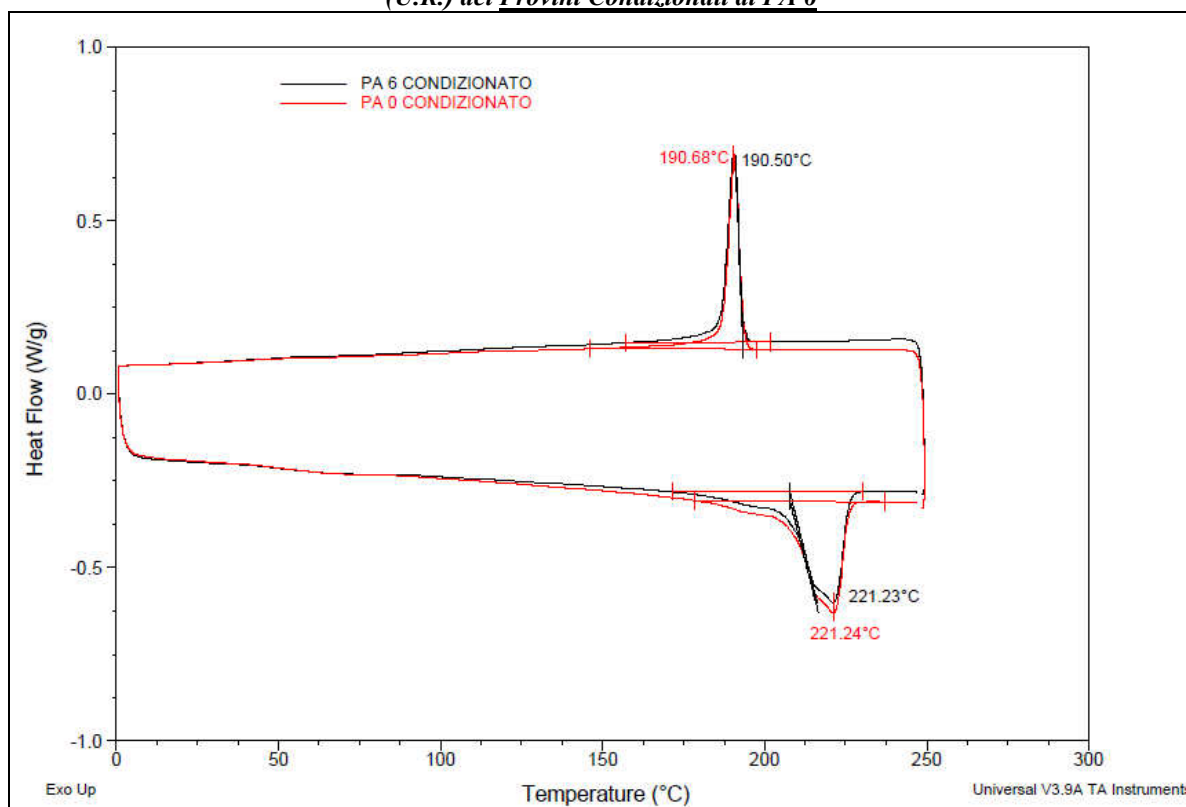


In Tabella 4.34 e nel Grafico 4.46 sono riassunti i risultati ottenuti dalle prove effettuate sui provini stampati a iniezione di PA 6 condizionati con un diverso contenuto di umidità residua, i risultati ottenuti considerano l'errore dello strumento corrispondente a $\pm 0,5\%$ rispetto al valore misurato, come specificato nel manuale dello strumento DSC Q200 di TA Instruments.

Tabella 4.34: Risultati dell'analisi DSC di PA in Provini Condizionati

<u>Campione</u>	<u>Umidità Residua [ppm]</u>	<u>T_m [°C]</u>	<u>T_c [°C]</u>	<u>% Crist. in Fusione [%]</u>	<u>% Crist. in Raffreddamento [%]</u>
PA 0	17827 \pm 377	221,24 \pm 1,11	190,68 \pm 0,95	19,3	19,1
PA 6	13420 \pm 203	221,23 \pm 1,11	190,50 \pm 0,95	18,9	19,8

Grafico 4.46: Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) in funzione della diversa umidità residua (U.R.) dei Provini Condizionati di PA 6



Dai risultati ottenuti dalle prove DSC si può affermare che l'umidità residua non influisce direttamente sulla variazione della temperatura di fusione (T_m) e sulle percentuali di cristallinità. Con temperatura di fusione, infatti, si intende la fusione dei cristalliti, cioè la trasformazione in una fase liquida (più o meno viscosa) delle zone del polimero che nella cristallizzazione avevano assunto una disposizione ordinata (lamelle cristalline, sferuliti)^[39]. Le molecole d'acqua, invece sono presenti nella parte amorfa del polimero, ed infatti, come

verificato dalle analisi DMA, influenzano la temperatura di transizione vetrosa T_g tipica della fase amorfa^[40].

Si può osservare, tuttavia, che all'aumentare del contenuto d'acqua nei campioni la temperatura di cristallizzazione si alza. Il fuso polimerico, quindi, all'aumentare del contenuto d'acqua residua, cristallizza prima e questa evidenza sperimentale può essere spiegata, ipotizzando che un contenuto d'acqua maggiore fluidifica il fuso polimerico, e le catene molecolari essendo più mobili possono iniziare a cristallizzare ad una temperatura inferiore^[38].

SECONDA PARTE: Curve di deumidificazione per confrontare la tramoggia tradizionale TC rispetto all'innovativa tramoggia OTX

Nella seconda parte della tesi si sono effettuate prove di deumidificazione di polimetilmetacrilato non caricato e poliammide 6 (Nylon 6) caricata 30% con fibre di vetro, confrontando la nuova tipologia dei deumidificatori prodotti dall'azienda Moretto Plastics Automation S.p.A. rispetto ai sistemi tradizionali.

Si sono effettuate prove di deumidificazione utilizzando lo stesso deumidificatore, generatore di aria calda e secca, X Dryer 21, di cui abbiamo già descritto lo schema di funzionamento nel capitolo 3. Utilizzando gli stessi parametri di prova, al deumidificatore è stata collegata dapprima la tramoggia standard TC 100 ed in seguito la tramoggia dall'innovativa geometria interna OTX 100, descritte nel capitolo 2. Entrambe le tramogge hanno un volume pari a 100 litri. I materiali sono stati deumidificati con deumidificazione statica (o batch), un processo discontinuo e non automatico, nel quale la tramoggia viene riempita dall'alto di granulo, che viene prelevato dal fondo, avendo cura di scartare i granuli stazionati nella parte inferiore, al di sotto dell'ingresso del flusso d'aria e dove la temperatura è inferiore.

Si sono effettuate diverse prove di deumidificazione sia per il PA che per il PMMA variando la temperatura dell'aria di processo in modo da confrontare il diverso comportamento dei 2 materiali nelle 2 tramogge. I prelievi si sono effettuati fino ad arrivare a 8 ore di trattamento, monitorando l'umidità contenuta nei materiali con il misuratore di umidità Aquatrac, secondo norma UNI EN ISO 15512, metodo C (manometrico)^[29]. Per tutti i prelievi, sia per PA 6 che per PMMA, si sono effettuate 3 prove in Aquatrac e si è calcolata la media e la deviazione standard. I granuli prelevati, prima di qualunque prova, sono stati immediatamente sigillati ermeticamente in contenitori in vetro, in modo da non assorbire umidità dall'ambiente circostante.

4.7 Prove di deumidificazione di PMMA

Per prima cosa si sono effettuate 2 prove di deumidificazione sia in TC 100 che in OTX 100 (in entrambe volume pari a 100 litri) a 80°C per verificare l'omogeneità del processo di deumidificazione ed il diverso comportamento delle tramogge. Si sono deumidificati in ogni prova 50 Kg di materiale con portata d'aria di 70 m³/h e aria con dew point di -60°C (le tramogge sono state collegate all'X Dryer 21).

Si è partiti a deumidificare direttamente granuli dopo l'apertura del sacco in cui erano imballati, che presentavano un'umidità residua media di 3075 ± 97 ppm (0,3075% H₂O), maggiore del valore dell'umidità assorbita a 23°C in aria ambiente con umidità relativa del 50% del PMMA (capitolo 4.1.3). I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 4.35 e 4.36 per OTX e 4.37 e 4.38 per TC.

Tabella 4.35: Risultati della 1° prova di deumidificazione del PMMA in OTX 100

<u>Campione</u>	<u>Tempo Trattamento</u> [h]	<u>Umidità residua granuli</u> [ppm]
PMMA 0	0,0	3139 ± 113
PMMA 1	1,0	1732 ± 115
PMMA 2	2,0	899 ± 70
PMMA 3	3,0	701 ± 61
PMMA 4	4,0	578 ± 32
PMMA 5	6,0	358 ± 16
PMMA 6	8,0	261 ± 15

Tabella 4.36: Risultati della 2° prova di deumidificazione del PMMA in OTX 100

<u>Campione</u>	<u>Tempo Trattamento</u> [h]	<u>Umidità residua granuli</u> [ppm]
PMMA 0	0,0	2972 ± 101
PMMA 1	1,0	1587 ± 66
PMMA 2	2,0	869 ± 57
PMMA 3	3,0	660 ± 34
PMMA 4	4,0	551 ± 35
PMMA 5	6,0	345 ± 19
PMMA 6	8,0	254 ± 20

Tabella 4.37: Risultati della 1° prova di deumidificazione del PMMA in TC 100

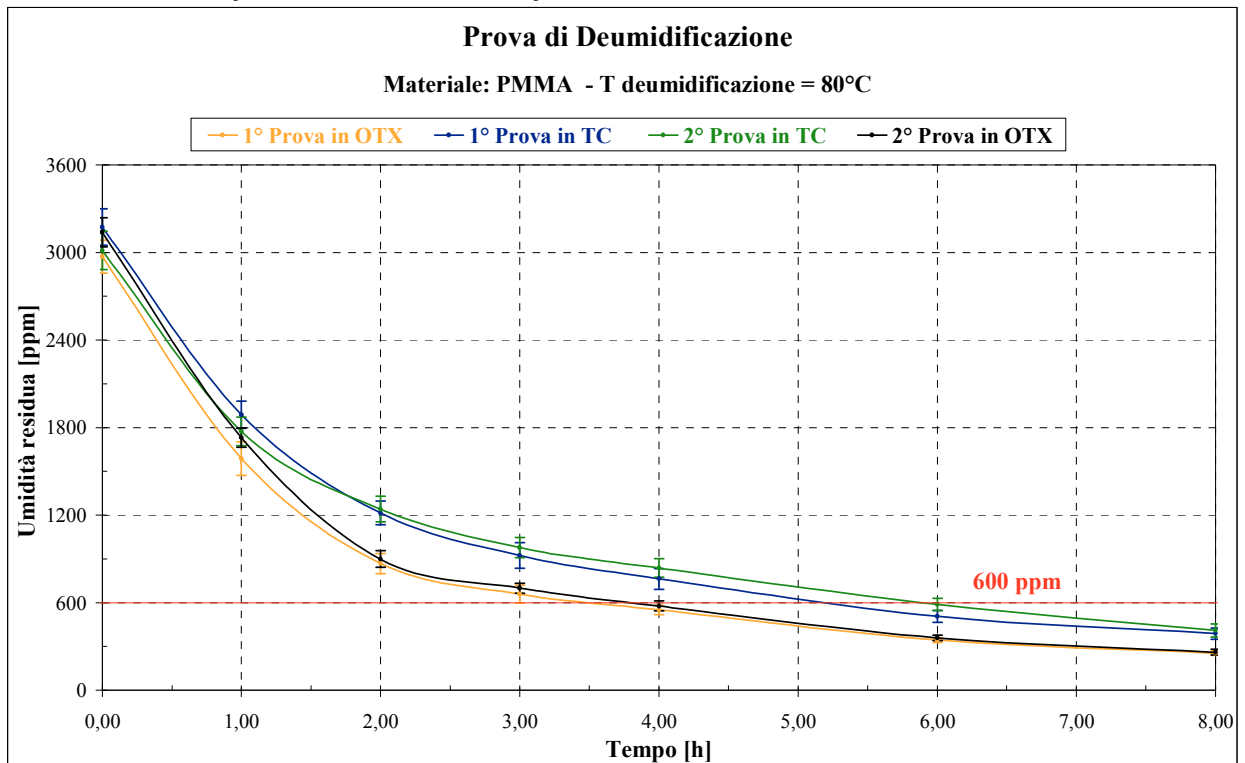
<i>Campione</i>	<i>Tempo Trattamento [h]</i>	<i>Umidità residua granuli [ppm]</i>
PMMA 0	0,0	3174 ± 131
PMMA 1	1,0	1887 ± 97
PMMA 2	2,0	1216 ± 88
PMMA 3	3,0	924 ± 70
PMMA 4	4,0	764 ± 65
PMMA 5	6,0	506 ± 43
PMMA 6	8,0	389 ± 44

Tabella 4.38: Risultati della 2° prova di deumidificazione del PMMA in TC 100

<i>Campione</i>	<i>Tempo Trattamento [h]</i>	<i>Umidità residua granuli [ppm]</i>
PMMA 0	0,0	3013 ± 126
PMMA 1	1,0	1774 ± 94
PMMA 2	2,0	1241 ± 81
PMMA 3	3,0	977 ± 87
PMMA 4	4,0	838 ± 72
PMMA 5	6,0	589 ± 40
PMMA 6	8,0	411 ± 39

I risultati ottenuti sono stati diagrammati nel Grafico 4.47.

Grafico 4.47: Curve di deumidificazione in TC 100 e OTX 100 di PMMA



Si osserva (Grafico 4.47) che con la tramoggia OTX si raggiunge il valore limite d'impiego, ovvero il valore minimo di umidità residua per avere uno stampaggio a iniezione qualitativamente ottimale, di 600 ppm (0,0600% H₂O) in 3,5 ore in media, mentre utilizzando la tramoggia TC occorre un tempo medio di 5,5 ore. Si risparmiano quindi 2 ore di trattamento raggiungendo la stessa performance finale. Inoltre si osserva che i valori della deviazione standard nella tramoggia OTX sono inferiori in media del 31% rispetto agli errori ottenuti utilizzando la tramoggia TC, e questo indica che nella tramoggia dall'innovativa geometria interna il processo di essiccazione è più efficiente e controllato ed il numero dei granuli che hanno la stessa qualità a livello di umidità finale è maggiore.

In seguito si sono effettuate 2 prove di deumidificazione utilizzando la tramoggia TC 100 e variando solo la temperatura dell'aria, rispettivamente a 70°C e 90°C. Si sono deumidificati in ogni prova 50 Kg di materiale con portata d'aria di 70 m³/h e aria con dew point di -60°C. Si è partiti a deumidificare direttamente granuli dopo apertura del sacco in cui erano imballati, che presentavano un'umidità residua media di 3137 ± 51 ppm (0,3137% H₂O), maggiore del valore dell'umidità assorbita a 23°C in aria ambiente con umidità relativa del 50% del PMMA (capitolo 4.1.3). I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 4.39 e 4.40.

Tabella 4.39: Risultati della prova di deumidificazione del PMMA in TC 100 a 70°C

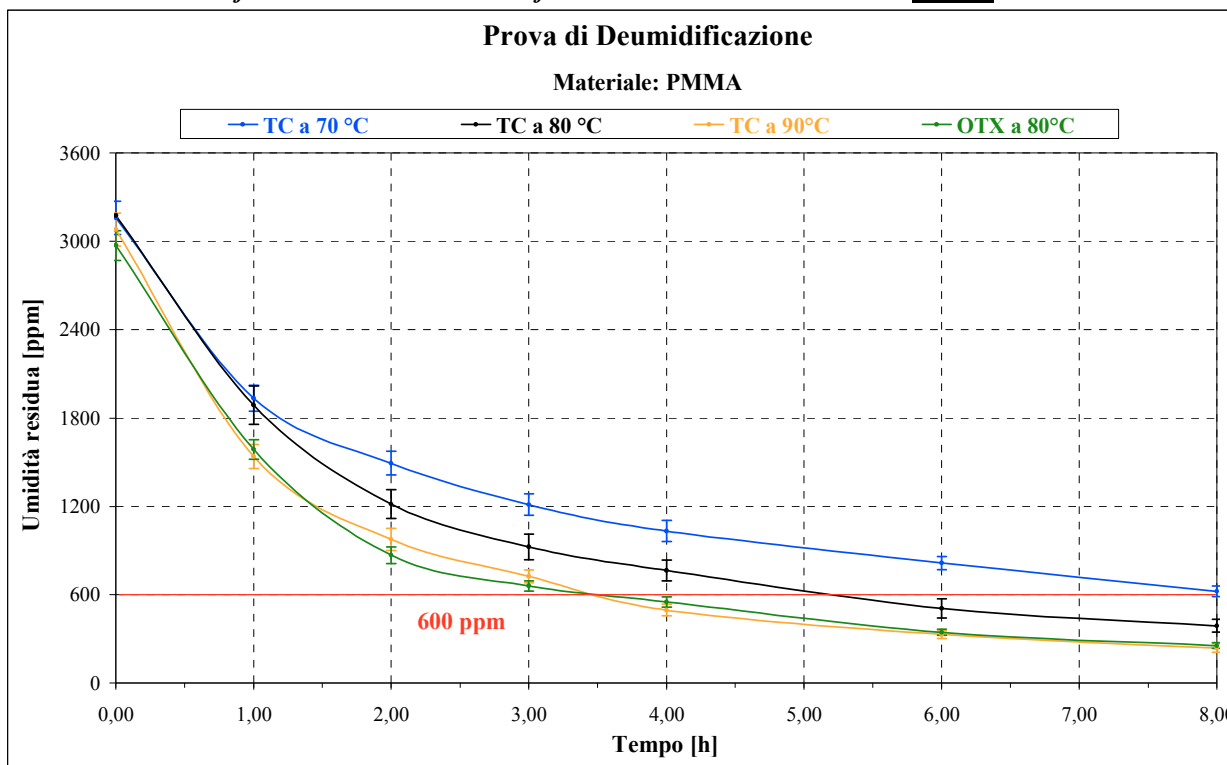
<i>Campione</i>	<i>Tempo Trattamento [h]</i>	<i>Umidità residua granuli [ppm]</i>
PMMA 0	0,0	3158 ± 113
PMMA 1	1,0	1933 ± 89
PMMA 2	2,0	1493 ± 80
PMMA 3	3,0	1212 ± 74
PMMA 4	4,0	1033 ± 71
PMMA 5	6,0	815 ± 46
PMMA 6	8,0	624 ± 35

Tabella 4.40: Risultati della prova di deumidificazione del PMMA in TC 100 a 90°C

<i>Campione</i>	<i>Tempo Trattamento [h]</i>	<i>Umidità residua granuli [ppm]</i>
PMMA 0	0,0	3079 ± 112
PMMA 1	1,0	1539 ± 81
PMMA 2	2,0	975 ± 76
PMMA 3	3,0	724 ± 44
PMMA 4	4,0	496 ± 38
PMMA 5	6,0	329 ± 27
PMMA 6	8,0	238 ± 29

Si è scelto di inserire nel Grafico 4.48 le curve di deumidificazione in TC 100 a 70°C, 80°C (1° Prova in TC) e 90°C e la curva di deumidificazione in OTX 100 a 80°C (2° Prova in OTX).

Grafico 4.48: Curve di deumidificazione in TC 100 e OTX 100 di PMMA



Si osserva come la temperatura dell'aria influenzi il processo di deumidificazione ed in particolare, come già descritto nel capitolo 2, all'aumentare della temperatura dell'aria di processo diminuiscono i tempi per raggiungere il valore limite d'impiego (in TC 100 a 70°C occorrono 8 ore, a 80°C circa 5,5 ore e a 90°C 3,5 ore per raggiungere 600 ppm). Inoltre si osserva che le performance della tramoggia TC 100 a 90°C e della tramoggia OTX 100 a 80°C sono comparabili e in entrambe occorre un tempo di 3,5 ore per raggiungere il valore limite di 600 ppm.

In conclusione, dalle varie prove di deumidificazione del PMMA, si è verificato che, utilizzando l'innovativo sistema di deumidificazione OTX prodotto dall'azienda che presenta una geometria interna della tramoggia innovativa, si ottengono performance migliorate, maggiore qualità del prodotto finito, un'umidità residua del granulo più uniforme in un tempo più contenuto e, di conseguenza, notevoli riduzioni dei costi di trattamento del materiale polimerico.

4.8 Prove di Deumidificazione di PA 6

Si è partiti effettuando 2 prove di deumidificazione sia in TC 100 che in OTX 100 (in entrambe volume pari a 100 litri) a 80°C per verificare l'omogeneità del processo di deumidificazione ed il diverso comportamento delle tramogge. Si sono deumidificati in ogni prova 50 Kg di materiale con portata d'aria di 70 m³/h e aria con dew point di -60°C (le tramogge sono state collegate all'X Dryer 21). Dopo l'apertura dell'imballo si è partiti a deumidificare direttamente i granuli in esso contenuti, senza stocarli in aria ambiente, che presentavano un'umidità residua media di partenza di 1615 ± 83 ppm (0,1615% H₂O). I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 4.41 e 4.42 per OTX e 4.43 e 4.44 per TC e nel Grafico 4.49.

Tabella 4.41: Risultati della 1° prova di deumidificazione del PA 6 in OTX 100

<u>Campione</u>	<u>Tempo Trattamento</u> [h]	<u>Umidità residua granuli</u> [ppm]
PA 0	0,0	1658 ± 101
PA 1	1,0	1073 ± 83
PA 2	2,0	892 ± 48
PA 3	3,0	794 ± 47
PA 4	4,0	687 ± 36
PA 5	6,0	523 ± 24
PA 6	8,0	431 ± 20

Tabella 4.42: Risultati della 2° prova di deumidificazione del PA 6 in OTX 100

<u>Campione</u>	<u>Tempo Trattamento</u> [h]	<u>Umidità residua granuli</u> [ppm]
PA 0	0,0	1585 ± 93
PA 1	1,0	1003 ± 87
PA 2	2,0	855 ± 59
PA 3	3,0	759 ± 61
PA 4	4,0	671 ± 44
PA 5	6,0	515 ± 22
PA 6	8,0	433 ± 24

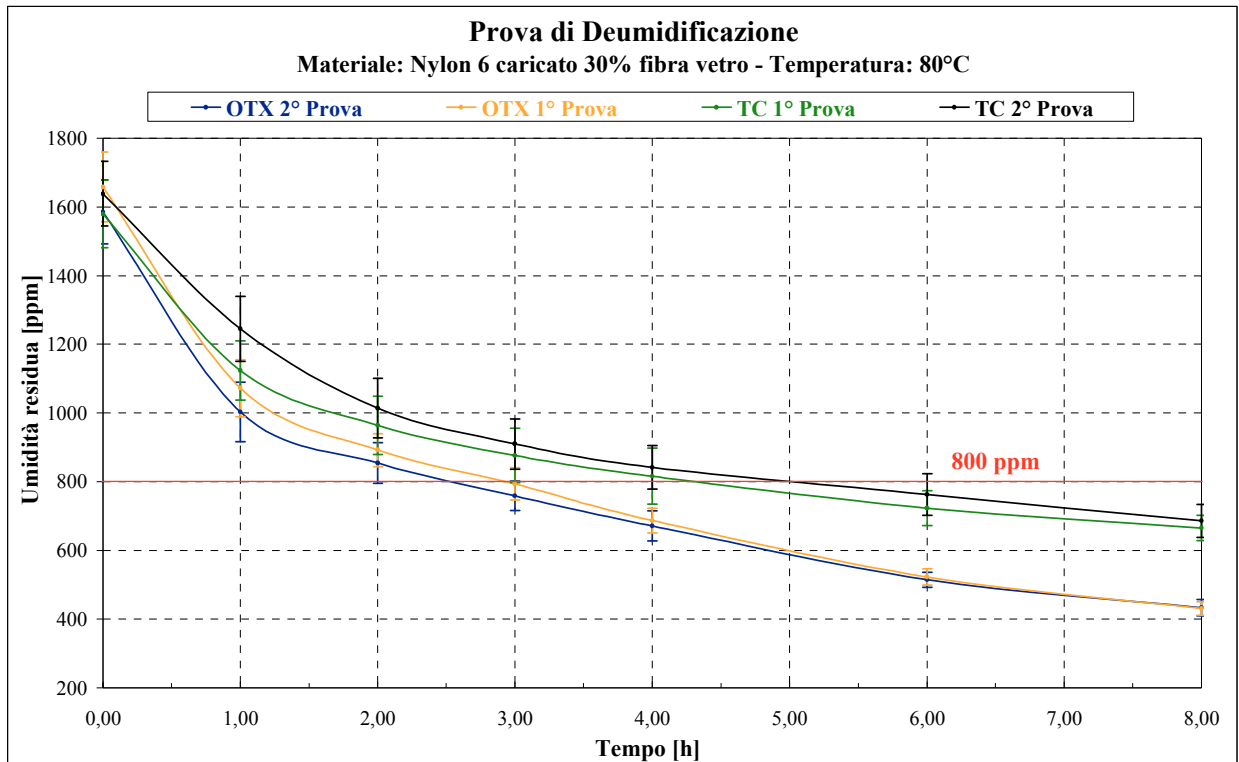
Tabella 4.43: Risultati della 1° prova di deumidificazione del PA 6 in TC 100

<i>Campione</i>	<i>Tempo Trattamento [h]</i>	<i>Umidità residua granuli [ppm]</i>
PA 0	0,0	1579 ± 98
PA 1	1,0	1124 ± 86
PA 2	2,0	964 ± 85
PA 3	3,0	876 ± 79
PA 4	4,0	816 ± 81
PA 5	6,0	723 ± 51
PA 6	8,0	665 ± 37

Tabella 4.44: Risultati della 2° prova di deumidificazione del PA 6 in TC 100

<i>Campione</i>	<i>Tempo Trattamento [h]</i>	<i>Umidità residua granuli [ppm]</i>
PA 0	0,0	1638 ± 94
PA 1	1,0	1245 ± 95
PA 2	2,0	1014 ± 87
PA 3	3,0	910 ± 73
PA 4	4,0	842 ± 63
PA 5	6,0	763 ± 61
PA 6	8,0	686 ± 48

Grafico 4.49: Curve di deumidificazione in TC 100 e OTX 100 di PA 6



Si osserva che con la tramoggia OTX si raggiunge il valore limite d'impiego, ovvero il valore minimo di umidità residua per avere uno stampaggio a iniezione qualitativamente ottimale, di 800 ppm (0,0800% H₂O) in 3 ore in media, mentre utilizzando la tramoggia TC occorre un tempo medio di 5 ore. Si risparmiano quindi 2 ore di trattamento raggiungendo la stessa performance finale. Inoltre si osserva che i valori della deviazione standard nella tramoggia OTX sono inferiori in media del 36% rispetto agli errori con la TC, e questo indica che nella tramoggia dall'innovativa geometria interna il processo di essiccazione è più efficiente e controllato ed il numero dei granuli che hanno la stessa qualità a livello di umidità finale è maggiore.

Si sono effettuate, anche, 2 prove di deumidificazione utilizzando la tramoggia TC 100 e variando solo la temperatura dell'aria, rispettivamente a 70°C e 90°C. Si sono deumidificati in ogni prova 50 Kg di materiale con portata d'aria di 70 m³/h e aria con dew point di -60°C. Dopo l'apertura dell'imballo si è partiti a deumidificare direttamente i granuli in esso contenuti, senza stocarli in aria ambiente, che presentavano un'umidità residua media di partenza di 1716 ± 85 ppm (0,1716% H₂O). I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 4.45 (70°C) e 4.46 (90°C).

Tabella 4.45: Risultati della prova di deumidificazione del PA 6 in TC 100 a 70°C

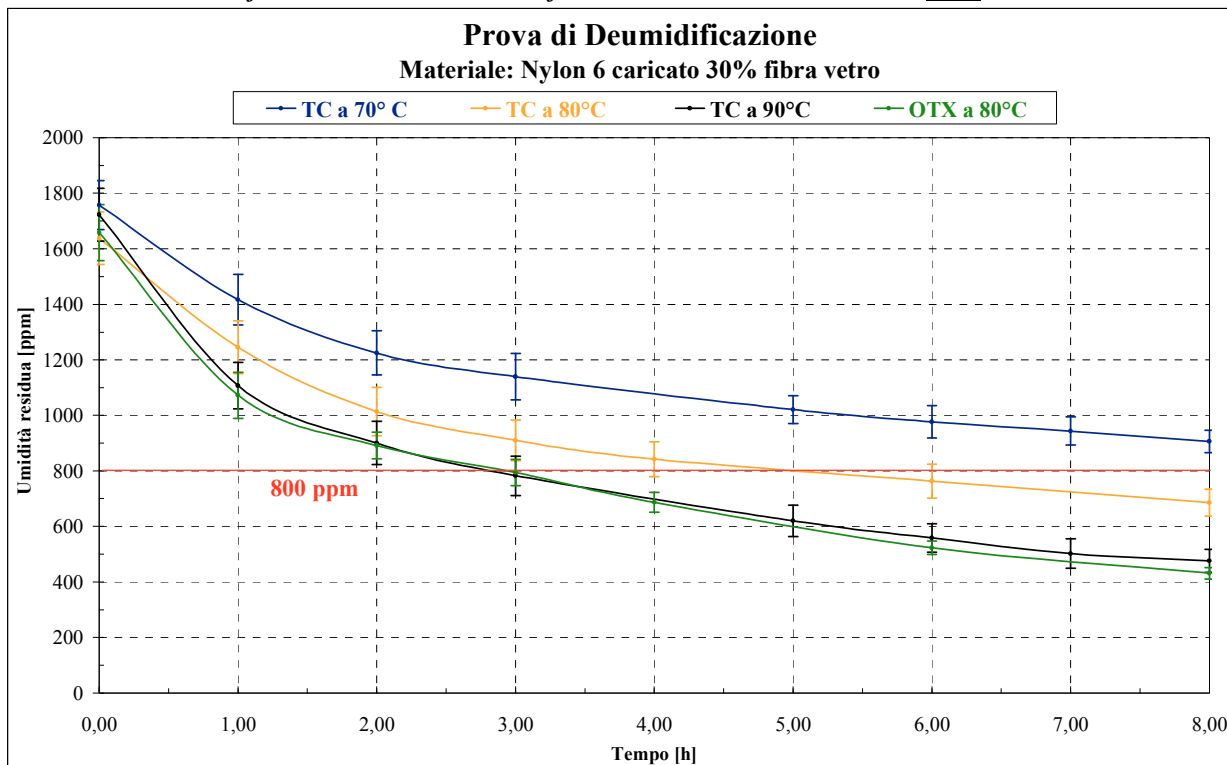
<u>Campione</u>	<u>Tempo Trattamento</u> [h]	<u>Umidità residua granuli</u> [ppm]
PA 0	0,0	1758 ± 88
PA 1	1,0	1417 ± 91
PA 2	2,0	1225 ± 80
PA 3	3,0	1140 ± 84
PA 4	5,0	1021 ± 50
PA 5	6,0	977 ± 58
PA 6	7,0	944 ± 51
PA 7	8,0	906 ± 40

Tabella 4.46: Risultati della prova di deumidificazione del PA 6 in TC 100 a 90°C

<u>Campione</u>	<u>Tempo Trattamento</u> [h]	<u>Umidità residua granuli</u> [ppm]
PA 0	0,0	1723 ± 94
PA 1	1,0	1107 ± 84
PA 2	2,0	901 ± 78
PA 3	3,0	783 ± 71
PA 4	5,0	621 ± 57
PA 5	6,0	558 ± 51
PA 6	7,0	502 ± 53
PA 7	8,0	476 ± 42

Si è scelto di inserire nel Grafico 4.50 le curve di deumidificazione in TC 100 a 70°C, 80°C (2° Prova in TC) e 90°C e la curva di deumidificazione in OTX 100 a 80°C (1° Prova in OTX).

Grafico 4.50: Curve di deumidificazione in TC 100 e OTX 100 di PA 6



Si osserva l'influenza della temperatura dell'aria nel processo di deumidificazione ed in particolare, come già descritto nel capitolo 2, all'aumentare della temperatura dell'aria di processo diminuiscono i tempi per raggiungere il valore limite d'impiego (in TC 100 si raggiunge il valore limite di 800 ppm a 80°C in 5 ore e a 90°C in 3 ore, mentre a 70°C in 8 ore si arriva a 906 ppm). Inoltre si osserva che le performance della tramoggia TC 100 a 90°C e della tramoggia OTX 100 a 80°C sono comparabili e in entrambe occorre un tempo di 3 ore per raggiungere il valore limite di 800 ppm.

Una parte dei granuli di PA 6 si è stoccata in aria ambiente a 23°C e umidità relativa del 50% per 15 giorni, raggiungendo un'umidità residua media di 9475 ± 241 ppm (0,9475% H₂O) e si è ripetuta la prova di deumidificazione utilizzando sia la tramoggia TC 100 che la tramoggia OTX 100. Si sono deumidificati in ogni prova 50 Kg di materiale con portata d'aria di 70 m³/h e aria con dew point di -60°C. I risultati ottenuti sono riassunti nelle Tabelle 4.47 e 4.48 e nel Grafico 4.51.

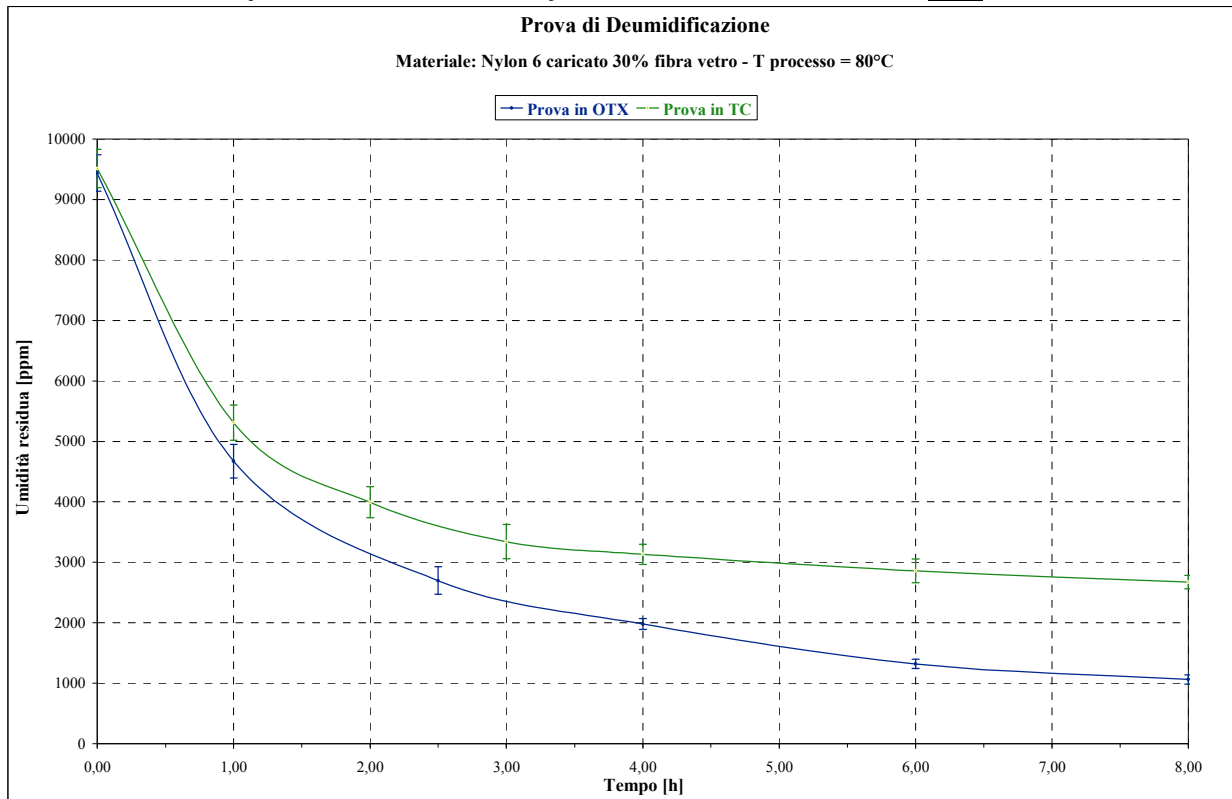
Tabella 4.47: Risultati della prova di deumidificazione del PA 6 in OTX 100 a 80°C

<u>Campione</u>	<u>Tempo Trattamento [h]</u>	<u>Umidità residua granuli [ppm]</u>
PA 0	0,0	9437 ± 301
PA 1	1,0	4673 ± 277
PA 2	2,5	2699 ± 228
PA 3	4,0	1980 ± 90
PA 4	6,0	1322 ± 76
PA 5	8,0	1063 ± 77

Tabella 4.48: Risultati della prova di deumidificazione del PA 6 in TC 100 a 80°C

<u>Campione</u>	<u>Tempo Trattamento [h]</u>	<u>Umidità residua granuli [ppm]</u>
PA 0	0,0	9513 ± 277
PA 1	1,0	5310 ± 241
PA 2	2,0	3995 ± 258
PA 3	3,0	3343 ± 187
PA 4	4,0	3132 ± 124
PA 5	6,0	2860 ± 102
PA 6	8,0	2674 ± 98

Grafico 4.51: Curve di deumidificazione in TC 100 e OTX 100 di PA 6



Anche in questa prova si osserva che utilizzando la tramoggia OTX si raggiungono valori d'umidità residua più bassi in minor tempo. Dopo 8 ore di trattamento, infatti, con la tramoggia TC 100 si arriva a un valore di 2674 ± 98 ppm, mentre, con la nuova tramoggia OTX 100 si ottiene un valore d'umidità residua di 1063 ± 77 , che è inferiore del 152%; pur non raggiungendo in entrambi i casi il valore limite d'impiego di 800 ppm, avendo i granuli in partenza un'umidità residua molto elevata. Inoltre si osserva che i valori della deviazione standard nella tramoggia OTX sono inferiori in media del 34% rispetto agli errori con la TC, e questo indica che nella tramoggia dall'innovativa geometria interna il processo di essiccazione è più efficiente e controllato ed il numero dei granuli che hanno la stessa qualità a livello di umidità finale è maggiore.

In conclusione, dalle varie prove di deumidificazione del PA 6, si è verificato che, utilizzando un nuovo sistema di deumidificazione che presenta una geometria interna della tramoggia innovativa, si ottengono performance migliorate, maggiore qualità del prodotto finito, un'umidità residua del granulo più uniforme in un tempo più contenuto e, di conseguenza, notevoli riduzioni dei costi di trattamento del materiale polimerico.

Capitolo 5

Conclusioni

Nella prima parte della tesi, si è scelto di studiare, e convalidare sperimentalmente, la variazione delle proprietà fisico-meccaniche in funzione della percentuale di umidità residua considerando due diversi materiali polimerici: poliammide caricata 30% con fibre vetro e polimetilmetacrilato non caricato. Per entrambi i materiali si sono stampati ad iniezione vari provini normati, partendo da granulati che contenevano una diversa percentuale d'acqua ed, in seguito, si è passati alla caratterizzazione fisico-meccanica, studiando le proprietà dei campioni stampati ad iniezione in funzione dell'umidità residua dei granuli di partenza. In particolare, si sono effettuate prove reologiche di melt flow index per osservare i cambiamenti nella viscosità del fuso, prove meccaniche in trazione e in flessione per verificare il peggioramento del modulo elastico e del carico a rottura ed analisi dinamico meccanica (DMA) e calorimetria a scansione differenziale (DSC) per constatare la diminuzione della temperatura di transizione vetrosa (T_g) all'aumentare dell'umidità residua del polimero.

Dalla caratterizzazione fisica si sono misurate la densità, il peso specifico apparente e l'assorbimento di umidità dei due materiali studiati, verificando che sia il PMMA sia il PA 6 sono polimeri igroscopici e che il PA 6 assorbe molta più umidità del PMMA a causa della polarità del gruppo ammidico che porta alla formazione di molti più legami a ponte d'idrogeno con le molecole d'acqua rispetto al PMMA, che forma legami a ponte d'idrogeno con le molecole d'acqua attraverso il gruppo carbonilico (l'assorbimento di umidità a saturazione a 23°C con umidità relativa del 100% per il PMMA è di $1,590 \pm 0,034$ % in peso, mentre per il PA 6 caricato con 30% fibre vetro è $5,827 \pm 0,066$ % in peso)^[1,5].

Dalla prova reologica di melt flow index si è osservato che, sia per PMMA sia per PA 6, al diminuire dell'umidità residua dei granuli di partenza, corrisponde un aumento della viscosità del fuso polimerico che provoca l'estrusione di una minore quantità di materiale (infatti, si sono ottenuti campioni estrusi sempre più corti) ed un valore di M.F.I. decrescente. Da PMMA 0 (3139 ppm) a PMMA 6 (261 ppm) si è osservata una diminuzione del M.F.I. del 19,3%. Da PA 0 (9437 ppm) a PA 7 (431 ppm) si è osservata una diminuzione del M.F.I. del 61,3%. L'aumento della viscosità del fuso al diminuire dell'umidità residua si è spiegata ricordando che le molecole d'acqua diffondono all'interno

della struttura polimerica aumentando la mobilità delle molecole, fungendo da fluidificante, ed abbassando, così, la viscosità del materiale stesso.

Dalla prova meccanica a trazione si è ottenuto che i provini stampati ad iniezione da granuli deumidificati di PMMA con valore di umidità residua di 261 ± 15 ppm, rispetto ai provini ottenuti da granuli non deumidificati (3139 ± 113 ppm) presentano un aumento del modulo elastico a trazione del 32,5%, un aumento del carico a rottura in trazione del 9,1% e una diminuzione della deformazione a rottura in trazione del 25,2%.

Considerando i provini di PA 6 “Dry as Molded” ottenuti da stampaggio a iniezione da granuli con valore di umidità residua di 431 ± 20 ppm, rispetto ai provini ottenuti da granuli non deumidificati (9437 ± 301 ppm) si è osservato un aumento del modulo elastico in trazione del 40,7%, un aumento del carico a rottura in trazione del 23,1% e una diminuzione della deformazione a rottura in trazione del 20,4%; mentre i provini condizionati in acqua denominati PA 7, che hanno un valore di umidità residua di 13420 ± 203 ppm, rispetto ai provini condizionati denominati PA 0 con umidità residua di 17287 ± 377 ppm, presentano un aumento del modulo elastico in trazione del 35,1%, un aumento del carico a rottura in trazione del 21,7% e una diminuzione della deformazione a rottura in trazione del 19,2%.

Si è verificato, quindi, che le molecole d’acqua diffondono all’interno della struttura polimerica legandosi alle catene molecolari, causando la riduzione dei legami intermolecolari e aumentando la mobilità delle molecole, fungendo da plastificante.

Dalla prova meccanica a flessione si è verificato che i provini di PMMA ottenuti da stampaggio a iniezione da granuli deumidificati con valore di umidità residua di 261 ± 15 ppm, rispetto ai provini ottenuti da granuli non deumidificati (3139 ± 113 ppm) presentano un aumento del modulo elastico a flessione del 17,3%, un aumento del carico massimo a flessione del 16,2% e una diminuzione della deformazione a carico massimo a flessione del 17,7%.

Considerando i provini di PA 6 “Dry as Molded” ottenuti da stampaggio a iniezione da granuli deumidificati con valore di umidità residua di 431 ± 20 ppm, rispetto ai provini ottenuti da granuli non deumidificati (9437 ± 301 ppm) si è osservato un aumento del modulo elastico a flessione del 21,2%, un aumento del carico massimo a flessione del 18,6% e una diminuzione della deformazione a carico massimo a flessione del 18,0%; mentre i provini condizionati in acqua presentano un aumento del modulo elastico a flessione del 19,1%, un aumento del carico massimo a flessione del 16,1% e una diminuzione della deformazione a carico massimo a flessione del 16,9%. Si è verificato,

quindi, che le molecole d'acqua diffondono all'interno della struttura polimerica legandosi alle catene molecolari causando la riduzione dei legami intermolecolari e aumentando la mobilità delle molecole, fungendo da plastificante. In questo modo la T_g del polimero si abbassa, rendendo il polimero più flessibile e causando una diminuzione del modulo di elasticità in flessione, della durezza e della resistenza meccanica.

Dall'analisi dinamico meccanica (DMA) di PMMA si è osservato che al diminuire del contenuto di umidità residua dei campioni testati (da PMMA 0 con U. R. = 2813 ppm a PMMA 6 con U. R. = 464 ppm) si ha un aumento della temperatura di transizione vetrosa T_g (valore in corrispondenza del picco del Loss Modulus) del 2,4%, un aumento del valore del picco del $\tan\delta$ del 2,1% ed, infine, un aumento dello Storage Modulus a 35°C del 13,8%. Dall'analisi dinamico meccanica (DMA) di PA 6 si è verificato che, al diminuire del contenuto di umidità residua dei provini Dry as Molded testati (da PA 0 con U. R. = 6787 ppm a PA 6 con U. R. = 693 ppm), si ha un aumento della temperatura di transizione vetrosa T_g (valore in corrispondenza del picco del Loss Modulus) del 58,3%, un aumento del valore del picco del $\tan\delta$ del 39,2% ed, infine, un aumento dello Storage Modulus a 35°C del 25,7%. Inoltre, anche il valore del picco relativo alla transizione di fase β aumenta al diminuire del contenuto d'acqua residua (considerando i valori del picco del loss modulus da PA 0 a PA 6 aumenta del 36,9%)^[36].

Dall'analisi dinamico meccanica (DMA) dei provini condizionati in acqua di PA 6 si è osservato che, al diminuire del contenuto di umidità residua dei campioni testati (da PA 0 con U. R. = 17287 ppm a PA 6 con U. R. = 13420 ppm), si ha un aumento della temperatura di transizione vetrosa T_g (valore in corrispondenza del picco del Loss Modulus) del 45,9%, un aumento del valore del picco del $\tan\delta$ del 20,6% ed, infine, un aumento dello Storage Modulus a 35°C del 6,0%. Inoltre, anche il valore del picco relativo alla transizione di fase β aumenta al diminuire del contenuto d'acqua residua (considerando i valori del picco del loss modulus da PA 0 a PA 6 aumenta del 6,9%). Anche con l'analisi DMA si è verificato, quindi, che le molecole d'acqua diffondendo all'interno della struttura polimerica e legandosi alle catene molecolari, causano la riduzione dei legami intermolecolari e aumentano la mobilità delle molecole. Ne consegue che la T_g del polimero si abbassa, rendendo il polimero più flessibile e causando una diminuzione dello Storage Modulus.

Si è osservato, inoltre, che nei grafici del Loss Modulus dei provini di PA condizionati in acqua, il picco della transizione β (ed anche il picco della T_g in maniera meno evidente) appare più allargato rispetto ai picchi della transizione β ottenuti con i provini Dry as

Molded. Soluzione di questa evidenza sperimentale è che, durante il condizionamento in acqua a 50°C, la parte esterna dei provini assorbe molta umidità, ma la diffusione dell'umidità all'interno del provino, che è regolata dalla seconda Legge di Fick, è molto lenta. Ne consegue che nel provino stampato e condizionato si formano zone a diversa concentrazione d'umidità ed, in particolare, una zona esterna che ha un contenuto di acqua residua molto più elevato rispetto al cuore del provino. Durante la prova di DMA le due diverse zone si comportano in modo diverso: la parte con più alta concentrazione d'acqua provoca l'insorgere del picco principale a più bassa temperatura, mentre la parte con un più basso contenuto d'acqua è meno plastificata e provoca l'insorgere di un picco secondario a più alta temperatura e nel Grafico finale si osserva un allargamento del picco sia della fase β , in maniera più accentuata, sia nella fase α , in maniera più lieve^[37].

Dalla calorimetria a scansione differenziale (DSC) di PMMA si è osservato che, al diminuire del contenuto di umidità residua dei campioni testati, da PA 0 in granulo con U. R. = 3139 ppm a PA 5 in granulo con U. R. = 261 ppm, si ha un aumento della temperatura di transizione vetrosa T_g del 6,0%, mentre nei campioni stampati a iniezione da PA 0 con U. R. = 2813 ppm a PA 5 con U. R. = 464 ppm, si ha un aumento della temperatura di transizione vetrosa T_g del 3,4%. Si è ulteriormente verificato, quindi, che le molecole d'acqua diffondono all'interno della struttura polimerica aumentando la mobilità delle molecole, fungendo da plastificante. In questo modo la T_g del polimero si abbassa.

Dai risultati ottenuti dalle prove DSC del PA 6, invece, si è potuto affermare che l'umidità residua non influisce direttamente sulla variazione della temperatura di fusione (T_m) e sulle percentuali di cristallinità. Con temperatura di fusione, infatti, si intende la fusione dei cristalliti, cioè la trasformazione in una fase liquida (più o meno viscosa) delle zone del polimero che nella cristallizzazione avevano assunto una disposizione ordinata (lamelle cristalline, sferuliti)^[39]. Le molecole d'acqua, invece sono legate alle macromolecole nella parte amorfa del polimero, ed infatti, come verificato dalle analisi DMA, influenzano la temperatura di transizione vetrosa T_g tipica della fase amorfa. Si è osservato, tuttavia, che all'aumentare del contenuto d'acqua nei campioni la temperatura di cristallizzazione si alza. Il fuso polimerico, quindi, all'aumentare del contenuto d'acqua residua, cristallizza prima e questa evidenza sperimentale può essere spiegata, ipotizzando che un contenuto d'acqua maggiore fluidifica il fuso polimerico, e le catene molecolari essendo più mobili possono iniziare a cristallizzare ad una temperatura inferiore^[38, 40].

Nella seconda parte della tesi si sono effettuate prove di deumidificazione di polimetilmetacrilato non caricato e poliammide 6 (Nylon 6) caricata 30% con fibre di vetro, confrontando la nuova tipologia dei deumidificatori prodotti dall'azienda Moretto Plastics Automation S.p.A. rispetto ai sistemi tradizionali.

Si sono effettuate prove di deumidificazione utilizzando lo stesso deumidificatore, generatore di aria calda e secca, X Dryer 21. Utilizzando gli stessi parametri di prova, al deumidificatore è stata collegata dapprima la tramoggia standard TC 100 ed in seguito la tramoggia dall'innovativa geometria interna OTX 100, descritte nel capitolo 2. Si sono effettuate diverse prove di deumidificazione sia per il PA 6 che per il PMMA variando la temperatura dell'aria di processo in modo da confrontare il diverso comportamento dei 2 materiali nelle 2 tramogge.

Dalla prova di deumidificazione di PMMA a 80°C si osserva che con la tramoggia OTX si raggiunge il valore limite d'impiego, ovvero il valore minimo di umidità residua per avere uno stampaggio a iniezione qualitativamente ottimale, di 600 ppm (0,0600% H₂O) in 3,5 ore in media, mentre utilizzando la tramoggia TC occorre un tempo medio di 5,5 ore. Si risparmiano quindi 2 ore di trattamento raggiungendo la stessa performance finale. Inoltre si osserva che i valori della deviazione standard nella tramoggia OTX sono inferiori in media del 31% rispetto agli errori ottenuti utilizzando la tramoggia TC. Si è osservato, anche, come la temperatura dell'aria influenzi il processo di deumidificazione ed in particolare, all'aumentare della temperatura dell'aria di processo diminuiscono i tempi per raggiungere il valore limite d'impiego (in TC 100 a 70°C occorrono 8 ore, a 80°C circa 5,5 ore e a 90°C 3,5 ore per raggiungere 600 ppm). Inoltre si è osservato che le performance della tramoggia TC 100 a 90°C e della tramoggia OTX 100 a 80°C sono comparabili e in entrambe occorre un tempo di 3,5 ore per raggiungere il valore limite di 600 ppm.

In conclusione, dalle varie prove di deumidificazione del PMMA, si è verificato che, utilizzando un nuovo sistema di deumidificazione che presenta una geometria interna della tramoggia innovativa il processo di essiccazione è più efficiente e controllato ed il numero dei granuli che hanno la stessa qualità a livello di umidità finale è maggiore.

Dalla prova di deumidificazione di PA 6 a 80°C si è osservato che con la tramoggia OTX si raggiunge il valore limite d'impiego di 800 ppm (0,0800% H₂O) in 3 ore in media, mentre utilizzando la tramoggia TC occorre un tempo medio di 5 ore. Si risparmiano quindi 2 ore di trattamento raggiungendo la stessa performance finale. Inoltre si osserva che i valori della deviazione standard nella tramoggia OTX sono inferiori in media del 36% rispetto agli errori con la TC. Anche con il PA 6 si è osservato, come la temperatura dell'aria influenzi il

processo di deumidificazione ed in particolare, all'aumentare della temperatura dell'aria di processo diminuiscono i tempi per raggiungere il valore limite d'impiego (in TC 100 si raggiunge il valore limite di 800 ppm a 80°C in 5 ore e a 90°C in 3 ore, mentre a 70°C in 8 ore si arriva a 906 ppm). Inoltre si è osservato che le performance della tramoggia TC 100 a 90°C e della tramoggia OTX 100 a 80°C sono comparabili e in entrambe occorre un tempo di 3 ore per raggiungere il valore limite di 800 ppm.

In conclusione, dalle varie prove di deumidificazione, si è verificato che, utilizzando l'innovativa tipologia di tramogge OTX prodotte dall'azienda Moretto Plastics Automation S.p.A. che presentano una geometria interna innovativa rispetto ai sistemi tradizionali, si ottengono performance migliorate, maggiore qualità del prodotto finito, un'umidità residua del granulo più uniforme in un tempo più contenuto e, di conseguenza, notevoli riduzioni dei costi di trattamento del materiale polimerico.

Appendice A: materie prime

Polimetilmetacrilato naturale

COMPANY WITH QUALITY MANAGEMENT
SYSTEM CERTIFIED BY DNV
= ISO 9001:2008 =

ISOGLAS A 15 NA

Description: Polymethylmetacrilate

Cod. **075037** UV stabilized: No Heat stabilized: No Antistatic: No

Application :

PROPERTIES	TEST	UNIT	REF. VALUE
Physical			
Melt Flow Rate	ASTM D1238	g/10'	14
Density at 23°C	ASTM D792	g/cm ³	1,18
Moulding shrinkage	Internal**	%	0,4
Filler and % content		%	
Thermal			
VICAT B/50 N	ASTMD1525	°C	90
HDT under 1820 KPa load	ASTM D648	°C	77
Mechanical			
Flexural Modulus at 23°C	ASTM D790	MPa	3100
Tensile strenght at yield at 23°C	ASTM D638	MPa	65
Tensile strenght at break at 23°C	ASTM D638	MPa	
Elongation at break at 23°C	ASTM D638	%	5
Notched IZOD at 23°C	ASTM D256	J/m	
Notched IZOD at - 20°C	ASTM D256	J/m	
Unnotched IZOD at 23°C	ASTM D256	KJ/m ²	
Flammability			
Flammability class	UL 94	3,2mm.	HB
Glow Wire Flammability Index: 3 mm	CEI EN 60695-2-12	°C	

Approvals and legal status

UL Listed file n°: RoHS compliance status*: Compliant
Food contact status 2002/72/CE *: Water Contact Approvals *:

** Note: Moulding shrinkage is not an intrinsic property of plastics. It depends also on moulding parameters. The values reported have been calculated from a sample with dimensions 3.0 x 12.7 x 127 mm, where shrinkage was measured in the direction of the length, parallel to the mould flow.

The information contained herein is to our knowledge accurate and reliable as of the date of publication. Sirmax extends no warranties and makes no representations as to the accuracy or completeness of the information contained herein, and assumes no responsibility regarding the consequences of its use. In view of the variability of the processing and application conditions obtained at each individual processors, it is the customer's responsibility to verify, inspect and test our products in order to satisfy himself as to the suitability of the products for the customer's purpose. The customer is also responsible for the appropriate, safe and legal use, processing and handling of our products. Nothing herein shall constitute any warranty, express or implied, of merchantability or fitness for a particular purpose. All reported data should not be used directly in mould design without prior validation.

* For all statements and declarations regarding approvals and legal status, always ask original documents to Sirmax Quality department. All necessary explanations, details, exceptions and copies of certificates will be provided.

Revised: 0 nov 11

SIRMAX S.P.A.
Soc.Cap.10.000.000 €
E.A.R. N° 91334
P.IVA 00168180248

Registered office and warehouse
Via Fabbrega, 18
36030 Isola Vicentina (VI) – Italia
Tel. 0444 975549
Fax 0444 975766

Sales office, administration and production
plant: Via dell'artigianato, 42
35010 Cittadella (PD) – Italy
Tel. 049 9441111 – Fax 049 9441112
E-mail: sirmax@sirmax.it

Poliammide 6 caricata con 30% fibre vetro (modificata all'impatto)

Akulon® K224-PG6

Property Data

(PA6+Imod)-GF30
30% Glass Reinforced, Impact Modified

Properties	Typical Data	Unit	Test Method
RHEOLOGICAL PROPERTIES			
	dry / cond		
Molding shrinkage (parallel)	0.25 / *	%	ISO 294-4
Molding shrinkage (normal)	1.1 / *	%	ISO 294-4
MECHANICAL PROPERTIES			
	dry / cond		
Tensile modulus	8500 / 5500	MPa	ISO 527-1/-2
Stress at break	145 / 100	MPa	ISO 527-1/-2
Strain at break	4.5 / 9	%	ISO 527-1/-2
Charpy impact strength (+23°C)	95 / 110	kJ/m ²	ISO 179/1eU
Charpy impact strength (-30°C)	100 / 100	kJ/m ²	ISO 179/1eU
Charpy notched impact strength (+23°C)	25 / 45	kJ/m ²	ISO 179/1eA
Charpy notched impact strength (-30°C)	17 / 17	kJ/m ²	ISO 179/1eA
THERMAL PROPERTIES			
	dry / cond		
Temp. of deflection under load (1.80 MPa)	200 / *	°C	ISO 75-1/-2
Temp. of deflection under load (0.45 MPa)	215 / *	°C	ISO 75-1/-2
Coeff. of linear therm. expansion (parallel)	0.2 / *	E-4/°C	ISO 11359-1/-2
Coeff. of linear therm. expansion (normal)	0.9 / *	E-4/°C	ISO 11359-1/-2
Burning Behav. at 1.5 mm nom. thickn.	HB / *	class	IEC 60695-11-10
Thickness tested	1.6 / *	mm	IEC 60695-11-10
ELECTRICAL PROPERTIES			
	dry / cond		
Relative permittivity (100Hz)	3.8 / 14	-	IEC 60250
Relative permittivity (1 MHz)	3.5 / 4.5	-	IEC 60250
Dissipation factor (100 Hz)	90 / 3000	E-4	IEC 60250
Dissipation factor (1 MHz)	150 / 1200	E-4	IEC 60250
Volume resistivity	1E13 / 1E11	Ohm*m	IEC 60093
Surface resistivity	* / 1E14	Ohm	IEC 60093
Electric strength	25 / 20	kV/mm	IEC 60243-1
Comparative tracking index	* / 600	-	IEC 60112
OTHER PROPERTIES			
	dry / cond		
Water absorption	5.7 / *	%	Sim. to ISO 62
Humidity absorption	1.7 / *	%	Sim. to ISO 62
Density	1320 / -	kg/m ³	ISO 1183

05.07.2006

All information supplied by or on behalf of DSM in relation to its products, whether in the nature of data, recommendations or otherwise, is supported by research and, in good faith, believed reliable, but DSM assumes no liability and makes no warranties of any kind, express or implied, including, but not limited to, those of title, merchantability, fitness for a particular purpose or non-infringement or any warranty arising from a course of dealing, usage, or trade practice whatsoever in respect of application, processing or use made of the aforementioned information or product. The user assumes all responsibility for the use of all information provided and shall verify quality and other properties or any consequence from the use of all such information.

a **DSM**Product

Unlimited. **DSM**

Riferimenti Bibliografici

- [1] Saechtling H., *Manuale delle Materie Plastiche*, Ed. Tecniche Nuove, Cap. 6 (2006).
- [2] Parker S. P., *McGraw-Hill Dictionary of Engineering*, Ed. McGraw-Hill Companies, 2nd edition (2003).
- [3] Rowland SP (Ed), *Water in Polymers*, ACS Symposium Series, Vol. 127, American Chemical Society, Washington (1996).
- [4] Di Bello C., *Principi di Chimica Organica*, Ed. Decibel, pag. 23 (2001).
- [5] Harold F. Giles, John R. Wagner, Eldridge M. Mount., *Extrusion: the Definitive Processing Guide and Handbook*, *Plastics Design Library*, Cap. 34 (2005).
- [6] Cotugno S., Mensitieri G., Musto P., Nicolais L., *Water Sorption and Transport in Polymers*, Proceedings of the Conference of Nylon and Ropes for Mountaineering and Caving, Torino (2002).
- [7] Bertolotti G., Capitelli V., *Dizionario delle Materie Plastiche*, Tecniche Nuove, pp. 124-125 e pp. 181-205 (2007).
- [8] Mujumdar A. S., *Handbook of Industrial Drying*, Ed. CRC Press, 3rd edition, Cap. 41 (2007).
- [9] Iordanskii A. L., Startsev O. V., Zaikov G. E., *Water Transport in Synthetic Polymers*, Ed. Nova Science, Cap. 6 (2003).
- [10] Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N., *Transport Phenomena*, Ed. Wiley, 2nd edition, New York, Cap. 17 (2002).
- [11] Crank J., *The Mathematics Of Diffusion*, 2nd edition, Clarendon Press, Oxford (1975).
- [12] Ranz W. E., Marshall W. R., *Evaporation from Drops. Parts I & II*, Chem. Eng. Progr. 48, 141-6; 173-80 (1952).
- [13] Van Krevelen D. W., *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam (1990).
- [14] Polymer Machinery Manufacturers and Distributor Association (PMMDA), *Guide to Dryers*, Rugby, Warwickshire.
- [15] Mujumdar A. S., *Drying '82*, Ed. Hemisphere Publishing Corp., Washington (1982).
- [16] Wortberg, Johannes, Walter, Andreas, and Holler, Klaus, *Mod. Plastics, Novel Dryer Designs Seek to Cut Energy Consumption*, p. 81-88 (1998).
- [17] Cangialosi F., *Proprietà e Lavorazione delle Materie Plastiche*, Europass editore, pp. 85-88, (2005).

- [18] Brevetto Europeo: EP 1 818 637 - *Dehumidification Method and Plant, particularly for Granular Materials*, Moretto S.p.A. (Deumidificatore X Dryer 21).
- [19] Brevetto Europeo: EP 2 090 856 - *Hopper Structure*, Moretto S.p.A. (Tramoggia OTX).
- [20] Brevetto Europeo: EP 2 416 100 - *Hopper Structure for a Dehumidification Plant and Method for Dehumidifying Granular Plastic Material*, Moretto S.p.A. (Tramoggia OTX).
- [21] Giavarini C., Trifirò F., *Enciclopedia degli Idrocarburi*, Ed. Treccani, Vol. 2 – Raffinazione e Petrochimica, Cap. 12, Roma (2006).
- [22] Ceccorulli G., Pizzoli M., *Effect of Water on the Relaxation Spectrum of Polymethylmethacrylate*, Ed. Springer-Verlag, Polymer Bulletin 47, pp. 283-289 (2001).
- [23] Ishiyama C., Higo Y., *Effect of Humidity on Young's Modulus in Polymethylmethacrylate*, Ed. John Wiley & Sons, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics: Vol. 40, pp. 460-465 (2002).
- [24] Drotning W. D., Roth E. P., *Effects of Moisture on the Thermal Expansion of Polymethylmethacrylate*, Ed. Chapman and Hall, Journal of Material Science Vol. 24, pp. 3137-3140 (2001).
- [25] Kohan M., *Nylon Plastics Handbook*, Ed. Hanser Gardner Publication Inc., New York (1995).
- [26] *Plastics Handbook Vol.4 Polyamide*, Ed. Hanser Publishing, Munich, (1998).
- [27] Jia N., Kagan V., *Mechanical Performance of Polyamides with Influence of Moisture and Temperature – Accurate evaluation and better understanding*, Ed. Plastic Design Library, pp. 95-104, New York (2001).
- [28] Carrascal I., Casado J. A., Polanco J. A., Gutierrez -Solana F., *Absorption and Diffusion of Humidity in Fiberglass-Reinforced Polyamide*, Polymer Composites, pp. 580-585 (2005).
- [29] *Norma UNI EN ISO 15512, Plastics – Determination of Water content* (2008).
- [30] *Norma UNI EN ISO 1183, Method A, Plastics – Determination of Density. Immersion Method for plastics in a finished condition* (2004).
- [31] *Norma UNI EN ISO 60, Plastics – Determination of Apparent Density of Material that can be poured from a specified funnel* (1999).
- [32] *Norma UNI EN ISO 62, Plastics – Determination of Water Absorption* (1999).
- [33] *Norma UNI EN ISO 1133, Plastics – Determination of the Melt Mass-Flow Rate (MFR) and Melt Volume-Flow Rate (MVR) of Thermoplastics* (2011).
- [34] *Norma UNI EN ISO 527, Plastics – Determination of Tensile Properties* (1997).

- [35] Norma UNI EN ISO 178, *Plastics – Determination of Flexural Properties* (2001).
- [36] Menard K. P., *Dynamic Mechanical Analysis-A practical Introduction*, Ed. Crs press (1999).
- [37] Menczel J. D., Prime R. B., *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, Ed. John Wiley & Sons, Cap. 5 (2009).
- [38] Klata E., Van de Velde K., Krucinska I., *DSC Investigations of Polyamide 6 in hybrid GF/PA 6 Yarns and Composites*, Ed. Elsevier, Polymer Testing, Vol. 22, pp. 929-937 (2003).
- [39] Scarinci G., Bernardo E., *Introduzione ai Materiali Polimerici*, Ed. Libreria Progetto, Cap. 3, Padova (2006).
- [40] Garbassi F., Po R., *Engineering Thermoplastics Overview*, Mark, Ed. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 2, N. 3, John Wiley and Sons, New York (2003).

Ringraziamenti

Desidero ringraziare il mio relatore, il Professore **Michele Modesti**, che mi ha dato la fiducia e la possibilità di svolgere la tesi in un tale settore e l'Ingegnere **Stefano Besco** che mi ha aiutato moltissimo nella stesura della tesi e nelle prove all'Università;

Un ringraziamento doveroso desidero fare a tutto lo staff **Ricerca e Sviluppo Moretto**, siete stati gentilissimi con me ed in particolar modo ringrazio il mio correlatore, l'Ingegnere **Stefano Trabacchin**, che mi ha seguito nel lavoro ed il Fisico **Stefano Checchin** che ha letto sempre dettagliatamente ed accuratamente la tesi dandomi ottimi consigli. Ringrazio inoltre l'Ingegnere **Andrea Salmaso** che mi ha contattato per primo facendomi conoscere la realtà Moretto e ringrazio il Signor **Renato Moretto**, presidente del gruppo, che mi ha ospitato nella sua azienda, sperando di rivederLa anche dopo la laurea...

Come non ringraziare anche **Luca Perin**, che mi ha aiutato in prima persona a collegare e conoscere OTX e TC, e **Marino Carraro**, che mi ha consigliato i migliori articoli e le migliori Tabelle per la tesi, e come dimenticare **Alberto Saccon**, compagno di Brabender e **Gastone** che ha evitato che distruggessi la Boy!!!

Ringrazio i miei genitori **Mauro e Maristella**, veri sponsorizzatori di questa tesi e di tutti gli anni di Università.....grazie di tutto tutto tutto.....non vi ringrazierò mai abbastanza...tranquilli, ora, finalmente, mi troverò un lavoro!!!

Ai **nonni (nonno** la tesi è finita quindi finiranno i tuoi incubi) e **parenti** tutti (grazie **zia** per i capelli);

A mia sorella **Ale**, per la pazienza...di sopportarTI!!!

A **Vale** per essermi stata sempre vicina con tanta pazienza, anche quando ero esaurito; per i giretti in bici, e per tutto il resto...

Ai genitori della Vale, **Sonia e Romeo** per tutte le cene, e dolcetti, e gelati di conforto;

Forse non mi basterebbero altre venti pagine per tutte le persone che vorrei ringraziare, ma cercando di essere conciso...

A **Giulio, Giace, Greg, Flaf, Den, Scaggi, Pigo, Nardo, Enrico, Eli, Marika, Anna, Ema, Serena, Giulia, Irene** e tutti gli altri per un'infinità di questioni;

Ai miei amici di "**Gonea**" e "**Scotto**" per i tanti aperitivi in compagnia (grazie **Dani** per le birrette);

Ad **Aggio e Ricky** per tutte le giornate trascorse insieme a Padova;

Ai miei amici dello "**Scorzè 2002**", vero toccasana per mente e corpo;

Ai miei super **Sbandieratori!!!**

Alla **Eli Vedovato** per avermi raccomandato...

A tutti quelli che mi conoscono e che ora non ricordo ma mi sono stati vicini;

Graxie