



Università  
Ca' Foscari  
Venezia

Dipartimento di  
Scienze molecolari  
e nanosistemi

Corso di Laurea  
Magistrale in  
Scienze e  
Tecnologie dei Bio  
e Nanomateriali  
LM-53 (Scienze e ingegneria  
dei materiali)

Tesi di Laurea

# Test e analisi sperimentale di un sistema innovativo a radiofrequenza per la deumidificazione di polimeri

**Relatrice**

Prof.ssa Patrizia Canton

**Correlatore**

Dott. Fernando Bressan

**Laureanda**

Laura Pesavento  
Matricola 860782

**Anno Accademico**

2019 / 2020



Alla mia famiglia

# Indice

Introduzione .....	7
1.1 materiali polimerici.....	9
1.1 Introduzione: I polimeri come materiali.....	9
1.2 Concetto di macromolecola e peso molecolare.....	10
1.3 Caratteristiche strutturali dei polimeri.....	11
1.4 Classificazione dei polimeri .....	15
1.4.1 Classificazione dei polimeri in naturali, artificiali e sintetici.....	15
1.4.2 Classificazione dei polimeri in termoplastici e termoindurenti.....	15
1.4.3 Classificazione dei polimeri in cristallini e amorfi.....	16
1.4.4 Classificazione dei polimeri basata sulla distribuzione delle unità costitutive.....	16
1.4.5 Classificazione in base al meccanismo con cui procede la polimerizzazione .....	17
1.5 Pesi molecolari e loro distribuzione .....	19
2.Assorbimento dell'umidità nei materiali polimerici.....	21
2.1 Problema "industriale" di deumidificazione. ....	21
2.2 Materiali polimerici igroscopici e non igroscopici. ....	21
2.3 Polarità e non polarità dei polimeri.....	24
2.4 Importanza dell'umidità residua dei granuli polimerici. ....	26
2.5 Teoria della diffusione .....	28
3.La radiofrequenza (RF): principi di funzionamento, apparecchiature ed applicazioni .....	31
3.1 Tecnologia RF.....	31
3.2 Proprietà dielettriche .....	32
3.3 Riscaldamento dielettrico.....	36
3.4 Fattori che influenzano le proprietà dielettriche .....	38
3.5 Tipologie di elettrodo .....	40
3.5.1 Applicatore Through-Field o Flat Plate Electrode.....	40
3.5.2. Applicatore Staggered .....	41
3.5.3. Applicatore Strayfield .....	41
4.Descrizione del prototipo RF a stato solido utilizzato per deumidificare il materiale polimerico .....	43
4.1 Descrizione della macchina RF a stato solido.....	43
4.2 Descrizione del sistema di funzionamento RF della macchina a stato solido .....	47
4.3 Descrizione del generatore RF a stato solido .....	49
5. Deumidificazione del materiale polimerico.....	52
5.1 Introduzione .....	52
5.2 Descrizione dei polimeri impiegati .....	52
5.2.1 Poliammidi, PA6.....	52

5.2.2 PiBiFlex 3560, PBF3560.....	55
5.2.3 Polipropilene, PP .....	58
5.3 Misuratore di umidità Aquatrac V .....	60
5.4 Utilizzo dell'essiccatore per conservare l'umidità dei materiali polimerici.....	64
5.5 Analisi sperimentale .....	66
5.5.1 Importanza del processo di deumidificazione del materiale polimerico .....	66
5.5.2 Prove di deumidificazione dei granulati polimerici .....	66
6. Caratterizzazione materiale polimerico .....	74
6.1 Caratterizzazione fisica.....	74
6.2 Caratterizzazione reologica: Melt Flow Index (M.F.I.).....	74
6.3 Caratterizzazione meccanica .....	75
Prova a trazione.....	75
Prova di flessione.....	76
Resilienza all'urto Izod con intaglio e senza .....	77
Resilienza all'urto Charpy con intaglio e senza.....	78
6.4 Caratterizzazione termica.....	79
Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC).....	79
Temperatura di rammollimento Vicat (VST o "Vicat") .....	80
Temperatura di inflessione sotto carico H.D.T. ....	81
Conducibilità termica.....	81
6.5 Caratterizzazione elettrica.....	82
Resistività di volume.....	82
Costante dielettrica e fattore di perdita dielettrico (27MHz) .....	83
6.6 Caratterizzazione di resistenza alla fiamma .....	83
Resistenza alla fiamma .....	83
6.7 Caratterizzazione chimica.....	84
Contenuto di ceneri.....	84
6.8 Caratterizzazione morfologica (SEM) .....	84
Preparazione dei campioni all'analisi SEM .....	84
Analisi SEM di PA6 .....	85
Analisi SEM di PBF3560 .....	92
Analisi SEM di PP .....	94
Conclusioni analisi .....	95
7. Conclusioni .....	96
Appendice 1- Caratterizzazione materiale polimerico .....	100
Caratterizzazione fisica.....	100

Caratterizzazione Reologica: Melt Flow Index (M.F.I.).....	100
Caratterizzazione meccanica .....	102
Prova a trazione.....	104
Prova a flessione.....	105
Misure sforzo-deformazione. Metodiche di tipo impulsivo.....	106
Resilienza all'urto Izod con intaglio e senza .....	107
Resilienza all'urto Charpy con intaglio e senza. ....	108
Caratterizzazione termica.....	109
Calorimetria a scansione Differenziale (DSC) .....	109
Temperatura di rammollimento Vicat (VST o "Vicat") .....	111
Temperatura di inflessione sotto carico H.D.T. ....	112
Conducibilità termica.....	113
Caratterizzazione elettrica.....	115
Resistività di volume.....	116
Costante dielettrica e fattore di perdita dielettrico (27 MHz) .....	117
Protocollo di analisi delle proprietà dielettriche.....	117
Caratteristiche di resistenza alla fiamma .....	119
Resistenza alla fiamma. Provino verticale. ....	119
Caratterizzazione chimica.....	121
Contenuto di ceneri.....	121
Appendice 2- Schede tecniche materiale polimerico.....	122
Scheda tecnica PA6.....	122
Scheda tecnica PBF3560.....	123
Scheda tecnica PP.....	125
Bibliografia.....	127

# Introduzione

Il lavoro di tesi è stato svolto nel reparto Ricerca e Sviluppo presso l'azienda "Officine di Cartigliano S.p.A." e comprende lo studio, la progettazione, i test e l'analisi dei risultati di un sistema con tecnologia a radiofrequenza per la deumidificazione del materiale polimerico. Le analisi SEM dei campioni polimerici sono state svolte presso il dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi dell'Università Cà Foscari di Venezia. Le caratterizzazioni del materiale polimerico invece, sono state realizzate in collaborazione con un laboratorio esterno, "Plantura Italia srl".

Lo scopo del progetto di ricerca è quello di ridurre il contenuto di umidità dei granuli polimerici applicando un campo elettrico a radiofrequenza, aumentando sensibilmente l'efficienza energetica rispetto alle tecnologie che rappresentano lo stato dell'arte, nonché valutando le diverse proprietà fisico-meccaniche del prodotto essiccato con questo processo innovativo.

Il processo di deumidificazione del materiale plastico con le tecnologie "ad aria calda" ad oggi conosciute, consistono nel far interagire il materiale contenuto all'interno delle tramogge con flussi (correnti) d'aria calda che portano il materiale ad un abbassamento dell'umidità contenuta grazie ad un riscaldamento superficiale per convezione dei granuli. Questa tecnica richiede lunghi periodi di tempo ed elevate temperature del polimero. Tuttavia, questo processo di pretrattamento termico è considerato come un'operazione irrinunciabile nella lavorazione delle materie plastiche per ottenere dei manufatti che rispettino gli standard qualitativi richiesti dal mercato. La quantità di acqua trattenuta nel materiale di partenza, infatti, può generare delle difettosità che determinano in modo irreversibile le caratteristiche e l'aspetto finale del manufatto stampato.

L'innovativa tecnologia a radiofrequenza utilizzata in questo lavoro, sfrutta il riscaldamento dielettrico basato sulla generazione di calore volumetrico, in particolare l'energia elettromagnetica ad alta frequenza viene dissipata in calore direttamente all'interno del materiale. Questo metodo di riscaldamento si è dimostrato da subito vantaggioso per l'essiccazione termica grazie alle proprietà dielettriche dell'acqua. Applicando al materiale un campo elettrico in radiofrequenza in un ambiente con un grado di vuoto controllato è stato possibile ridurre la temperatura di ebollizione dell'acqua. Utilizzando questa tecnologia è possibile ottenere dei buoni risultati di deumidificazione con tempi e temperature inferiori rispetto alla tecnologia che sfrutta correnti d'aria calda.

Per il processo di deumidificazione è stato studiato e realizzato un prototipo ad hoc che sfrutta quindi il riscaldamento dielettrico (la radiofrequenza, RF). L'efficacia di questa tecnologia nel riscaldare i materiali ad elevato contenuto d'acqua è consolidata: il processo si basa sull'interazione delle radiazioni elettromagnetiche con le molecole del prodotto e sulla capacità di dissipazione di tale energia nel volume del materiale. Tale dissipazione consente un rapido ed efficiente innalzamento di temperatura che porta alle trasformazioni termiche dei componenti e, nel caso dell'acqua, ad un più facile allontanamento dal materiale.

Per determinare la misura del contenuto di umidità all'interno dei materiali plastici, è stato utilizzato l'Aquatrac V, un misuratore di umidità per prodotti solidi granulari.

I materiali scelti per la deumidificazione sono PA6 (Poliammide 6), PP (Polipropilene) e PBF 3560 (PiBiFlex 3560), in base a criteri di polarità e igroscopicità dei materiali polimerici considerati. Sono stati scelti materiali polimerici con capacità differenti di assorbimento delle molecole d'acqua in

modo tale da poter osservare differenti processi di deumidificazione in base al materiale polimerico considerato.

Sono state valutate le variazioni delle proprietà fisico-meccaniche, termiche, reologiche, elettriche, dielettriche e le proprietà di infiammabilità (resistenza al fuoco), nonché la morfologia in funzione della percentuale di umidità, prima e dopo il processo RF. In particolare sono state effettuate prove meccaniche a trazione e a flessione per verificare il peggioramento del modulo elastico e del carico a rottura; prove reologiche di Melt Flow Index per osservare i cambiamenti nella viscosità del fuso; calorimetria a scansione differenziale (DSC) per verificare la diminuzione della temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) all'aumentare dell'umidità residua del polimero, costante dielettrica e fattore di perdita dielettrica necessarie a definire l'accoppiamento elettromagnetico del polimero con la radiazione RF. Ogni prova è stata svolta in base ad una precisa norma di riferimento, scelta in conformità alle norme di riferimento internazionale.



# 1.1 materiali polimerici

## 1.1 Introduzione: I polimeri come materiali

Il grande interesse che si è manifestato verso lo studio dei polimeri, intesi come materiali da un punto di vista ingegneristico, ha portato alla scoperta di innumerevoli proprietà.

Nel campo delle sostanze sintetiche, i primi materiali ad essere studiati sono stati la celluloida (1868, J.W. Hyatt) e la bakelite (1905, L.H. Baekeland), caratterizzate da buona resistenza meccanica, alta resilienza e una notevole "leggerezza" del materiale; molto interessante è la loro plasticità, ossia la facilità con cui questi materiali possono essere lavorati e sagomati nelle forme più svariate che poi mantengono per un tempo indefinito. Celluloida e bakelite sono inoltre dotate di una notevole tenacità tanto che, per la prima volta, vennero prodotti materiali in grado di sostituire, per certe applicazioni, i metalli, molto più pesanti.

Grazie a questi primi studi, è stato possibile sviluppare, a partire dagli anni Trenta del XX secolo, la scienza finalizzata alla ricerca di nuovi polimeri e quindi lo sviluppo di quella che è ai giorni nostri nota come "scienza dei polimeri", attualmente uno dei campi più attivi di ricerca di base ed applicata. Infatti, le caratteristiche macroscopiche di un materiale polimerico sono fortemente dipendenti dalla natura chimica e dai trattamenti fisici e chimici a cui esso è sottoposto, a partire dai metodi di sintesi e dalla presenza nel materiale, di opportuni additivi. Attualmente la ricerca in questo ambito spazia dalla sintesi di nuovi polimeri, all'"assemblaggio" di nuovi copolimeri aventi specifiche proprietà, alla progettazione di materiali compositi costituiti da opportune miscele di materiali organici e inorganici diversi.

Tra le tappe fondamentali di questa ricerca ricordiamo che nel 1939 venne scoperto il nylon 6,6, in grado di formare fibre simili a quelle naturali della lana e della seta. Nel 1952 inoltre, venne scoperto il polipropilene isotattico grazie a Giulio Natta.

Con il termine "plastica" si indica nell'uso comune, materiali derivati generalmente dalla lavorazione del petrolio, che possono essere modellati facilmente e conservano la forma data se sottoposti a particolari condizioni di lavorazione.

Il materiale polimerico è definito come una sostanza costituita da molecole organiche di grandi dimensioni, cioè da macromolecole o polimeri, che possono essere miscelate ad altri componenti, disciolti o dispersi, ma nella quale le macromolecole costituiscono la fase continua. In base al modo in cui gli atomi che costituiscono queste macromolecole, cioè carbonio, idrogeno per la maggior parte e talvolta ossigeno e azoto, si uniscono tra loro mediante legami covalenti, si hanno le diverse configurazioni e proprietà delle varie materie plastiche commerciali quali ad esempio polietilene (PE), il polivinilcloruro (PVC), il polistirene (PS), il polipropilene (PP). Questi esempi riportati ci permettono di definire le proprietà generali tipiche di tutte le materie plastiche dovute al loro carattere di aggregati macromolecolari e l'esistenza di proprietà specifiche dovute al tipo di atomi ed alle loro connessioni che danno origine alle macromolecole stesse.

Molti dei materiali a noi più utili, quali le plastiche, le gomme e le fibre, sono polimeri sintetici. In effetti, a partire dalla fine della Seconda Guerra Mondiale, il campo dei materiali è stato praticamente rivoluzionato dall'avvento dei polimeri sintetici. Essi possono essere prodotti a basso costo e le loro proprietà possono essere dosate e controllate con un tale grado di precisione che

molte di esse risultano superiori a quelle degli omologhi prodotti naturali. In numerose applicazioni, i componenti in metallo o in legno sono stati sostituiti dalle plastiche, che presentano proprietà soddisfacenti e minori costi di produzione. Come per i metalli e i ceramici, le proprietà dei polimeri sono correlate in modo complesso agli elementi strutturali del materiale.

Le materie plastiche, oltre a presentare ottime proprietà, mostrano aspetti negativi principalmente legati al loro riciclo. A causa del massiccio impiego che esse trovano in tutte le attività umane, il problema del loro smaltimento è rilevante e attuale; possibili vie sono costituite da riutilizzo, degradazione o l'incenerimento. I polimeri sintetici non sono facilmente riutilizzabili e nonostante studi già svolti, non si è ancora in grado di produrre una plastica "economica" e biodegradabile la quale risponda, contemporaneamente, a requisiti di resistenza e che possa essere facilmente lavorata come quelle che esistono attualmente in commercio. Attualmente la soluzione ottimale contro l'inquinamento consiste nell'uso del materiale plastico come combustibile, in quanto se bruciato in forni ad alta temperatura, esso non produce agenti inquinanti e restituisce buona parte del valore energetico speso nella sua produzione. [1]

## 1.2 Concetto di macromolecola e peso molecolare

Il concetto di macromolecola come costituente dei materiali plastici negli anni Venti del secolo scorso, è stata di fondamentale importanza e la premessa necessaria per la ricerca e la produzione di nuovi materiali.

Nel 1920 Staudinger propose [1] il modello di "molecola a catena" per il polistirene, la gomma naturale ed altri polimeri. In base a questo modello strutturale un'unità chimica relativamente semplice, costituita cioè da pochi atomi, si lega covalentemente con un'altra del tutto simile e questa con una successiva in una sequenza a catena più o meno lunga. Staudinger non era certo circa la natura delle unità chimiche che si trovavano alle due estremità della catena. Egli riteneva che non fosse necessario saturare le valenze sui terminali e quindi suggerì che non ci fossero dei gruppi finali diversi da quelli intermedi.

Il concetto di macromolecola a catena è anche alla base della teoria sulle polimerizzazioni con meccanismo a catena che venne in seguito sviluppata da Flory [1] ed altri, che trovò, a differenza di Staudinger, che i gruppi estremi risultavano ben definiti.

La policondensazione a stadi, studiata per prima da Carothers [1], fornisce la spiegazione della struttura a catena dei poliesteri e delle poliammidi. L'idea di una macromolecola in cui ci sia una unità strutturale relativamente semplice che si ripete per un gran numero di volte è alla base della dizione polimero utilizzata per designare questo tipo di sostanze.

L'analisi delle cinetiche di polimerizzazione, ha razionalizzato la grande variabilità di peso molecolare mostrando che, nel caso dei polimeri, esso non assume un valore fisso ma piuttosto si deve parlare di una distribuzione dei pesi molecolari caratterizzata, da un valore medio e da una varianza, grandezze che a loro volta dipendono fortemente dalle condizioni sperimentali in cui è stata condotta la reazione di polimerizzazione. Nel paragrafo 1.5 dal titolo "pesi molecolari e loro distribuzione" verrà ripreso e approfondito il concetto di peso molecolare.

### 1.3 Caratteristiche strutturali dei polimeri

Un monomero viene definito come un composto costituito da molecole ognuna delle quali può apportare una o più unità costitutive durante il processo di “costruzione” del polimero.

Un polimero è una sostanza, generalmente solida a temperatura ambiente, composta da molecole di grandi dimensioni (macromolecole) caratterizzate da una ripetizione multipla di una o più specie di atomi (unità costitutive o unità ripetitiva). Gli atomi che costituiscono una molecola polimerica sono legati tra loro da legami chimici covalenti, cioè da legami che si possono scindere solo con un elevato apporto di energia. Inoltre le unità ripetitive sono presenti in quantità tali da far avere al prodotto una serie di proprietà chimico-fisiche che non variano in modo sensibile per aggiunta o rimozione di una o di alcune unità costitutive. La macromolecola così ottenuta, può essere considerata come una singola entità. [2]



Figura 1. Rappresentazione schematica di un'unità ripetitiva.

Nella tabella 1 vengono riportati alcuni polimeri, con i loro rispettivi monomeri, e qualche informazione relativa al loro utilizzo.

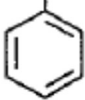

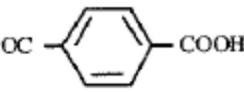
Monomero	Polimero	Impieghi
Etilene $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Polietilene $-(\text{CH}_2)_n-$	Oggetti sagomati, tubi, film, isolatori elettrici
Propilene $\text{CH}_2=\text{CH}$   $\text{CH}_3$	Polipropilene $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$   $\text{CH}_3$	Usi simili al polietilene, più leggero e rigido
Stirene $\text{CH}_2=\text{CH}$   	Polistirene $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$   	Imballaggi, polimerizzato con butadiene dà materiali gommosi
Cloruro di vinile $\text{CH}_2=\text{CH}$   $\text{Cl}$	Polivinilcloruro $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$   $\text{Cl}$	Tubi, impermeabili Finte pelli
Acronitrile $\text{CH}_2=\text{CH}$   $\text{CN}$	Poliacronitrile $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$   $\text{CN}$	Fibre tessili
Metil metacrilato $\text{CH}_2=\text{C}$   $\text{COOCH}_3$	Polimetilmetacrilato $-(\text{CH}_2-\text{C})_n-$   $\text{COOCH}_3$	Fogli e lastre trasparenti, tubi
Glicole etilenico $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ Acido tereftalico 	<p>Polieteriltereftalato</p> $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O})_n-$ <p>Fibre tessili, film sottili, bottiglie</p>	
Esametildiammina $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ Acido sebacico $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	<p>Nylon 6.10</p> $-(\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO})_n-$ <p>Fibre tessili, oggetti sagomati</p>	
Butadiene $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$	Polibutadiene $-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$	Da solo o in copolimeri per dare gomme
Cloroprene $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2$   $\text{Cl}$	Policloroprene $-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2)_n-$   $\text{Cl}$	Gomme

Tabella 1. Alcuni dei più comuni polimeri termoplastici.

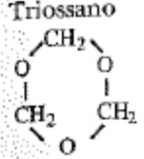
Monomero	Polimero	Impieghi
Glicole $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ Disocianato $\text{OCN}-(\text{R})_y-\text{NCO}$	Poliuretano $[\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{R})_y-\text{NH}-\text{CO}]_n$ dove R è un gruppo aromatico o alifatico	Impieghi molto diversificati
Dialchilsilandiolo $\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{OH} \\   \\ \text{R} \end{array}$	Polidialchilsilossano (silicone) $\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ -(\text{O}-\text{Si})_n- \\   \\ \text{R} \end{array}$	Lubrificanti, materiali idrorepellenti, elastomeri
Triossano 	Poliossimetilene $-(\text{O}-\text{CH}_2)_n-$	Pezzi meccanici
Tetrafluoroetilene $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Politetrafluoroetilene PTFE o Teflon $-(\text{CF}_2)_n-$	Materiali con alta tenacità e resistenti al calore
Acetato di vinile $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{OCO}-\text{CH}_3 \end{array}$	Polivinilacetato $\begin{array}{c} -(\text{CH}_2-\text{CH})_n- \\   \\ \text{OCO}-\text{CH}_3 \end{array}$	Vernici, pitture, rivestimenti
Alcol vinilico $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	Polivinilalcol $\begin{array}{c} -(\text{CH}_2-\text{CH})_n- \\   \\ \text{OH} \end{array}$	Film impermeabili, adesivi, fibre

Tabella 1. Alcuni dei più comuni polimeri termoplastici.

L'esempio più semplice di polimero è il polietilene qui riportato in figura 2.

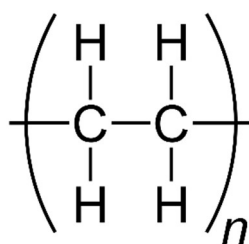


Figura 2. Il polietilene.

Il numero di unità strutturali viene indicato con n e rappresenta un parametro variabile, caratteristica tipica dei polimeri, che li differenzia tra polimeri a basso e ad alto peso molecolare. Il numero di unità strutturali contenute in una macromolecola è il grado di polimerizzazione (DP, degree of polymerisation), esso indica il numero di volte che la struttura si ripete per formare l'intera molecola. Il peso molecolare del polimero è il prodotto di DP per il peso molecolare della unità strutturale.

Nel polietilene l'unità costitutiva è il monomero etilene  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ .

È importante distinguere il concetto di monomero da quello di unità ripetitiva. L'unità ripetitiva viene definita nel polimero già formato semplicemente individuando il motivo strutturale che si ripete per formare l'intera macromolecola, la definizione del monomero è legata alla chimica della polimerizzazione ed identifica la molecola a partire della quale si ottiene il polimero o la molecola a cui il polimero può essere degradato. [1]

Con il termine omopolimero si intende un polimero costituito da unità ripetitive presenti in una catena polimerica sono dello stesso tipo. Se le catene sono composte da due o più unità ripetitive differenti, in questo caso i polimeri sono detti copolimeri, cioè macromolecole in cui unità strutturali diverse si concatenano in modo casuale. La copolimerizzazione è una tecnica molto utilizzata per sintetizzare materiali che assommino in sé le caratteristiche positive di due polimeri diversi, altrimenti difficilmente amalgamabili.

In particolare, un copolimero a blocchi è un copolimero costituito da una alternanza di lunghi segmenti dell'uno e dell'altro monomero. Il PBF3560 utilizzato in questa tesi è un esempio di copolimero a blocchi. [3]



*Figura 3. Rappresentazione schematica di copolimeri a blocchi.*

## 1.4 Classificazione dei polimeri

L'enorme varietà di polimeri attualmente conosciuti copre aree ed utilizzi estremamente differenziati per cui è praticamente impossibile adottare un unico criterio di classificazione. Per questo motivo la classificazione dei polimeri segue molteplici criteri.

Di seguito viene riportato un elenco delle classificazioni più comunemente adottate.

### 1.4.1 Classificazione dei polimeri in naturali, artificiali e sintetici.

Una suddivisione classifica i polimeri in tre grandi categorie:

- Polimeri naturali.
- Polimeri artificiali o semisintetici.
- Polimeri sintetici.

I polimeri naturali sono costituiti da macromolecole sintetizzate direttamente in natura e vengono spesso impiegati come tali, senza alcun trattamento chimico che ne modifichi la composizione. Esempi sono: cellulosa, cotone, lino, gomma naturale, canapa, lana, seta, peli animali vari.

I polimeri artificiali rappresentano invece il risultato di una modificazione strutturale o chimica apportata a macromolecole naturali quali, ad esempio, la cellulosa.

I polimeri sintetici sono il risultato del progresso delle Scienze chimiche in quanto costituiti da macromolecole casualmente scoperte o sintetizzate in laboratorio e che non trovano riscontro in natura. Questo gruppo di polimeri è in continua espansione: studi nel settore portano continuamente a prodotti "nuovi", con nuove e spesso singolari proprietà. Molti tra questi polimeri sintetici hanno proprietà di materie plastiche e cioè rammolliscono al crescere della temperatura, divenendo molto ben trasferibili e lavorabili.

### 1.4.2 Classificazione dei polimeri in termoplastici e termoindurenti.

Un'altra classificazione dei materiali polimerici si basa sul loro comportamento all'aumentare della temperatura (e quindi in base alla loro lavorabilità). I polimeri si possono così suddividere in:

- Polimeri termoplastici
- Polimeri termoindurenti

I polimeri termoplastici sono quei polimeri che, al crescere della temperatura, passano gradualmente dallo stato solido a quello "plastico" e cioè rammolliscono e divengono quindi lavorabili con opportuni macchinari; abbassando la temperatura, tornano facilmente allo stato solido. Per polimeri termoplastici la lavorazione può essere ripetuta su manufatti di scarto.

Polimeri termoindurenti, indicati anche come resine termoindurenti, hanno un comportamento diverso, ossia il riscaldamento produce un indurimento del materiale in quanto l'energia termica favorisce la formazione di legami covalenti tra catena e catena dando origine a polimeri reticolati. La reticolazione blocca irreversibilmente la mobilità molecolare e quindi questi materiali, una volta sagomati, non sono più suscettibili di modifiche e diventano praticamente insensibili alle variazioni termiche tranne che per le vibrazioni atomiche locali. Un classico esempio è dato dalle resine fenoliche (bacheliti).

### 1.4.3 Classificazione dei polimeri in cristallini e amorfi

Molti polimeri sono in grado di sviluppare e mantenere allo stato solido, un ordinamento tridimensionale delle macromolecole, requisito essenziale per poter definire un processo di "cristallizzazione". Tale ordinamento non raggiunge mai il valore del 100%.

Il valore della cristallinità percentuale nei polimeri di sintesi è una variabile di grande rilievo, con riflessi direttamente legati al settore tecnologico. Infatti molte proprietà fisico-meccaniche dei materiali polimerici sono legate direttamente alla percentuale di fasi cristalline in essi presente.

Altri polimeri invece (PVC, polistirene, polimetilmetacrilato, policarbonato) sono prodotti in forma amorfa non cristallizzabile e quindi mantengono una struttura totalmente amorfa per tutto l'intervallo di temperature a cui vengono lavorati e successivamente utilizzati; allo stato amorfo sono legate caratteristiche fisiche di grande interesse, per esempio la trasparenza del materiale.

### 1.4.4 Classificazione dei polimeri basata sulla distribuzione delle unità costitutive

Un'ulteriore classificazione di sistemi macromolecolari è basata sulla struttura del polimero, in termini di distribuzione delle unità costitutive.

Una macromolecola può essere costituita da: catene lineari (a), catene ramificate (b) e catene reticolate (c). [3]

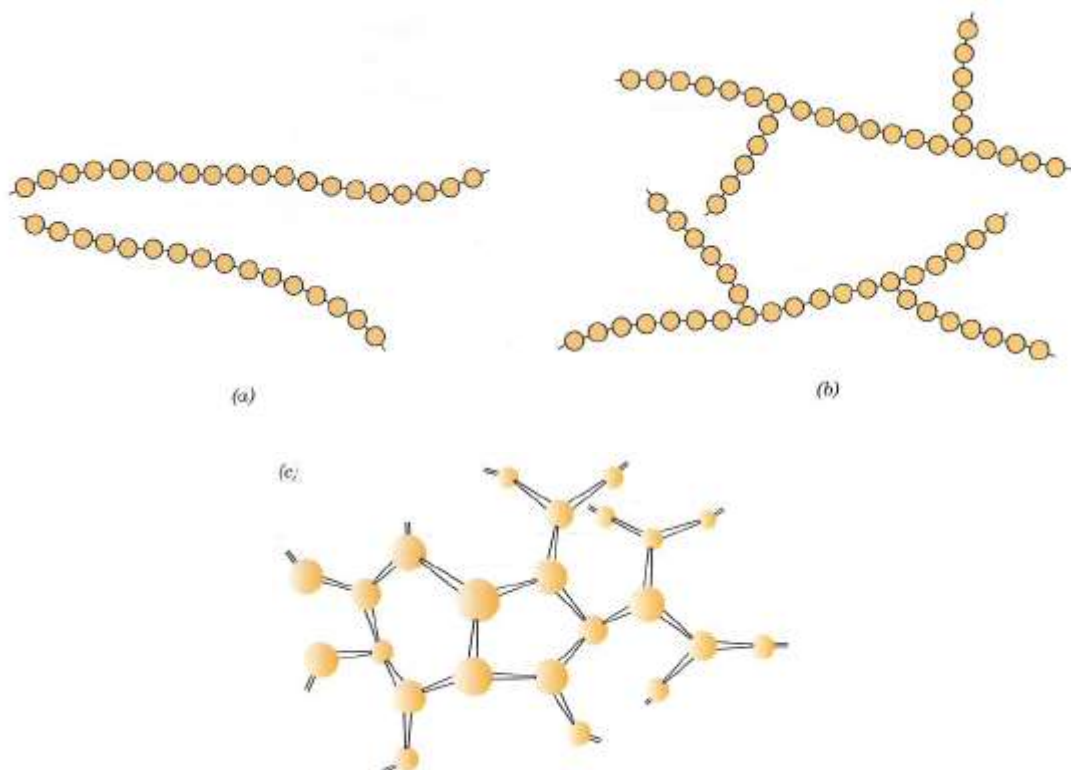


Figura 4. Rappresentazione schematica di strutture molecolari lineari (a), ramificate (b) e reticolate (c). I cerchi indicano le singole unità ripetitive.

I polimeri lineari sono quelli nei quali le unità ripetitive, appartenenti ad una singola catena, sono unite da un estremo all'altro. Queste lunghe catene sono flessibili e possono essere immaginate come una massa di spaghetti, come si può vedere schematicamente in figura, dove ciascun cerchio rappresenta un'unità ripetitiva. Nei polimeri lineari, tra una catena molecolare e l'altra si possono instaurare numerosi legami di tipo Van der Waals e idrogeno. Esempi di polimeri di maggior impiego



che presentano strutture lineari sono il polietilene, il polivinilcloruro, il polistirene, il polimetilmetacrilato, il nylon e i fluorocarburi. I polimeri lineari sono, per la maggior parte, facilmente solubili e fusibili e danno origine a materiali tipicamente termoplastici.

I polimeri ramificati sono sintetizzati in maniera tale che dalla catena si dipartano ramificazioni laterali. Le ramificazioni, che devono essere considerate come parte delle molecole della catena principale, possono essere generate da reazioni laterali che avvengono durante la sintesi del polimero. Con la formazione delle ramificazioni si riducono le capacità di compattazione delle catene, per cui la densità del polimero diminuisce. Gli stessi polimeri che formano strutture lineari possono anche dare origine a strutture ramificate. Ad esempio, il polietilene ad alta densità (HDPE) è essenzialmente un polimero lineare, mentre il polietilene a bassa densità (LDPE) contiene ramificazioni a catena corta. Le ramificazioni, rendono il polimero più solubile e meno resistente agli attacchi chimici in quanto rappresentano ostacolo alla cristallizzazione ed un polimero amorfo è più facilmente attaccabile da agenti chimici di un polimero cristallino. Le ramificazioni diminuiscono poi la viscosità in quanto, a parità di peso molecolare, riducono la lunghezza media degli spezzoni lineari e quindi rendono meno efficaci gli allacciamenti intra ed intermolecolari.

I monomeri multifunzionali che formano tre o più legami covalenti attivi danno origine a network tridimensionali e sono denominati polimeri reticolati. In effetti un polimero che presenta un elevato grado di legami incrociati può anche essere classificato come polimero reticolato. Questi materiali hanno proprietà meccaniche e termiche peculiari; ne sono esempio le resine epossidiche, le poliuretiche e le fenolo-formaldeide.

La bakelite è una resina termoindurente in cui la reticolazione è così fitta da far cadere ogni distinzione tra catene principali e catene collegamento. Altro esempio di polimero reticolato è la gomma vulcanizzata.

Le reticolazioni hanno invece un effetto importante sulla mobilità molecolare su larga scala la quale risulta fortemente ridotta. Le caratteristiche dipendono in questo caso dalla entità della reticolazione.

#### 1.4.5 Classificazione in base al meccanismo con cui procede la polimerizzazione

I polimeri, in base a come sono sintetizzati, possono essere distinti in polimeri di addizione da quelli di condensazione. I primi sono quei polimeri in cui l'unità strutturale (o un suo multiplo) coincide con il monomero di partenza ed il peso molecolare del polimero è semplicemente la somma dei pesi molecolari dei monomeri presenti in catena, mentre i secondi sono quelli in cui l'unità strutturale ha qualche atomo in meno rispetto al monomero o ai monomeri di partenza in quanto la concatenazione dei monomeri di partenza è una reazione chimica che porta, come inevitabile sottoprodotto, alla formazione di una molecola piccola che viene poi eliminata. In realtà la differenza tra i due metodi di sintesi è molto rilevante e policondensazione e poliaddizione costituiscono due capitoli ben distinti nella chimica di sintesi dei polimeri.

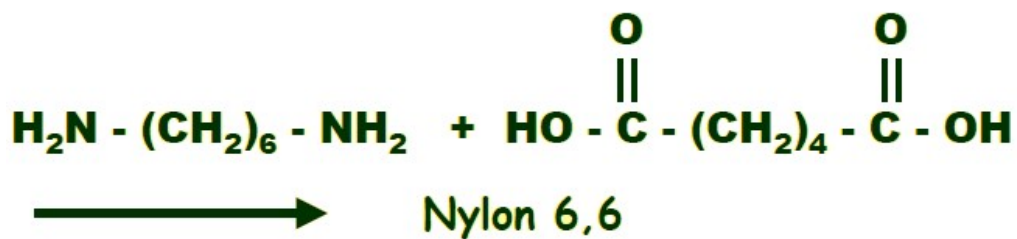
Un esempio di poliaddizione con meccanismo a catena, è la sintesi del polietilene, in cui si verifica l'apertura di un doppio legame. La reazione di sintesi viene qui riportata.



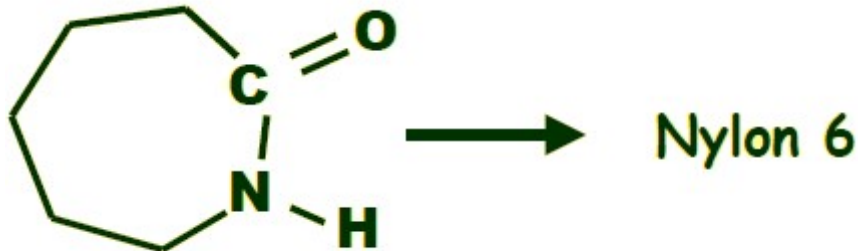
Un esempio di policondensazione con meccanismo a stadi è la reazione di formazione del Nylon 6,6.

Le reazioni di condensazione, in generale, sono reazioni che portano alla liberazione di piccole molecole (spesso acqua). Esempi di reazioni di condensazione sono la reazione che porta alla formazione di poliestere e la reazione che porta alla formazione delle poliammidi (in particolare del Nylon 6,6).

Con un processo di policondensazione, le molecole (monomeri) di esametildiammina e di acido adipico possono produrre, macromolecole regolari che prendono il nome di Nylon 6,6. La reazione di condensazione con meccanismi a stadi viene qui riportata.



L'ultima reazione di polimerizzazione, consiste nell'apertura dell'anello:



## 1.5 Pesì molecolari e loro distribuzione

Le macromolecole che si ottengono da processi di polimerizzazione non sono caratterizzate da un unico e ben definito peso molecolare. Infatti, nella realtà della polimerizzazione, si considera sempre una distribuzione dei pesi molecolari (DPM) causata dalla natura statistica dei processi di polimerizzazione. La distribuzione dei pesi molecolari influenza sia la lavorabilità del polimero (bassi pesi molecolari in genere la migliorano) che molte proprietà fisico-meccaniche del polimero stesso. Si presentano quindi due problemi di grande rilievo:

1. Definire e determinare un peso molecolare medio;
2. Mettere a punto tecniche sperimentali di frazionamento idonee a fornire "sezioni" di polimero con peso molecolare il più possibile ristretto attorno ad un ben definito valore e quindi rendere disponibile, per ogni campione, una curva di distribuzione dei pesi molecolari.

In questo paragrafo verrà trattato il punto 1.

La misura, ad esempio, delle proprietà colligative fornisce un conteggio del numero di moli di soluto per peso unitario di campione e questo rappresenta la sommatoria su tutte le specie molecolari del numero  $N_i$  di ciascuna specie:

$$\sum_{i=1}^{\infty} N_i$$

Il peso totale  $w$  del campione è d'altra parte la somma dei pesi di ogni specie molecolare:

$$w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i = \sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i$$

È possibile definire un peso molecolare medio numerico  $\overline{M}_n$  considerando che il peso molecolare è il peso per mole di campione:

$$\overline{M}_n = \frac{w}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

Il valore di  $\overline{M}_n$  può essere determinato utilizzando delle proprietà colligative tra cui l'osmometria in fase vapore, ebullioscopia, crioscopia e soprattutto osmometria su membrana. Ogni proprietà presenta i suoi limiti di applicabilità e richiede inoltre una specifica strumentazione per essere misurata.

Il peso molecolare può essere definito anche come peso molecolare medio-ponderale:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} c_i M_i}{c} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} w_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}$$

In cui:

$w_i$  = frazione in peso dei singoli costituenti

$c = \sum_{i=1}^{\infty} c_i$ , è la somma delle corrispondenti concentrazioni dei costituenti.

Il valore di  $\overline{M}_w$  è sempre superiore a quello di  $\overline{M}_n$ , tranne che per sistemi monodispersi (poco frequenti) e il rapporto  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  è una misura della polidispersione del prodotto polimerico.  $\overline{M}_w$

risente della presenza di frazioni ad elevato peso molecolare, mentre  $\overline{M}_n$  è a sua volta influenzato da bassi pesi molecolari.

Tra i metodi utilizzati per determinare  $\overline{M}_w$  ricordo la diffusione della luce e l'ultracentrifugazione.

La figura 5 sotto riportata illustra la distribuzione dei pesi molecolari in un polimero tipico.

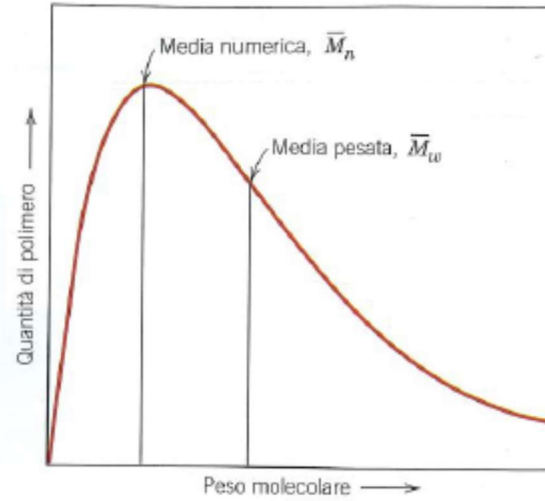


Figura 5. Distribuzione dei pesi molecolari in un polimero.

[2]

## 2. Assorbimento dell'umidità nei materiali polimerici

### 2.1 Problema "industriale" di deumidificazione.

Lo scopo di questo progetto di tesi è quello di studiare la realizzazione di un nuovo impianto per la deumidificazione e l'essiccazione di polimeri igroscopici e non igroscopici mediante trattamento in radiofrequenza.

L'essiccazione/deumidificazione, ossia l'asportazione dell'acqua contenuta nei granuli polimerici, è ormai un'operazione irrinunciabile nella lavorazione delle materie plastiche per ottenere manufatti che rispettino gli standard qualitativi richiesti dal mercato. La quantità di acqua trattenuta nel materiale di partenza, infatti, 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 negativamente 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, compromettendo sia le caratteristiche meccaniche che estetiche. Inoltre, possono verificarsi reazioni di idrolisi che portano alla formazione di sottoprodotti e alla diminuzione del peso molecolare del polimero, alterandone le proprietà chimiche e meccaniche oltreché 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 umidità residua richiesta (chiamata "percentuale limite d'acqua" o "percentuale limite di impiego").

Le materie plastiche in granuli da sottoporre a deumidificazione vengono tradizionalmente stoccate in tramogge (o sili) e collegate ad un dispositivo che insuffla all'interno aria calda e secca. Una volta entrata in tramoggia, l'aria secca attraversa la massa dei 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.

### 2.2 Materiali polimerici igroscopici e non igroscopici.

Tutte le materie polimeriche durante le varie fasi che le caratterizzano (fasi di sintesi, di trasporto e di stoccaggio) hanno mostrato una certa tendenza/capacità a trattenere l'umidità, raggiungendo così un valore di equilibrio con l'ambiente, che varia in base al tipo di polimero considerato, all'umidità e alla temperatura dell'aria, alle dimensioni del granulo polimerico e da molti altri fattori. È possibile suddividere le materie plastiche, in base alla capacità di assorbire le molecole d'acqua presenti nell'ambiente circostante, in igroscopiche e non igroscopiche. I polimeri igroscopici si caratterizzano per assorbire l'acqua all'interno del granulo plastico e per il legame chimico che formano con il materiale stesso. In tabella 2 vengono riportati alcuni esempi di polimeri igroscopici.

Tabella 2: Polimeri igroscopici più comuni.

<b>Polimeri igroscopici</b>
Acrilonitrile-Butadiene-Stirene (ABS)
Acetati
Poliammidi (PA)
Polimetilmetacrilato (PMMA)
Acrilici
Polisulfone (PSU)
Polibutilentereftalato (PBT)
Policarbonato (PC)
Poliesteri
Polieterimmide
Polieterchetone
Poliarilati
Polietilentereftalato (PET)
Stirene-Acrilonitrile

Nei polimeri non igroscopici invece, l'acqua non è in grado di penetrare all'interno del materiale ma si deposita solo sulla superficie. In tabella 3 vengono riportati alcuni esempi di polimeri non igroscopici.

Tabella 3: Polimeri non igroscopici più comuni.

<b>Polimeri non igroscopici</b>
Polietilene (PE)
Polivinilcloruro (PVC)
Copolimeri del polipropilene
Polistirene (PS)
Polipropilene (PP)
Polimeri Fluorurati

Materiali igroscopici e non, si differenziano inoltre per il grado di difficoltà della rimozione dell'umidità residua: infatti, nel caso di polimeri igroscopici, la rimozione dell'umidità residua risulta

più difficile, tanto da richiedere nel trattamento con aria calda del materiale polimerico l'utilizzo di deumidificatori nei quali l'aria calda, insufflata per asportare l'acqua contenuta nei granuli polimerici, è stata preventivamente deumidificata. Contrariamente, nel caso di polimeri non igroscopici il processo di asportazione dell'umidità superficiale risulta essere più semplice e veloce utilizzando essiccatori ad aria calda. [4]

Molti polimeri tecnici (chiamati anche "tecnopolimeri" o "polimeri ingegneristici") sono igroscopici e caratterizzati da una determinata percentuale di umidità che li rende saturi, nonché da una precisa velocità di assorbimento dell'acqua. [5]

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 [6]

L'acqua, molecola polare, è caratterizzata da un momento di dipolo molecolare di 1,847 D. Nella molecola d'acqua gli atomi di idrogeno, situati alle due estremità, formano tra loro un angolo di  $104,5^\circ$ , mentre l'atomo di ossigeno è situato al vertice. Dal momento che l'atomo di ossigeno è caratterizzato da una maggiore elettronegatività, esso assume una parziale carica elettrica negativa ( $\delta^-$ ), mentre le estremità della molecola si caricano di una parziale carica positiva ( $\delta^+$ ), come rappresentato in figura 6. La molecola d'acqua è un dipolo elettrico. [7]

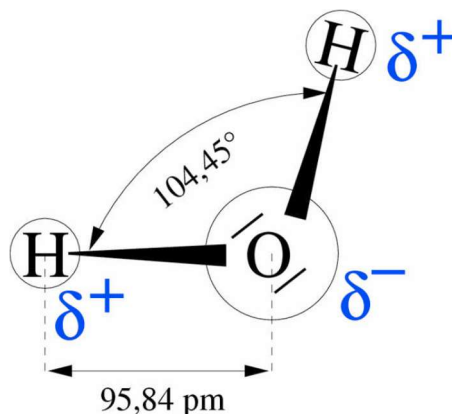


Figura 6. Polarità della molecola d'acqua.

Molti polimerici igroscopici presentano nella loro struttura molecolare il gruppo carbonilico, gruppo funzionale costituito da un atomo di carbonio e uno di ossigeno legati da un doppio legame. La forte elettronegatività dell'ossigeno conferisce una polarità al legame. Mentre al carbonio viene conferita una parziale carica positiva, all'ossigeno viene attribuita una parziale carica negativa. 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.

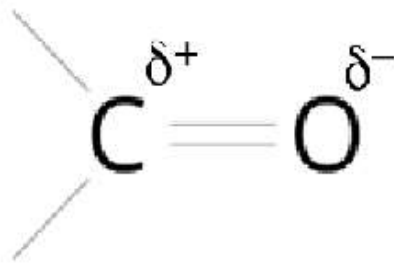


Figura 7. Polarità del gruppo carbonilico.

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 diverso polimero. [8]

Nelle poliammidi l'idrogeno legato all'azoto presenta una debole carica positiva, dal momento che l'atomo di azoto è molto più elettronegativo dell'atomo di idrogeno, anche in questo caso, l'attrazione tra carica positiva e negativa porta alla formazione di ponti idrogeno. Inoltre anche nelle poliammidi è presente il gruppo carbonilico che forma legami deboli con l'idrogeno presente nelle molecole d'acqua. [9]

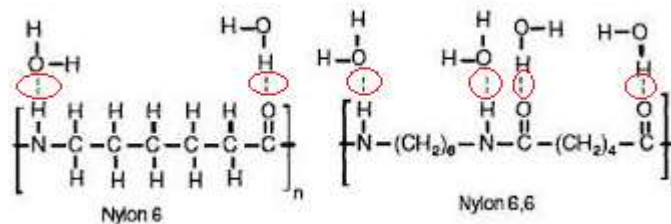


Figura 8. Adsorbimento di molecole d'acqua nelle poliammidi che generano legami a ponte d'idrogeno con le molecole d'acqua (evidenziati in rosso).

È possibile concludere affermando che l'igroscopicità dei polimeri è legata alla struttura delle macromolecole e alla formazione di legami a ponte d'idrogeno che provocano l'adsorbimento dell'umidità. Polimeri che contengono il gruppo carbonilico e polimeri come le poliammidi sono igroscopici ed assorbono umidità attraverso la formazione di legami ad idrogeno. Polimeri non polari invece, non assorbono umidità attraverso legami a idrogeno. [10]

### 2.3 Polarità e non polarità dei polimeri

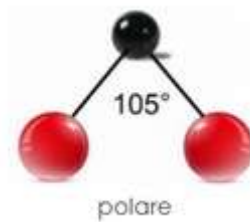
I polimeri si suddividono in due categorie:

#### 1. Polimeri polari:

La presenza di atomi di diversa natura provoca che, nei legami covalenti uno spostamento degli elettroni verso l'atomo più elettronegativo, creando così un dipolo che cambia la



polarità. I polimeri che contengono questi atomi altamente elettronegativi (come F, Cl, O, N, S) danno origine a composti polari. Questa proprietà influenza le proprietà del materiale: all'aumentare della polarità, resistenza meccanica, rigidità, resistenza al calore, assorbimento di acqua e umidità, durezza, resistenza chimica, nonché permeabilità ai composti polari come vapore acqueo e adesività e adesione ai metalli. Se la polarità diminuisce, anche l'espansione termica diminuisce.



2. Polimeri apolari (non polari): caratterizzati da monomeri che contengono solo atomi di C e di H, simili per elettronegatività. In generale, maggiori sono le forze coesive (legami idrogeno) tra le catene, più rigido sarà il polimero e maggiore sarà la temperatura di fusione nel caso di polimeri cristallini o la temperatura di rammollimento nel caso di polimeri non cristallini.



La composizione chimica e la disposizione atomica di una molecola organica conferiscono determinate proprietà di polarità e non alla molecola.

Polari	Apolari -Non polari
PA6 PA66 PA46	Polipropilene
PBT	Polietilene
PET	Siliconi
ABS	EPDM
PC	EPM
PVC	TPV
SAN	IIR
ASA	PA12
PMMA	PA11
TPU	
TPEE	
CR	
NBR	
PS	

Tabella 4. Polimeri polari e apolari.

[11] [12]

#### 2.4 Importanza dell'umidità residua dei granuli polimerici.

I materiali polimerici prodotti dalle aziende plastiche, sono disponibili come granuli (pellets) e vengono conservati in dei sacchi, prima di essere fusi e sottoposti al processo di formatura.

L'umidità nei polimeri non igroscopici è trattenuta in superficie, mentre nelle materie plastiche igroscopiche, l'umidità viene assorbita anche all'interno del granulo plastico. L'umidità influisce negativamente sulla qualità estetica e funzionale del manufatto. Ad esempio se trattiamo un materiale polimerico non deumidificato, è possibile che il materiale una volta trasformato dia origine a striature e bolle superficiali, ritiri irregolari, tensioni strutturali, deformazioni e rotture. L'umidità è una delle maggiori problematiche per la lavorazione delle materie plastiche e per questo motivo i materiali necessitano di essere sottoposto ad un trattamento di deumidificazione prima di essere trasformati.

I difetti evidenti che può presentare un manufatto sono: aspetto opaco, striature argentate, striature brune, linee di saldatura deboli, pezzi incompleti, sbavature, bolle e soffiature. Difetti non evidenti ad occhio nudo ma che possono emergere attraverso un'attenta caratterizzazione del materiale sono: diminuzione delle proprietà meccaniche, deformazione accentuate, invecchiamento irregolare, ritiri incostanti.

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 Tg. Quando il polimero viene raffreddato al di sotto di questa temperatura, diventa rigido e fragile come il vetro, mentre al di sopra della Tg 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'altro, abbassando la Tg del polimero. Questo processo viene detto "aumento del volume libero". Le catene, in questo modo, possono scivolare una vicina all'altra più facilmente. Quando scivolano una vicina all'altra possono muoversi più facilmente e liberamente a temperature inferiori rispetto a quelle senza plastificante. In questo modo la Tg del polimero si abbassa, rendendo il polimero più flessibile e causando una diminuzione del modulo di elasticità, della durezza e della resistenza meccanica.

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.

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 Tg 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.

## 2.5 Teoria della diffusione

L'assorbimento delle molecole d'acqua nei polimeri è regolato dalla teoria della diffusione. La diffusione è definita come un processo attraverso il quale delle molecole si spostano, in modo spontaneo, 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 costituito dalle molecole di interesse, da una barriera alla diffusione e da 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 trainante per la diffusione è data dal gradiente di concentrazione della specie diffondente attraverso la barriera diffusionale. Se abbiamo ad esempio delle particelle concentrate in un piccolo volume di materiale, e queste siano in movimento per effetto dell'agitazione termica, alcune di esse tenderanno ad uscire dal volume considerato per effetto del gradiente di concentrazione e si assisterà quindi ad un flusso di particelle.

### 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 del 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 polimero è proporzionale alla differenza di concentrazione  $\Delta C$  (mol/m<sup>3</sup>) e all'area superficiale  $A$  (m<sup>2</sup>) dello stesso, ed è inversamente proporzionale al suo spessore  $h$  (m):

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

Dove  $D$  (m<sup>2</sup>/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 [13]:

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

Dove  $J$  è la densità di flusso (mol/m<sup>2</sup>s) 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. [14]

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

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

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. [15]

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

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

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.

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.

### 3. La radiofrequenza (RF): principi di funzionamento, apparecchiature ed applicazioni

In questo capitolo viene introdotta la tecnologia a radiofrequenza (RF) che è stata utilizzata per il processo di deumidificazione del materiale polimerico.

#### 3.1 Tecnologia RF

Il riscaldamento a radiofrequenza (RF) è una tecnica innovativa che permette di riscaldare in modo "endogeno" il prodotto, con una certa immediatezza, uniformità e precisione, senza alterare le caratteristiche originali del prodotto da trattare.

Con il termine Radiofrequenza si intende quindi un meccanismo con cui si fornisce calore ad un materiale dielettrico sottoposto ad un campo elettrico variabile ad una determinata frequenza.

Settori di applicazione di tale tecnologia sono l'industria alimentare per cottura, essiccamento, pastorizzazione, sterilizzazione e decongelazione dei cibi; disinfestazione di prodotti agro-alimentari, l'essiccazione di legno, pelle, carta; è utilizzata negli strumenti medici e, più recentemente, è stata utilizzata per l'estrazione di nutraceutici. Velocità, efficienza, sicurezza e convenienza sono alcuni dei vantaggi offerti da questo sistema.

Le radiofrequenze sono delle onde elettromagnetiche con frequenze comprese tra 3 kHz e 300 MHz, come indicato in figura 9, in cui viene mostrato lo spettro elettromagnetico dalle radiofrequenze ai raggi X.

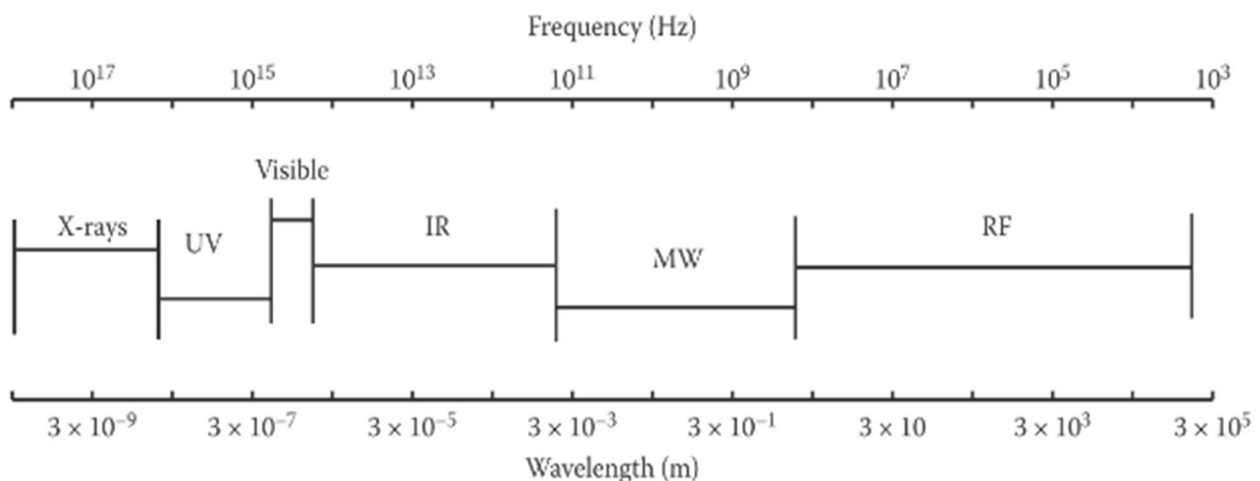


Figura 9. Spettro elettromagnetico.

Ogni frequenza è correlata alla rispettiva lunghezza d'onda mediante la formula:

$$c = \lambda f$$

Dove  $c = 3,0 \times 10^8$  m/s è la velocità della luce nel vuoto,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda (m) e  $f$  è la frequenza delle onde elettromagnetiche (Hz).

La radiofrequenza (RF) e le microonde (MW), rientrano nel range dei radar e possono interferire con i sistemi di comunicazione. Per questo motivo la direttiva di compatibilità elettromagnetica (EMC) permette l'uso soltanto di alcune bande di frequenze per usi industriali, scientifici e medici (ISM), allo scopo di evitare interferenze con bande utilizzate nelle telecomunicazioni. In tabella 5 vengono indicate quali sono le frequenze ISM per Radiofrequenza e Microonde, ed a quali lunghezze d'onda corrispondono.

	RF			MW	
Frequenza [MHz]	13,56	27,12	40,68	915	2450
Lunghezza d'onda [m]	22	11	7,4	0,33	0,12

Tabella 5. Frequenze ISM per RF e MW con le corrispondenti lunghezza d'onda.

Nelle applicazioni industriali, la RF viene utilizzata come metodo di riscaldamento. Il calore si sviluppa all'interno del materiale tramite un riscaldamento di tipo volumetrico, all'interno della sua massa. Questo tipo di riscaldamento è più veloce e più uniforme rispetto ad altri metodi, come ad esempio la conduzione e la convezione. Principali meccanismi coinvolti nel riscaldamento volumetrico in RF sono la conduzione ionica e la rotazione dipolare. Entrambi dipendono dalla temperatura e dalla frequenza. In un campo elettrico alternato RF a 27,12 MHz, il riallineamento ionico e dipolare avviene a 27 000 000 cicli per secondo.

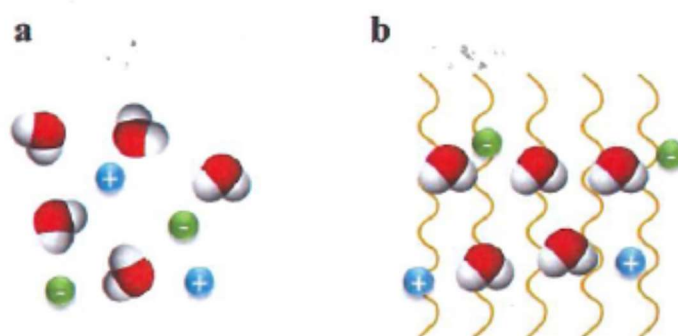


Figura 10. Effetto orientante delle radiofrequenze su ioni e molecole dipolari.

Questo rapido movimento porta ad un continuo scontro tra molecole e ioni, producendo così attriti che portano alla generazione di calore all'interno del materiale. Il meccanismo di riscaldamento RF si mostra così molto simile al riscaldamento microonde, tuttavia le MW agiscono principalmente attraverso rotazione dipolare, mentre la conduttività ionica favorisce il riscaldamento RF.

### 3.2 Proprietà dielettriche

I materiali dielettrici sono una classe di materiali che può condurre poco o per nulla la corrente elettrica e si differenziano dai materiali conduttori, come i metalli, che risultano dei buoni conduttori elettrici. Molti materiali, inclusi prodotti alimentari, organismi viventi e la gran parte dei prodotti agricoli, sebbene conducano la corrente in minime quantità, sono classificati come dielettrici. La loro natura è descritta dalle proprietà dielettriche, le quali influenzano sia la distribuzione del campo elettromagnetico e delle correnti nella regione occupata dal materiale stesso, sia la risposta del



materiale ai campi elettrici. Di conseguenza, le proprietà dielettriche determineranno anche quanto rapidamente un materiale verrà riscaldato se sottoposto a radiofrequenza o microonde.

Il materiale polimerico considerato in questo progetto di tesi, presenta valori di conducibilità termica compresi tra 0,1 e 0,5 W/K•m, confermando quindi che i polimeri sono cattivi conduttori termici e si comportano da isolanti.

Sono tre le grandezze importanti che descrivono le proprietà dielettriche dei materiali:

- $\varepsilon$  è la permittività elettrica, definisce l'interazione tra il materiale e il campo elettrico.

$$D = \varepsilon E.$$

$D$  è il campo di induzione elettrica,  $E$  è il campo elettrico.

- $\mu$  è la permeabilità magnetica, definisce l'interazione tra il materiale e il campo magnetico.

$$B = \mu H.$$

$B$  è il campo di induzione magnetica,  $H$  il campo magnetico.

- $\sigma$  è la conducibilità elettrica, definisce l'interazione tra il materiale e il campo elettrico.

$$J = \sigma E.$$

$J$  è la densità di corrente elettrica.

Spesso, le proprietà dielettriche vengono espresse in relazione a quelle del vuoto:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$$

$$\mu = \mu_0 \mu_r$$

$$\sigma = \sigma_0 \sigma_r$$

Dove  $\varepsilon_0$ ,  $\mu_0$ ,  $\sigma_0$  sono le proprietà dielettriche relative al vuoto e  $\varepsilon_r$ ,  $\mu_r$ ,  $\sigma_r$  sono le proprietà dielettriche relative, tipiche di ogni materiale. Le caratteristiche elettromagnetiche sono i fattori chiave nella determinazione del trattamento termico di tipo dielettrico. Per la maggior parte dei materiali dielettrici, la permeabilità gioca un ruolo irrilevante ai fini del riscaldamento dielettrico, mentre la permittività e la conducibilità giocano un ruolo chiave.

La permittività è una grandezza complessa usata per descrivere le proprietà dielettriche relative alla riflessione delle onde elettromagnetiche sull'interfaccia e l'attenuazione dell'energia delle onde all'interno del materiale.

L'espressione matematica che la caratterizza è:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r = \varepsilon_0 (\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'') = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (1)$$

In cui:

$\varepsilon_r$  = permittività complessa relativa;

$\varepsilon_0$  = permittività del vuoto, il cui valore è costante e pari a  $\varepsilon_0 = 8,854 * 10^{-12} F/m$ ;

$\varepsilon_r'$  = costante dielettrica relativa;

$\varepsilon_r''$  = fattore di perdita relativo;

$\varepsilon'$  = costante dielettrica;

$\varepsilon''$  = fattore di perdita;

$j = \sqrt{-1}$  è l'unità immaginaria.

$\varepsilon'$  ed  $\varepsilon'_r$  rappresentano la capacità del dielettrico di immagazzinare energia quando è sottoposto all'azione di un campo elettrico;  $\varepsilon''$  ed  $\varepsilon''_r$  indicano la capacità del materiale di dissipare energia elettromagnetica sotto forma di calore per effetto della polarizzazione ionica e della rotazione dipolare. Questa capacità influenza l'assorbimento di energia e l'attenuazione che porta alla generazione di calore nel materiale. Nella pratica vengono utilizzate la costante dielettrica relativa e il fattore di perdita dielettrica relativo.

Un altro importante parametro che è possibile definire è la tangente di perdita (loss tangent), usata per descrivere la dissipazione nel materiale in termini di potenza. Essa è pari alla tangente dell'angolo di perdita dielettrica, calcolata come il rapporto tra il fattore di perdita dielettrica e la costante dielettrica, ed è equivalente, al rapporto tra il fattore di perdita dielettrica relativo e la costante dielettrica relativa, come mostrato nella seguente equazione:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} \quad (2)$$

Combinando l'equazione (1) con l'equazione (2) appena definita, si ottiene:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' = |\varepsilon| e^{j\delta}$$

La tangente dell'angolo di perdita è usata frequentemente come parametro dielettrico, e prende il nome di tangente di perdita (loss factor) o fattore di dissipazione (dissipation factor). A volte il parametro che viene utilizzato è in funzione della tangente dell'angolo di perdita, e prende il nome di fattore di potenza (power factor):

$$\tan \delta / \sqrt{1 + \tan^2 \delta}$$

Tra i parametri presentati, i più significativi nell'ambito del trattamento RF sono il fattore di perdita  $\varepsilon''$  e il fattore di perdita relativo  $\varepsilon''_r$  (talvolta indicato come  $\varepsilon''$ ).

Nella gamma di frequenza delle onde EM da 0,1 MHz a 1000 GHz, i meccanismi che contribuiscono al fattore di perdita relativo sono la polarizzazione e la conduzione ionica. Il contributo di ciascun

meccanismo è influenzato da range di frequenza, temperatura, conducibilità elettrica, contenuto di umidità e dimensione delle molecole polari. La conduzione ionica e la rotazione dipolare sono i meccanismi dominanti per il riscaldamento RF e MW:

$$\epsilon_r'' = \epsilon_{rd}'' + \epsilon_{r\sigma}'' = \epsilon_{rd}'' + \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$$

In questa equazione, i pedici d e  $\sigma$  rappresentano il contributo dovuto alla rotazione dipolare e alla conduzione ionica.  $\sigma$  rappresenta la conducibilità del materiale (S/m) e  $\omega = 2\pi f$  è la frequenza angolare dell'onda elettromagnetica (Hz). La figura 11 sotto riportata, illustra il contributo della rotazione dipolare e della conduzione ionica al valore del fattore di perdita dielettrica.

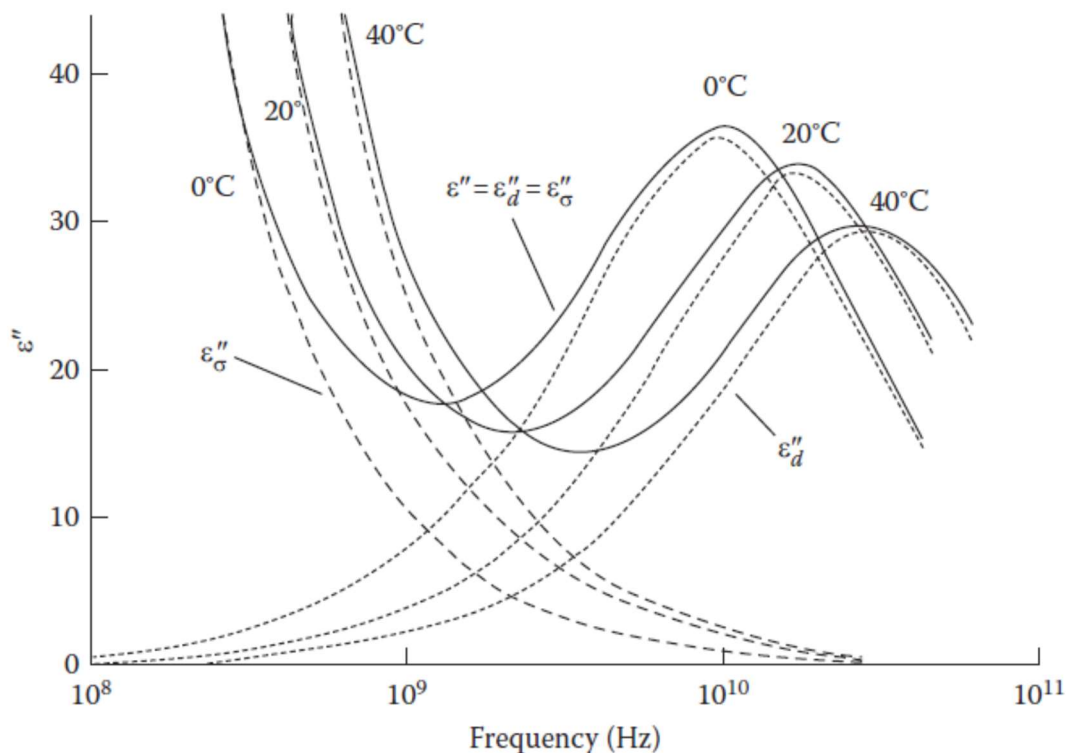


Figura 11. Andamento di  $\epsilon_d''$  ed  $\epsilon_\sigma''$  in funzione della frequenza in una soluzione di cloruro di sodio 0.5 N.

In una soluzione acquosa, il fattore di perdita dielettrica globale è dato dalla combinazione dei due contributi presentati, alla relativa gamma di frequenze. All'aumentare della temperatura, sia il contributo della conduttività ionica che quello del picco di rilassamento si spostano a una frequenza più alta. Questo fenomeno è causato dalla minore viscosità e maggiore mobilità degli ioni e dei dipoli a temperatura più alta. Come si può notare in figura 11, il contributo di  $\epsilon_\sigma''$  diminuisce all'aumenta

della frequenza, mentre il contributo di  $\varepsilon_d''$  diviene significativo per alti valori della frequenza, specialmente nel range delle microonde ( $f > 300$  MHz).

### 3.3 Riscaldamento dielettrico

Il riscaldamento elettrico può essere classificato in riscaldamento diretto ed indiretto. Nel riscaldamento diretto la corrente elettrica viene applicata direttamente al prodotto (riscaldamento ohmico) mentre nel caso di riscaldamento indiretto l'energia elettrica viene convertita in radiazioni elettromagnetiche che generano calore all'interno del prodotto (si verifica per il riscaldamento con le microonde e a radiofrequenza).

Un sistema RF è costituito nella sua forma base da un generatore RF, che produce e rende disponibile un campo elettromagnetico alternato, e da un applicatore, costituito da una coppia di elettrodi tra i quali viene posizionato il prodotto da riscaldare come mostrato in figura 12:

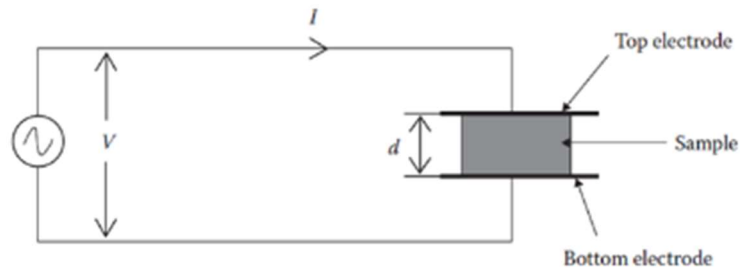


Figura 12. Schema semplificato di un sistema RF.

Gli elettrodi rappresentano le armature di un condensatore e sono carichi positivamente e negativamente in maniera alternata per effetto del campo elettrico.

Per un condensatore a piatti piani e paralleli, la capacità può essere espressa come:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r' A}{d}$$

Dove C è la capacità (F),  $\varepsilon_0$  è la permittività elettrica del vuoto,  $\varepsilon_r'$  è la permittività elettrica relativa complessa del mezzo tra le armature, A è la superficie della piastra (m<sup>2</sup>), e d è spazio tra gli elettrodi (m).

Per un condensatore ideale, non c'è assorbimento di corrente tra i due elettrodi e la corrente ha un angolo di fase di  $\pi/2$  rispetto alla tensione. Tuttavia se c'è un materiale dielettrico tra gli elettrodi, esso funge da resistenza e la corrente che fluisce attraverso la resistenza è in fase con la tensione applicata. La figura 13 mostra lo schema elettrico di un sistema di riscaldamento dielettrico e la direzione della corrente;  $\delta$  è il parametro definito come angolo di perdita dielettrica.

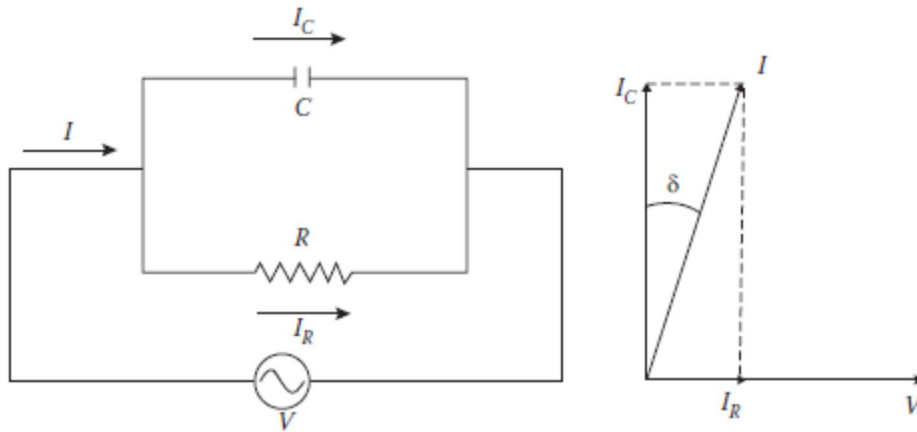


Figura 13. Schema elettrico equivalente del sistema di riscaldamento dielettrico.

La corrente attraverso il condensatore ( $I_C$ ) può essere calcolata come segue:

$$I_C = \omega VC = 2\pi fVC$$

Dove  $V$  è il voltaggio applicato (V) e  $\omega = 2\pi f$  la pulsazione (Hz). La corrente attraverso la resistenza ( $I_R$ ) è data da:

$$I_R = I \sin \delta = I_C \tan \delta$$

La potenza totalmente dissipata nel carico (Q) può essere espressa come:

$$Q = VI_R = VI_C \tan \delta = 2\pi fV^2C \tan \delta \quad (3)$$

La relazione tra voltaggio e campo elettrico è:

$$E = V/d \quad (4)$$

Dove  $E$  è il campo elettrico (V/m) e  $d$  è la distanza tra gli elettrodi (m).

Sostituendo l'equazione (4) nella (3) si ottiene l'espressione:

$$Q = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_r' E^2 dA \tan \delta = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_r'' E^2 dA$$

Dove il prodotto  $dA$  è il volume del carico ed  $\varepsilon_r''$  è il fattore di perdita relativo. La potenza dissipata per unità di volume può dunque essere espressa come:

$$P = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_r'' E^2 = 5,56 * 10^{-11} f \varepsilon_r'' E^2$$

Dove  $P$  è la potenza dissipata per unità di volume nel materiale riscaldato ( $W/m^3$ ). L'equazione qui riportata mostra che la potenza dissipata è proporzionale alla frequenza applicata, al fattore di perdita relativo del materiale e al quadrato del campo elettrico applicato.

Un altro importante parametro dielettrico da tenere in considerazione in un sistema di riscaldamento RF è lo spessore di penetrazione ( $d_p$ ) della potenza. Esso è definito come la profondità del dielettrico in corrispondenza della quale la potenza si riduce di un fattore  $1/e$  ( $e=2.718$ ) o del 36.9% rispetto al suo valore iniziale misurato sulla superficie del materiale. Tale grandezza, espressa in metri, può essere calcolata attraverso le proprietà dielettriche utilizzando la seguente formula:

$$(d_p) = \frac{c}{2\pi f \sqrt{2\epsilon' \left[ \sqrt{1 + \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'}\right)^2} - 1 \right]}}$$

In cui  $c$  è la velocità della luce nel vuoto ( $c = 3 * 10^8 \text{ m/s}$ ).

### 3.4 Fattori che influenzano le proprietà dielettriche

Le proprietà dielettriche della maggior parte dei materiali variano secondo diversi fattori. Nei materiali igroscopici, come i polimeri, la quantità di acqua è generalmente il fattore dominante. Le proprietà dielettriche dipendono anche dalla frequenza del campo elettrico alternato applicato, dalla temperatura del materiale, dalla densità, dalla composizione e dalla struttura del materiale. In materiali granulari o particolati, la densità apparente della miscela aria-particelle è un altro importante fattore che influenza le proprietà dielettriche. Naturalmente esiste una dipendenza dalla composizione chimica e soprattutto dalla presenza di ioni mobili e di momenti di dipolo permanenti all'acqua e alle altre molecole che costituiscono il materiale di interesse.

#### ✓ **Umidità.**

L'acqua è uno dei costituenti principali della maggior parte dei materiali biologici. In generale, all'aumentare del contenuto di umidità, aumentano anche la costante dielettrica ed il fattore di perdita dei materiali dielettrici, mentre diminuiscono rapidamente al diminuire del contenuto d'acqua sino al raggiungimento di un livello critico ( $M_c$ ) di umidità. Al di sotto di questo livello, la riduzione del fattore di perdita è poco marcata a causa della presenza nel dielettrico dell'acqua legata.

Infine, durante il riscaldamento dielettrico, le zone più umide tendono ad assorbire maggiormente l'energia RF. Questo meccanismo contribuisce a livellare un'eventuale distribuzione non uniforme del contenuto di umidità. Tuttavia, l'effetto livellante è meno pronunciato quando il contenuto di umidità è al di sotto del valore critico;

✓ **Frequenza.**

Per materiali polari puri, il modello di Debye descrive l'andamento della costante dielettrica e del fattore di perdita in funzione della frequenza  $f$ . La dipendenza della costante dielettrica dalla frequenza è illustrata nella seguente equazione:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (2\pi f)^2 \tau^2}$$

In cui:

$\varepsilon_s$  = permittività relativa statica;

$\varepsilon_{\infty}$  = permittività relativa ad alta frequenza;

$\tau$  = tempo di rilassamento ovvero il tempo necessario affinché la polarizzazione raggiunga un valore pari ad  $1/e$  volte (36.8%) il valore corrispondente a quello dell'istante in cui il campo elettrico è rimosso.

Secondo il modello di Debye, la costante dielettrica diminuisce all'aumentare della frequenza: ad  $f \rightarrow 0$  corrisponde il valore di massimo pari a  $\varepsilon_s$ , mentre per  $f \rightarrow \infty$  si ha il valore di minimo pari a  $\varepsilon_{\infty}$ . Per il fattore di perdita, la dipendenza dalla frequenza si esplica sia attraverso la rotazione dipolare ( $\varepsilon_d''$ ) che attraverso la polarizzazione ionica ( $\varepsilon_{\sigma}''$ ):

$$\varepsilon'' = \varepsilon_d'' + \varepsilon_{\sigma}'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty} (2\pi f \tau)^2}{1 + (2\pi f)^2 \tau^2} + \frac{\sigma}{2\pi f \varepsilon_0}$$

In cui  $\sigma = \left[ \frac{S}{m} \right]$  è la conduttività ionica del dielettrico.

Come si può notare dalla Figura 2, il contributo di  $\varepsilon_{\sigma}''$  diminuisce all'aumentare della frequenza, mentre il contributo di  $\varepsilon_d''$  diviene significativo per alti valori della frequenza, specialmente nel range delle microonde ( $f > 300$  MHz).

✓ **Temperatura.**

Tendenzialmente, il fattore di perdita  $\varepsilon''$  aumenta all'aumentare della temperatura nel range delle RF poichè il termine  $\varepsilon_{\sigma}''$  aumenta a causa della diminuzione della viscosità (il che comporta un aumento della mobilità ionica), mentre diminuisce per alti valori della frequenza (nel range delle microonde) poichè, all'aumentare della temperatura, diminuisce

il valore del tempo di rilassamento e si riduce il valore di  $\varepsilon''_d$ . La costante dielettrica  $\varepsilon'$  diminuisce all'aumentare della temperatura per effetto dell'aumento dei moti browniani delle molecole;

✓ **Densità.**

Nei sistemi aria – solido, per esempio solidi polverizzati o in forma granulare, la densità di bulk gioca un ruolo fondamentale nel determinare il valore della permittività del sistema; in letteratura esistono infatti due equazioni che permettono di calcolare la permittività media del sistema noti i valori delle proprietà dielettriche dell'aria e del solido: la prima è l'equazione dell'indice di rifrazione complesso:

$$(\varepsilon)^{1/2} = v_1(\varepsilon_1)^{1/2} + v_2(\varepsilon_2)^{1/2}$$

la seconda è l'equazione di Landau & Lifshitz, Looyenga :

$$(\varepsilon)^{1/3} = v_1(\varepsilon_1)^{1/3} + v_2(\varepsilon_2)^{1/3}$$

in cui  $\varepsilon$  è la permittività complessa della miscela,  $\varepsilon_1$  è la permittività del mezzo (per esempio l'aria) in cui le particelle di permittività  $\varepsilon_2$  sono disperse,  $v_1$  e  $v_2$  sono le frazioni volumetriche dei rispettivi componenti e sono tali che  $v_1 + v_2 = 1$ .

Inoltre  $v_2 = \rho / \rho_2$ , in cui  $\rho$  è la densità di bulk del sistema aria-particelle di solido, mentre  $\rho_2$  è la densità specifica del solido. L'equazione di Landau & Lifshitz, Looyenga risulta essere globalmente la miglior equazione in grado di descrivere la relazione tra la permittività di un solido e della relativa miscela solido polverizzato-aria.

### 3.5 Tipologie di elettrodo

È molto importante capire qual è il modo migliore per trasferire energia mediante RF. A seconda del particolare prodotto, l'efficienza del trasferimento di potenza è determinata dalla configurazione del sistema di elettrodi. In passato il design del sistema di elettrodi è stato determinato in gran parte dall'esperienza pregressa. Più recentemente, sono stati introdotti metodi di modellazione computerizzati, come l'analisi agli elementi finiti, allo scopo di consentire ai progettisti di ottimizzare il sistema di elettrodi per un particolare prodotto.

#### 3.5.1 Applicatore Through-Field o Flat Plate Electrode

L'applicatore più semplice è costituito da due piastre piane parallele che formano un condensatore. Questo prende il nome di elettrodo through-field o flat plate. Tale sistema viene generalmente



utilizzato per processare prodotti di 10 mm o più di altezza in monolayer o letti di prodotto fatti da pezzi di forma irregolare tipicamente di 5 mm o più di altezza.

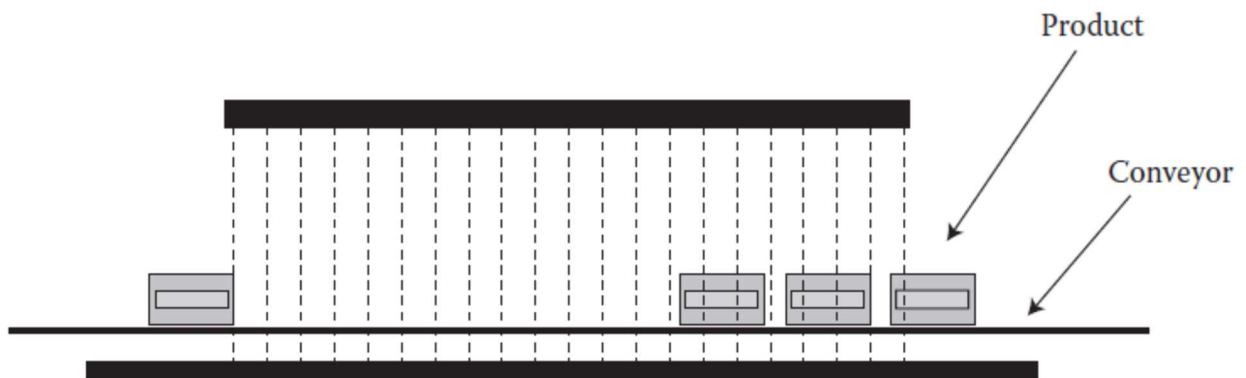


Figura 14. Elettrodo through-field o flat plate.

### 3.5.2. Applicatore Staggered

Durante la lavorazione di prodotti aventi normalmente uno spessore compreso tra 1 mm e 6 mm in monolayer, viene utilizzato un sistema di elettrodi detto staggered o rod. Questa configurazione di elettrodi trasferisce potenza RF in modo molto più efficace, a parità di prodotto, rispetto alla configurazione trough field. L'umidità nel prodotto è concentrata principalmente nella parte centrale del prodotto. La figura mostra come il trasferimento di potenza RF si concentri attraverso le aree ad alta umidità, ovvero il percorso a minor resistenza.

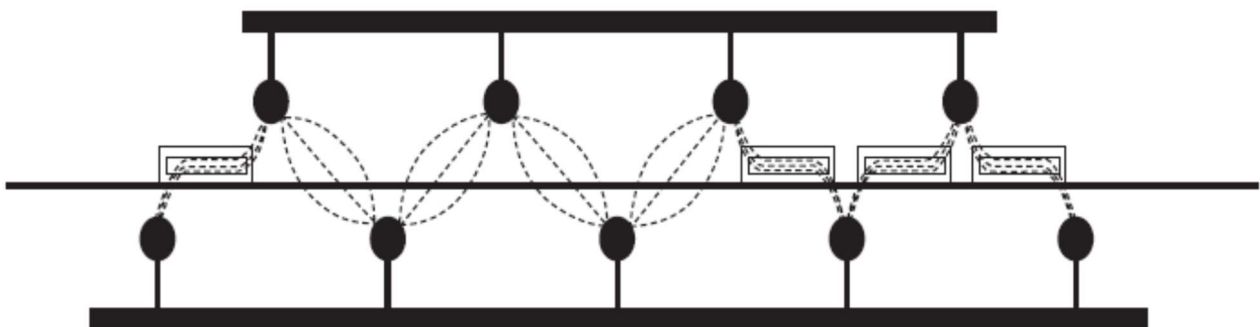
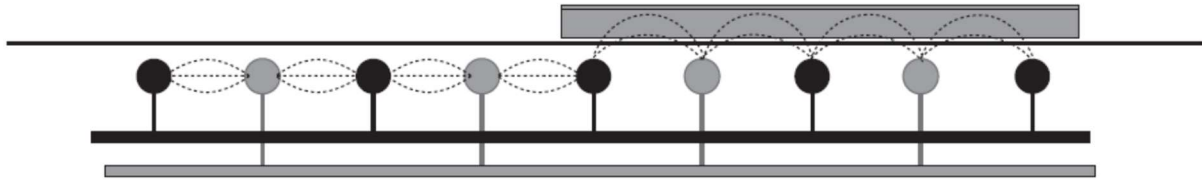


Figura 15. L'elettrodo staggered o rod.

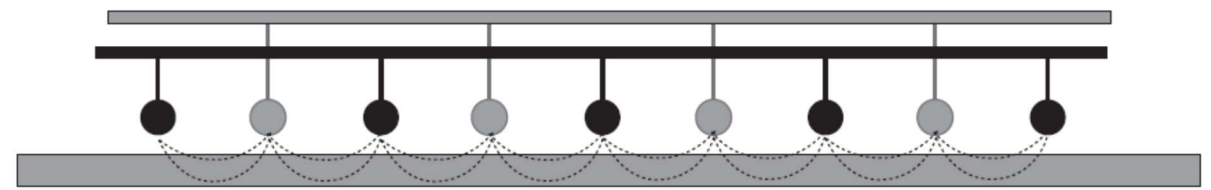
### 3.5.3. Applicatore Strayfield

Per prodotti molto sottili (ad esempio < 1mm), in particolare per quelli sotto forma di fogli o per prodotti in cui deve essere riscaldato o asciugato il rivestimento superficiale, è disponibile un terzo tipo di sistema di elettrodi, noto come strayfield o fringe-field. Questo sistema è diverso da quelli presentati precedentemente perché entrambe le polarità dell'elettrodo sono situate sotto (o sopra)

il prodotto. Le figure mostrano in che modo il campo elettrico tra le aste viene trasferito al prodotto, solitamente attraverso l'umidità. Questo tipo di sistema si trova normalmente negli essiccatori utilizzati per i rivestimenti a base d'acqua su carta (ad esempio per asciugare l'adesivo sulla copertina dei libri, ecc), ma non c'è motivo per cui non possa essere utilizzato per applicazioni su cibo, ad esempio quelle in cui si desidera solo l'essiccazione o il riscaldamento della superficie.



*Figura 16. L'elettrodo stray-field o fringe-field.*



*Figura 17. L'elettrodo stray-field o fringe-field invertito.*

Nel caso specifico del progetto di tesi per la deumidificazione dei polimeri, abbiamo utilizzato l'applicatore Through-Field.

## 4. Descrizione del prototipo RF a stato solido utilizzato per deumidificare il materiale polimerico

Il prototipo RF a stato solido che viene descritto in questo capitolo, è stato interamente studiato, progettato e realizzato da “Officine di Cartigliano S.p.A.” per la deumidificazione del materiale polimerico. Questa invenzione industriale è coperta da brevetto dal titolo: “Sistema a radiofrequenza per il trattamento termico di materiali dielettrici e metodo di gestione di tale sistema” P021008IT-01. [17]

L’invenzione industriale che caratterizza questo lavoro di tesi, si colloca nel settore del trattamento termico di materiali con caratteristiche dielettriche mediante l’applicazione di campi elettromagnetici oscillanti a radiofrequenza e in particolare, l’invenzione tecnologica si riferisce ad un generatore a radiofrequenza utilizzato in questi sistemi. L’impiego di apparecchiature a radiofrequenza per il trattamento termico di materiali dielettrici è ampiamente noto in svariati settori laddove si necessita riscaldare un materiale dielettrico. Apparecchiature a radiofrequenza possono trovare impiego nei trattamenti di asciugatura e/o deumidificazione nei cicli di produzione delle pelli, nel trattamento di prodotti alimentari, ad esempio nei trattamenti di liofilizzazione o pastorizzazione, nonché in ambito industriale nel trattamento di sostanze polimeriche, ad esempio nei trattamenti di essiccazione di tali sostanze.

### 4.1 Descrizione della macchina RF a stato solido.

In figura 18 si riporta un’illustrazione del prototipo utilizzato per la deumidificazione del materiale polimerico in cui sono stati evidenziati gli elementi che lo compongono.

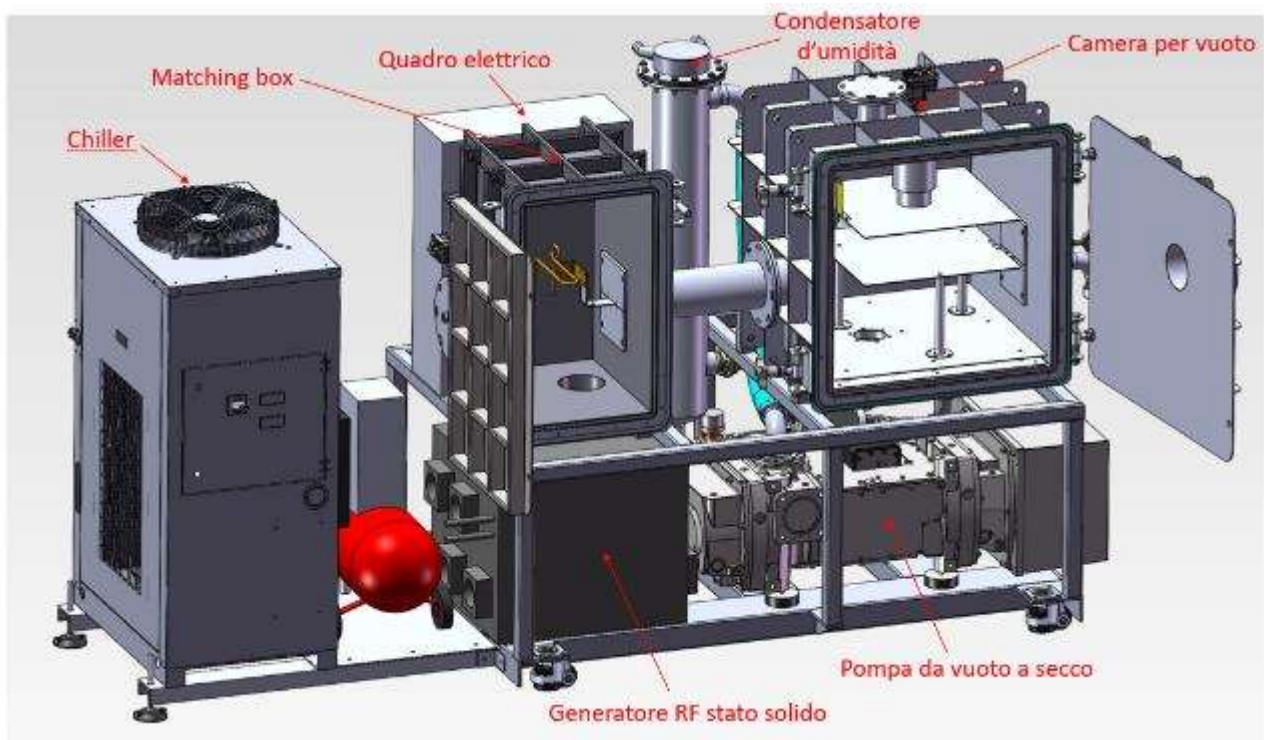


Figura 18. Prototipo per la deumidificazione del materiale polimerico con macchina RF.

Gli elementi che compongono il prototipo RF, descritti in senso orario in base all'immagine riportata sono:

✓ Chiller (sistema di raffreddamento a  $H_2O$ ):

Il chiller è una macchina refrigerante, il cui obiettivo è quello di abbassare notevolmente le temperature sfruttando dei gas frigoriferi ben noti. Viene molto utilizzato soprattutto in ambienti industriali. [18]

Il chiller utilizzato è il modello BV 130 prodotto da "Recold srl".

In tabella 6 vengono riportate le specifiche tecniche del chiller utilizzato.

I circuiti raffreddati dal chiller sono stati dotati di sensori di flusso, temperatura, pressione e regolazione automatica della portata d'acqua. I sensori di flusso e temperatura su ogni circuito di raffreddamento servono per misurare il rendimento dei componenti, valutando così l'efficienza energetica del processo in modo accurato.

Modelli RE		BV 130
Potenza frigorifera (1)	W	13.000
Potenza assorbita max (1)	kW	6
Corrente massima	A	10
Tensione di alimentazione	V~/Hz	400/3/50+N
Portata acqua refrigerata	lt/h	3.000
Prevalenza utile	bar	3
Capacità dell'accumulo	dm3	23
Temperature acqua limite	°C	3/50
Temperature ambiente limite (2)	°C	5/42
Dimensioni	mm	H 1400 L 540 P810
Peso (3)	kg	152
Attacchi idraulici	"	3/4
Pressione sonora (4)	dB(A)	46
Circuiti frigoriferi	Nr	1

Tabella 6. Specifiche tecniche Chiller Recold BV130.

✓ Matching box:

La matching box è costituita da un'induttanza e un condensatore variabile. Lo scopo di questo elemento è quello di garantire il medesimo valore d'impedenza tra il generatore e il carico, ovvero 50 ohm.

L'induttanza è stata progettata e realizzata da "Officine di Cartigliano S.p.A." mentre il condensatore variabile è fornito da "Comet AG".

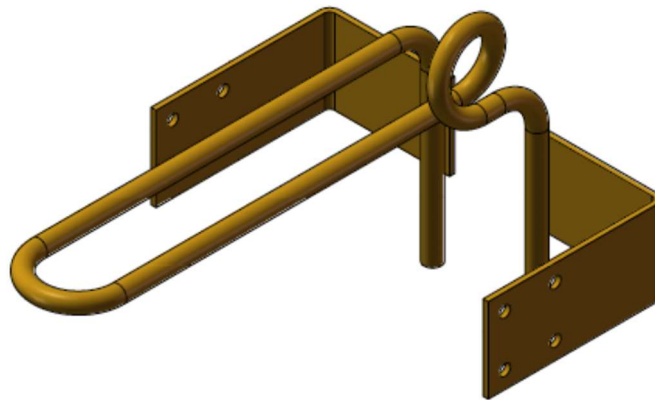


Figura 19. Induttanza della matching box.

- ✓ Quadro elettrico:  
Il quadro elettrico è costituito da un armadio elettrico chiuso in cui è contenuto il sistema di protezione, diagnosi e gestione dei componenti elettrici della macchina. Sono stati installati inoltre dei sensori di corrente, all'interno del quadro, su ogni circuito elettrico per individuare l'assorbimento elettrico di ogni singolo componente, in modo tale da valutare così l'efficienza energetica del processo con accuratezza.
  
- ✓ Condensatore d'umidità:  
Il condensatore d'umidità svolge la funzione di condensare in apposito serbatoio l'umidità contenuta all'interno del materiale polimerico. È posizionato tra la camera di trattamento e la pompa del vuoto.
  
- ✓ Camera o cavità per vuoto:  
La camera del vuoto è stata studiata e completamente realizzata da "Officine di Cartigliano S.p.A.". La camera è stata realizzata in acciaio AISI 304 e attraverso una flangia, è in comunicazione con la matching box. Pesa 175,7 kg ed è stata progettata per resistere a depressione di 1 mbar.

La camera del vuoto è costituita a sua volta da vari elementi:

1. Applicatore: è costituito da due piastre parallele che fungono da elettrodo positivo (piastra superiore) ed elettrodo negativo (piastra inferiore).
2. Attuatore movimento applicatore: è costituito da un sistema di attuatori lineari che vengono utilizzati per regolare la distanza tra le due piastre (elettrodi).
3. Sistema di celle di carico: sono situate sulla piastra alla base della camera e sono uno strumento di misura in grado di fornire il peso del materiale polimerico in tempo reale. Conoscendo quindi l'umidità iniziale del materiale polimerico, il prototipo fermerà il processo di deumidificazione una volta raggiunti i ppm target.  
Le celle di carico o meglio il trasmettitore di peso digitale a 4 canali utilizzato è il modello "DGT4" prodotte da "Dini Argeo scales-weighing systems". La sensibilità massima delle celle di carico collegabili è di 6 mV/V. La portata è di 50 kg.
4. Valvola modulante il vuoto: è presente all'esterno della cavità con lo scopo di

ottenere una pressione di vuoto desiderata e mantenuta nel tempo di processo mediante controllo ad anello chiuso.

5. Sensore di temperatura in fibra ottica: durante il processo di deumidificazione all'interno del materiale polimerico è stata posizionata un sensore di temperatura in modo tale da controllare in modo immediato e accurato il valore della temperatura del polimero.

I sensori di temperatura in fibra ottica utilizzati in questo progetto di tesi, sono costituiti da una guaina esterna in Teflon, sulla cui punta è fissato un cristallo GaAs (arseniuro di gallio). La sonda di temperatura a fibra ottica è completamente non conduttiva. Per lo studio del materiale polimerico è stato scelto di utilizzare dei sensori di temperatura in fibra ottica Optocon che offrono una completa immunità a RF, EMI, NMR e radiazioni a microonde con capacità di funzionamento ad alta temperatura, sicurezza intrinseca, per uso non invasivo. Le sonde di temperatura in fibra ottica sono inoltre progettate per resistere ad ambiente difficili e corrosivi.

I sensori di temperatura in fibra ottica hanno una precisione di  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$  con un tempo di risposta di 2s. Ciò consente misurazioni accurate e ripetibili.

Il sensore di temperatura in fibra ottica Optocon utilizzato in questo progetto di tesi è il modello "TS2" prodotto da "Weidmann Technologies Deutschland GmbH". [19]

In figura 20 vengono illustrati i vari componenti appena descritti contenuti all'interno della camera a vuoto.

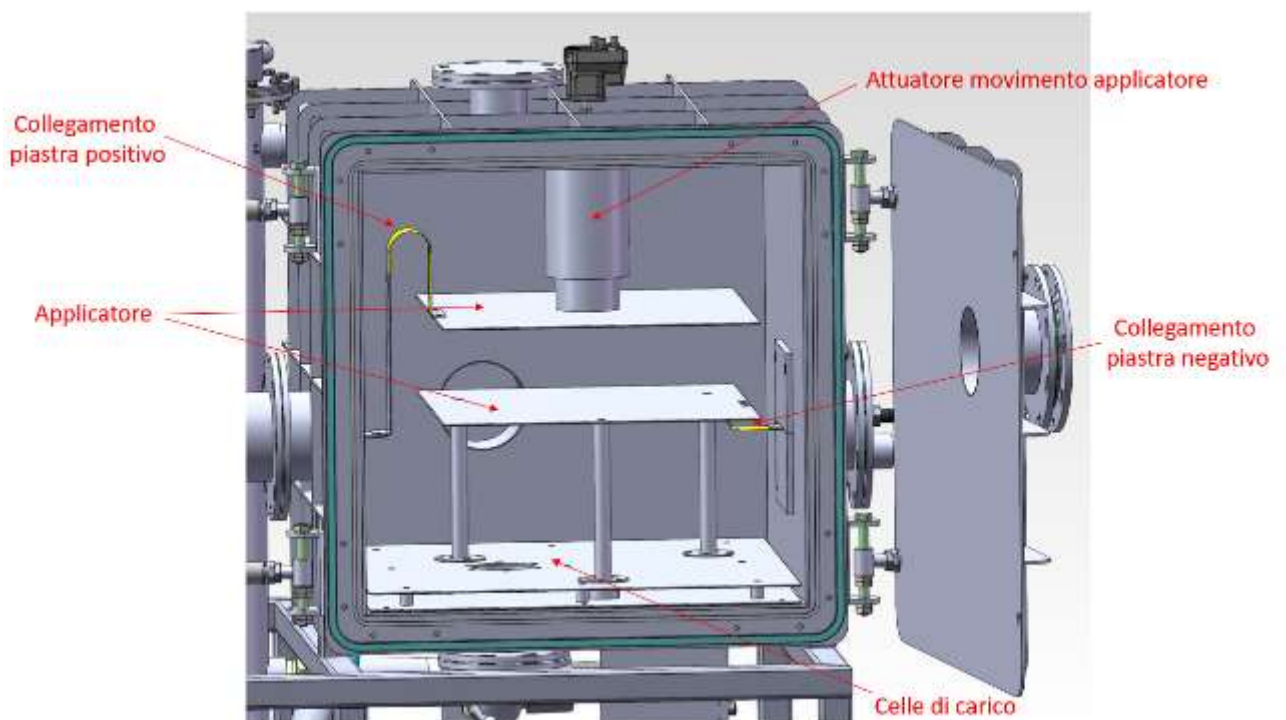


Figura 20. Dettaglio camera del vuoto.

- ✓ Pompa da vuoto a secco a compressione:  
La pompa utilizzata è una pompa da vuoto a secco a compressione dotata di stadio di pompaggio a vite. La pompa da vuoto a secco a compressione utilizzata è il modello “Dryvac DV 650” prodotta da “Oerlikon leybold vacuum”. La pompa è collegata alla camera per poter realizzarne al suo interno il vuoto.
- ✓ Generatore RF stato solido: converte l’energia elettrica prelevata dalla rete elettrica in campo elettrico a radiofrequenza. Nel capitolo successivo “4.3 Descrizione del generatore RF a stato solido” si riportano le caratteristiche tecniche.
- ✓ Installazione di una interfaccia touch screen con possibilità di download dei grafici e dei parametri di processo (report).
- ✓ PLC: Il PLC acronimo di “Program Logic Control” è un sistema di controllo, gestione e diagnostica, ovvero un dispositivo per l’automazione della macchina. Il PLC permette di regolare la potenza erogata dal generatore RF e di controllare la frequenza di lavoro. Il software permette inoltre di visualizzare i grafici dei parametri di processo nel tempo. Il PLC utilizzato è il modello “XV-303” prodotto da “Eaton”.  
Al PLC è collegato un innovativo sistema di comunicazione per quadri elettrici industriali, componenti di automazione nel quadro di comando e periferiche che prende il nome di SmartWire-DT. Questo sistema è in grado di ridurre la complessità e il costo del collegamento dei componenti nel quadro elettrico offrendo piena visibilità dell’intera rete.
- ✓ azionamento automatico del condensatore variabile per avere un matching tra generatore e applicatore, aggiornato in tempo reale. Questo consente di lavorare sempre con massima efficienza (tracking del punto di lavoro ottimale).

#### 4.2 Descrizione del sistema di funzionamento RF della macchina a stato solido

In figura 21 si riporta uno schema del funzionamento del trattamento di deumidificazione applicato a materiali dielettrici. Il generatore elettrico è in grado di generare un segnale di uscita a RF ad una desiderata potenza di uscita direttamente ai mezzi applicatori. I mezzi applicatori a loro volta sviluppano un campo elettromagnetico in corrispondenza di una zona di ricevimento del materiale dielettrico, cioè la zona in cui viene posizionato il materiale da analizzare. I mezzi applicatori sono costituiti da una coppia di elettrodi affacciati, disposti in modo tale che la zona di ricevimento del materiale elettrico da trattare possa ricevere un campo elettromagnetico oscillante alla frequenza di lavoro nel campo della RF. Il materiale dielettrico da trattare viene inserito in questa zona intermedia. L’effettiva forma dei mezzi applicatori dipenderà dalla natura del materiale dielettrico da trattare. Tra l’uscita del generatore elettrico e i mezzi applicatori viene posta la matching box (o adattatore di impedenza) con l’obiettivo di massimizzare il trasferimento di potenza dal generatore ai mezzi applicatori.

L’elemento chiave della tecnologia è costituito dal generatore a RF che verrà descritto nel dettaglio nel prossimo paragrafo.

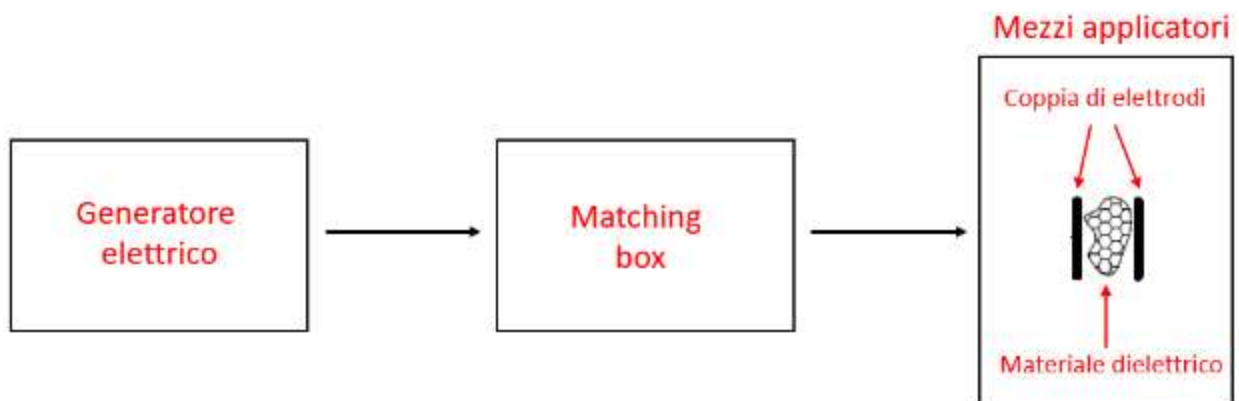


Figura 21. Vista schematica di un sistema a radiofrequenza per il trattamento termico di un materiale dielettrico secondo l'invenzione.

In figura 22 si riporta lo schema base per il trattamento di prodotti a radiofrequenza con la tecnologia a stato solido.

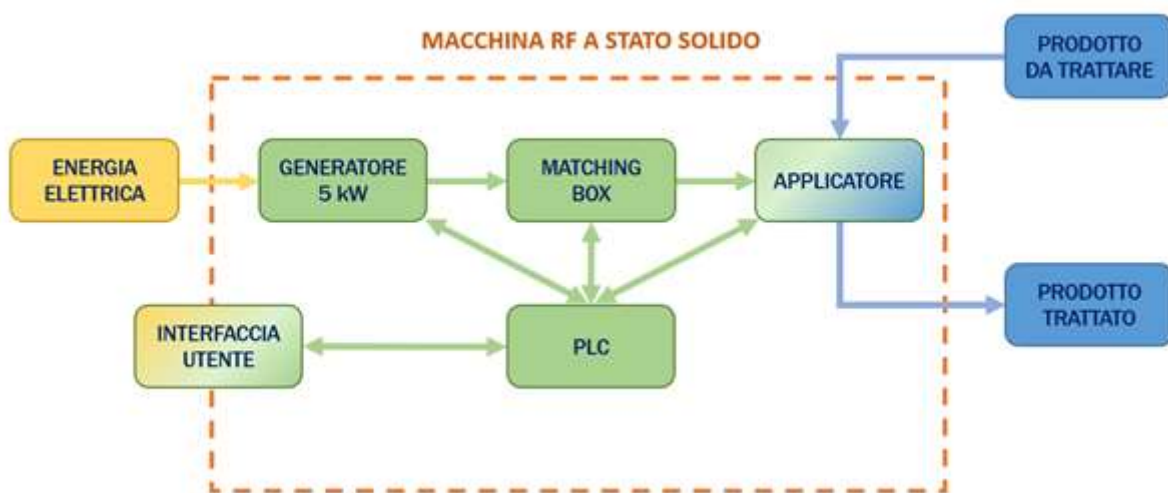


Figura 22. Schema generale per trattamento di prodotti a radiofrequenza con tecnologia a stato solido.

In figura 23 si riporta in dettaglio lo schema della macchina a RF utilizzata per la deumidificazione del materiale polimerico.



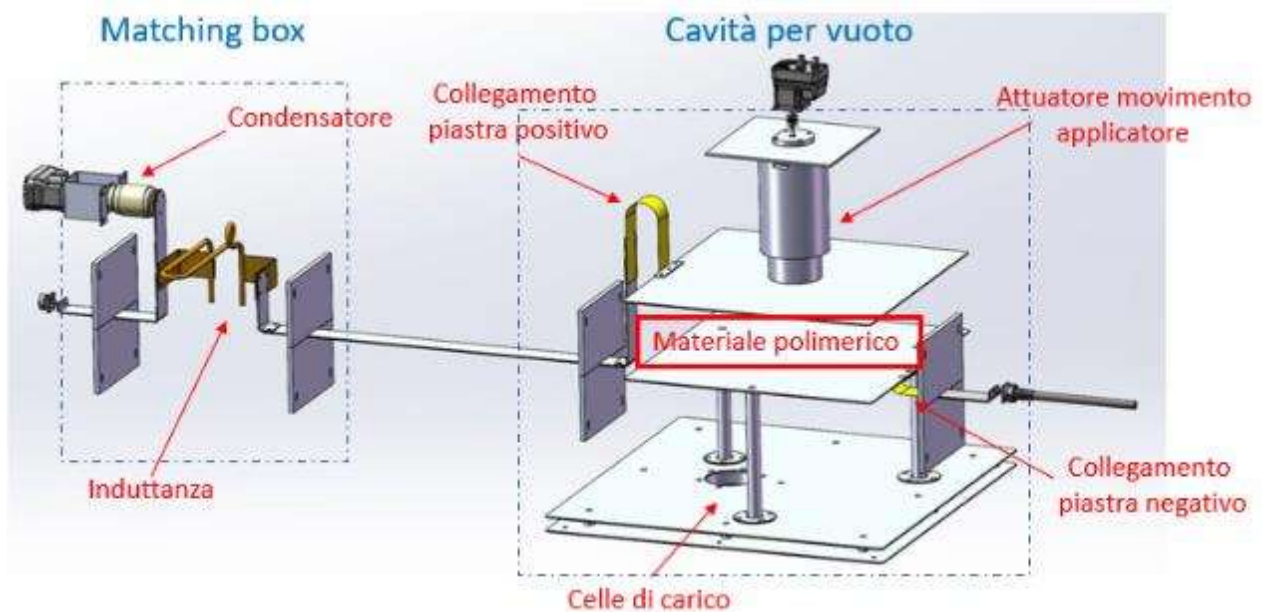


Figura 23. Schema di funzionamento prototipo RF.

#### 4.3 Descrizione del generatore RF a stato solido

Il generatore utilizzato per il funzionamento della macchina è un generatore a 5kW e 27MHz ideato e realizzato dall'azienda "Officine di Cartigliano S.p.A.". La tecnologia alla base di questo generatore innovativo è la tecnologia dei semiconduttori (anche definita "a stato solido").

Il generatore elettrico costituisce quindi la vera innovazione di questa macchina per la deumidificazione del materiale polimerico. Esso svolge la funzione di generare un segnale di uscita a 27,12 MHz.

Il sistema a RF utilizzato adotta la 50-ohm technology, una tecnologia proveniente dall'industria delle comunicazioni.

Prima dell'utilizzo dell'innovativa tecnologia "a stato solido" descritta e utilizzata in questo progetto di tesi, la generazione di energia RF dal generatore RF veniva "creata" mediante valvole a vuoto, generalmente triodi, in modalità oscillatore, utilizzate all'interno di un circuito risonante e ad alta tensione. L'energia RF generata dal generatore RF viene quindi trasmessa all'applicatore per il trattamento del materiale dielettrico. Tuttavia, questa tecnica nota alla generazione di energia RF presentava alcuni limiti ed inconvenienti.

La nuova e innovativa tecnologia a stato solido sfrutta un generatore RF per sistemi di trattamento termico di materiali dielettrici che presenta una serie di vantaggi tra cui:

- ✓ riduzione degli ingombri/ dimensioni rispetto ai sistemi della tecnica nota;
- ✓ controllo efficace sulla stabilità della frequenza di lavoro rispetto ai sistemi di tipo noto;
- ✓ rendimento globale superiore rispetto ai sistemi di tipo noto;
- ✓ permette di ottimizzare la configurazione dell'applicatore e la sua interazione con il materiale da trattare.

In figura 24 si riporta l'architettura del generatore utilizzato.

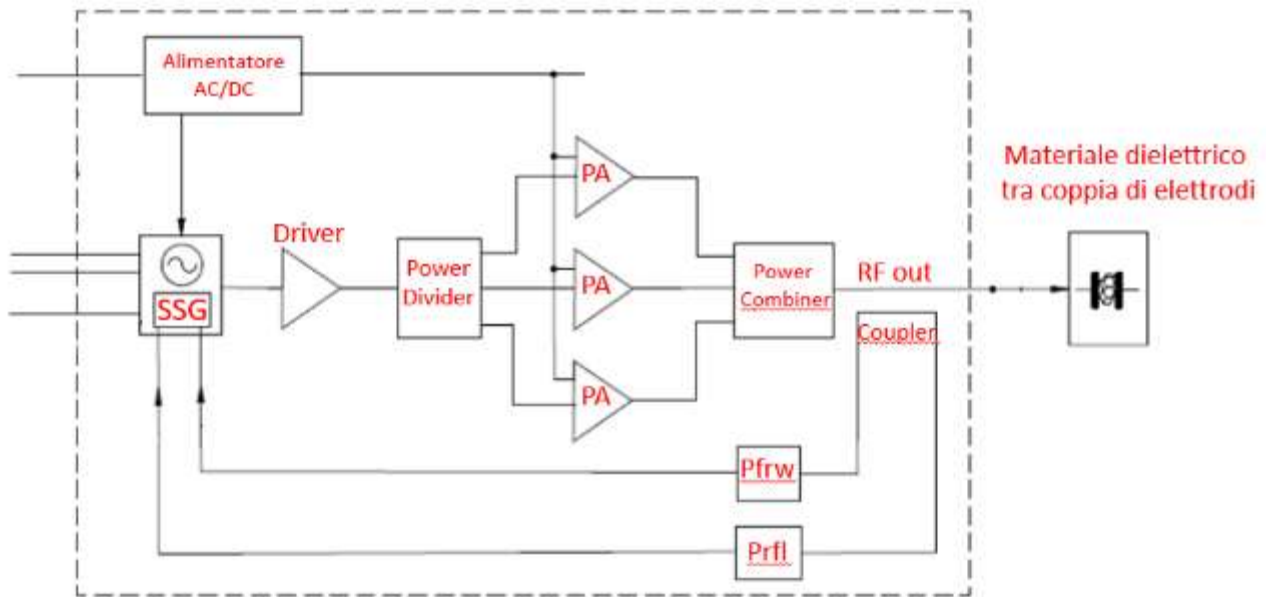


Figura 24. Diagramma dell'architettura del generatore elettrico

Le varie unità che costituiscono questo generatore elettrico sono:

- ✓ Generatore di piccoli segnali (SSG) o unità di generazione di segnali a RF ad un primo livello di potenza (SSG, acronimo di "small signal generator").  
L'unità di generazione SSG presenta un livello di potenza fino a 25 dBm e si basa su una tecnica di modulazione dell'ampiezza di una forma d'onda sinusoidale CW (acronimo di "continuous wave"). Il livello di potenza trasferita al carico (mezzi applicatori), si ottiene variando linearmente il modulo dell'onda sinusoidale nel CW. L'unità di generazione di tipo SSG è composta da un sintetizzatore preferibilmente con filtro e comprende un microcontrollore adatto a controllare la generazione dei segnali. Al microcontrollore afferiscono i segnali di feedback provenienti dall'uscita del generatore elettrico. L'obiettivo di SSG è quello di generare i segnali RF con il valore di frequenza desiderato e controllare le operazioni dei singoli canali del sistema.
- ✓ Alimentatore che alimenta l'unità di generazione di segnali a RF. L'alimentatore comprende un convertitore AC/DC avente un'uscita 6V DC per alimentare l'unità di generazione.
- ✓ Amplificatore di potenza o mezzi di amplificazione (PA, acronimo di "Power Amplificator") sono adatti ad amplificare i segnali RF provenienti dal generatore di piccoli segnali ed a innalzare il livello di potenza in uscita al generatore elettrico. I mezzi di amplificazione comprendo tre stadi di amplificazione disposti in una configurazione in parallelo. Gli stadi di amplificazione comprendono almeno un componente elettronico attivo allo stato solido che solitamente è un semiconduttore al silicio (come ad esempio può essere: MOSFET, LD MOS oppure IGBT) o nitruro di gallio.  
L'utilizzo del componente elettronico attivo allo stato solido anziché valvole a vuoto (triodi), come nei sistemi dell'arte nota, permette di ottenere numerosi vantaggi rispetto a quest'ultimi. Un primo vantaggio consiste nella riduzione degli ingombri/dimensioni del generatore elettrico e del sistema nel suo complesso; le tensioni di alimentazione che

garantiscono il funzionamento del generatore risultano notevolmente ridotte rispetto alle elevate tensioni richieste per il normale funzionamento delle valvole a vuoto (triode); maggiore controllo della stabilità della frequenza di lavoro rispetto ai sistemi di tipo noto e consente la riduzione della presenza di armoniche nella generazione dell'energia. Questo comporta un migliore comportamento rispetto agli standard normativi e di sicurezza, compresi quelli relativi alle interferenze elettromagnetiche (EMI), e/o una semplificazione in fase di progettazione del sistema in relazione al filtraggio EMI. Anche l'utilizzo di una pluralità di stadi di amplificazione rappresenta un ulteriore aspetto vantaggioso.

Gli stadi di amplificazione sono alimentati dall'alimentatore con ad esempio una tensione 65 V DC. L'alimentatore fornisce la potenza richiesta al generatore elettrico dal carico durante il funzionamento.

- ✓ Dispositivo divisore di potenza (PD, acronimo di "Power divider"): è situato tra l'unità di generazione di tipo SSG e gli stadi di amplificazione. Questo dispositivo ha il compito di suddividere il segnale in uscita dall'unità di generazione SSG prima della sua applicazione ai mezzi di amplificazione. Il divisore di potenza alimenta i mezzi di amplificazione in modo sincronizzato.
- ✓ Dispositivo di pilotaggio (o driver): è situato tra l'unità di generazione di tipo SSG e il divisore di potenza. Svolge la funzione di preamplificare il segnale proveniente dall'unità di generazione del tipo SSG.
- ✓ Dispositivo combinatore di potenza (PC, acronimo di "Power combiner"). È situato in uscita dagli stadi di amplificazione e svolge la funzione di combinare i segnali di potenza in uscita dagli stadi di amplificazione prima dell'applicazione ai mezzi applicatori.
- ✓ Sensori di potenza trasmessa e riflessa (P<sub>trw</sub> e P<sub>rfl</sub>): sono accoppiati all'uscita del generatore elettrico per fornire i segnali di feedback al microcontrollore.

Infine l'uscita del generatore elettrico, o meglio l'uscita del dispositivo combinatore di potenza ("Power combiner") è connessa al mezzo applicatore.

Il sistema appena descritto mostra quindi nel complesso una serie di vantaggi:

1. Il generatore elettrico permette di ottimizzare la configurazione di collegamento ai mezzi applicatori e la conseguente interazione col materiale da trattare, determinando un processo di trattamento più uniforme del materiale.
2. Il generatore elettrico fornisce una migliore possibilità di determinare puntualmente i parametri fisici di processo in tempo reale (ad esempio temperatura e umidità della zona di ricevimento del materiale dielettrico).
3. Riduzione dei rischi di interferenza per i segnali di feedback.

Il sistema RF appena descritto raggiunge gli scopi e realizza i vantaggi menzionati in precedenza.

## 5. Deumidificazione del materiale polimerico

### 5.1 Introduzione

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di deumidificare i materiali polimerici considerati utilizzando la nuova tecnologia RF, e quindi confrontare le proprietà fisico-meccaniche, termiche, reologiche, elettriche, dielettriche, di resistenza alla fiamma e chimiche, del materiale polimerico pre e post processo di deumidificazione. Si è quindi verificato l'esistenza di una possibile variazione delle proprietà sopra elencate in funzione della percentuale di umidità residua.

I polimeri impiegati nel processo di deumidificazione sono: le poliammidi (PA6), il PiBiFlex 3560 (PBF3560) e il polipropilene (PP). Si sono scelti questi materiali polimerici in base alla loro polarità e igroscopicità. Si sono scelti quindi materiali polimerici con differenti capacità di assorbimento delle molecole d'acqua in modo tale da poter analizzare differenti processi di deumidificazione: PA6 è un polimero altamente igroscopico e molto polare, PBF3560 è un copolimero igroscopico (elastomero termoplastico) e PP è non igroscopico.

Di seguito, si riportano le principali caratteristiche dei polimeri citati.

### 5.2 Descrizione dei polimeri impiegati

#### 5.2.1 Poliammidi, PA6

Le poliammidi (PA) sono dei polimeri termoplastici così chiamate per il caratteristico gruppo ammidico (CONH) che presentano nella catena principale. Le poliammidi sono polimeri sintetici, derivanti dalla polimerizzazione per condensazione di composti bifunzionali quali gli amminoacidi e i lattami o di una diammina e un acido bicarbossilico con formazione di legami ammidici -NH-CO-.

Il termine nylon è utilizzato come termine generico per le poliammidi sintetiche. Ogni tipo di nylon è contraddistinto da un numero che rappresenta quanti atomi di carbonio sono contenuti nella catena del monomero.

Nylon 6 è la poliammide che proviene dalla polimerizzazione dell' $\epsilon$ -caprolattame: in questo monomero sono presenti infatti sei atomi di carbonio. La sintesi del nylon 6 può essere così schematizzata come riportato in figura 25:

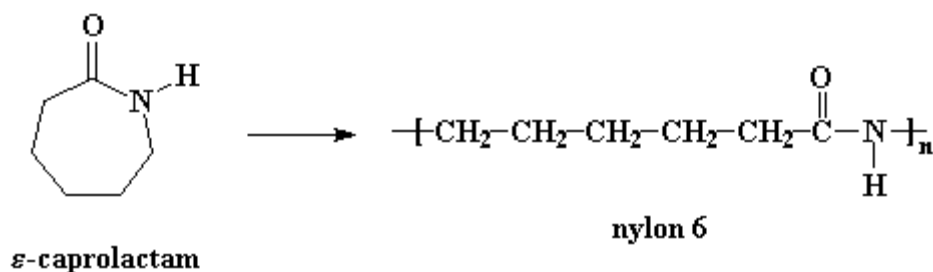


Figura 25. Reazione di formazione del nylon 6.

I gruppi ammidici che le costituiscono sono molto polari e possono legarsi tra loro attraverso legami a idrogeno. Questi legami determinano infatti la tenacità, la resistenza alle temperature e il modulo di elasticità elevato. Le poliammidi, comunemente chiamate anche nylon, presentano la catena principale regolare e simmetrica che conferma la struttura cristallina del materiale polimerico.

La cristallinità delle poliammidi è influenzata dalla velocità di raffreddamento che può variare tra il 10% che corrisponde ad un raffreddamento rapido del materiale che è quindi caratterizzato da una struttura a grana fine e tenacità elevata, e il 50-60% che corrisponde a un raffreddamento lento e un materiale finale caratterizzato da una struttura che presenta sferuliti grandi, elevata solidità, modulo elastico elevato, alta resistenza all'abrasione e un minore assorbimento d'acqua.

Il PA6 viene molto utilizzato in tutti i sistemi di trasformazione comuni ai termoplastici in quanto presenta ottime caratteristiche di scorrimento e resistenza all'usura e ottime proprietà meccaniche. È resistente a: solventi, oli, grassi, carburanti, soluzioni alcaline poco concentrate e ai chetoni. Non è resistente a forti concentrazioni alcaline o di acidi. Viene impiegato nella fabbricazione di: manufatti tecnici quali cuscinetti, ruote dentate, rulli, viti, raccordi, rivestimenti, automotive, lastre, parti per elettrodomestici, guarnizioni e fibre. Come tutte le poliammidi a secco subito dopo lavorazione sono rigide e molto fragili, mentre in seguito all'assorbimento di umidità dall'atmosfera o al condizionamento in acqua, esse diventano più tenaci e resistenti all'abrasione, ed il modulo elastico diminuisce.

L'igroscopicità dei nylon è legata alla polarità dei gruppi ammidici: l'idrogeno legato all'azoto presenta una debole carica positiva dal momento che 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 anche presente il gruppo carbonilico che forma legami deboli con l'idrogeno presente nelle molecole d'acqua, come si può osservare in figura 26.

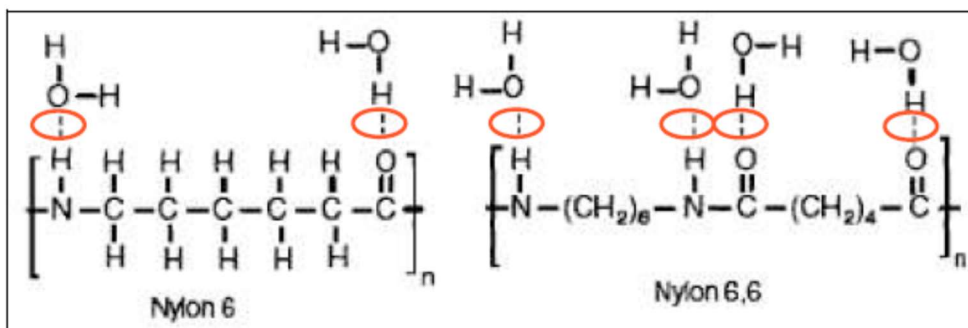


Figura 26. L'assorbimento di umidità nelle poliammidi (nylon 6 e nylon 6,6) è legato alla polarità dei gruppi ammidici.

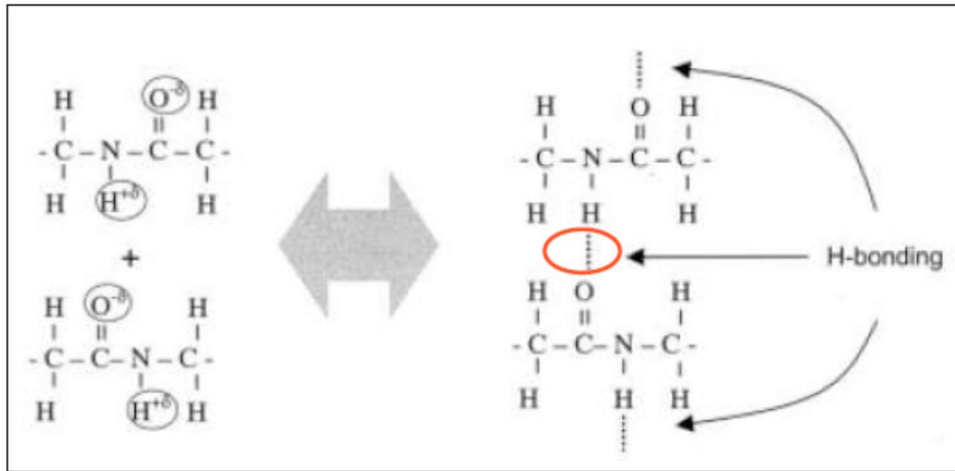
Aumentando il rapporto fra i gruppi  $\text{CH}_2$  e i gruppi  $\text{CONH}$ , diminuisce la capacità di assorbire acqua, mentre aumentando la distanza tra i gruppi ammidici (aumentando il numero di gruppi  $\text{CH}_2$ ) le forze intermolecolari diminuiscono.

In questo lavoro di tesi si è utilizzato il nylon 6 (PA6) prodotto dall'azienda "Plantura Italia srl". Il polimero è altamente igroscopico e assorbe molecole d'acqua formando legami a ponte d'idrogeno come si osserva in figura 27. Tali legami a idrogeno 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,

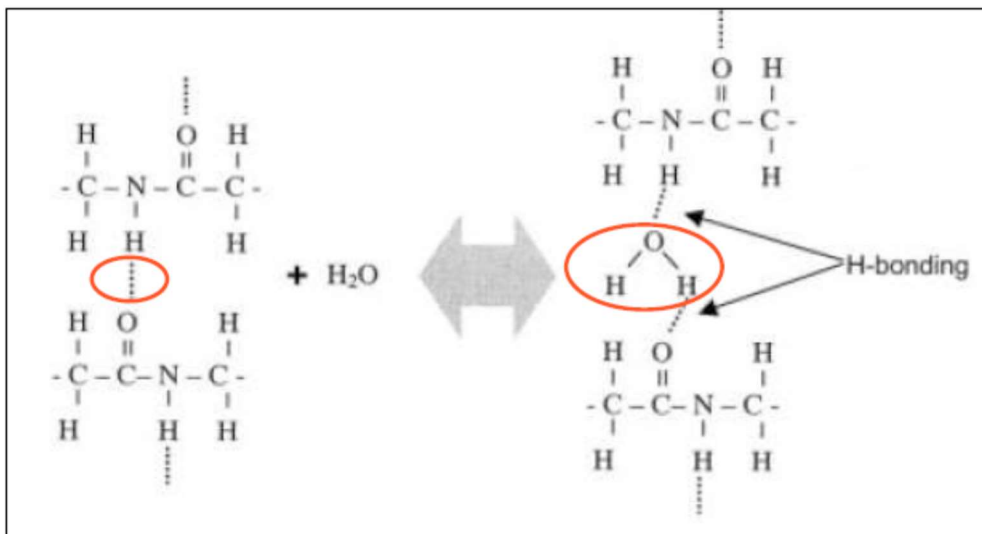
aumentando la tenacità del polimero rendendolo meno fragile, e spostando la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) a valori più bassi.

[4] [20] [21]

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



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



*Figura 27. 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 0,05 % (500 parti per milione o ppm) nei granuli di poliammide 6.

Il prodotto da trattare si presenta sottoforma di granulato di colore bianco/trasparente, come si può osservare dall'immagine riportata in figura 28.

In "Appendice 2-Schede tecniche materiale polimerico" viene riportata la scheda tecnica del materiale utilizzato.



*Figura 28. Granuli polimerici di PA6.*

#### 5.2.2 PiBiFlex 3560, PBF3560

Il PBF3560 è un elastomero termoplastico a blocchi polietero poliesteri (TPC-ET), copolimero a blocchi. La base di partenza è PBT (Polybutilentereftalato). Il copolimero è prodotto dall'azienda "Plantura Italia srl".

#### Nuova gamma di elastomeri termoplastici

I tecnopolimeri PBF3560 nascono dalla "combinazione macromolecolare" di blocchi rigidi di poliesteri (segmento cristallino) e di blocchi flessibili a catena lunga di polieteri (segmento amorfo). Tale combinazione conferisce al polimero un comportamento unico, in quanto la parte rigida della molecola conferisce stabilità dimensionale e proprietà meccaniche da polimero semicristallino, mentre la parte flessibile, con temperature di transizione vetrosa relativamente basse, garantisce al materiale eccellenti proprietà elastomeriche. Risulta evidente come la parte "rigida" sia sostanzialmente un PBT, mentre quella "flessibile" è costituita da polieteri. Risulta anche evidente come, con il crescere del numero "n", diminuisca la rigidità del polimero, in quanto la quantità delle parti flessibili aumenta. In senso contrario, se paradossalmente "n" fosse uguale a 0, il polimero diventerebbe praticamente un semplice PBT.

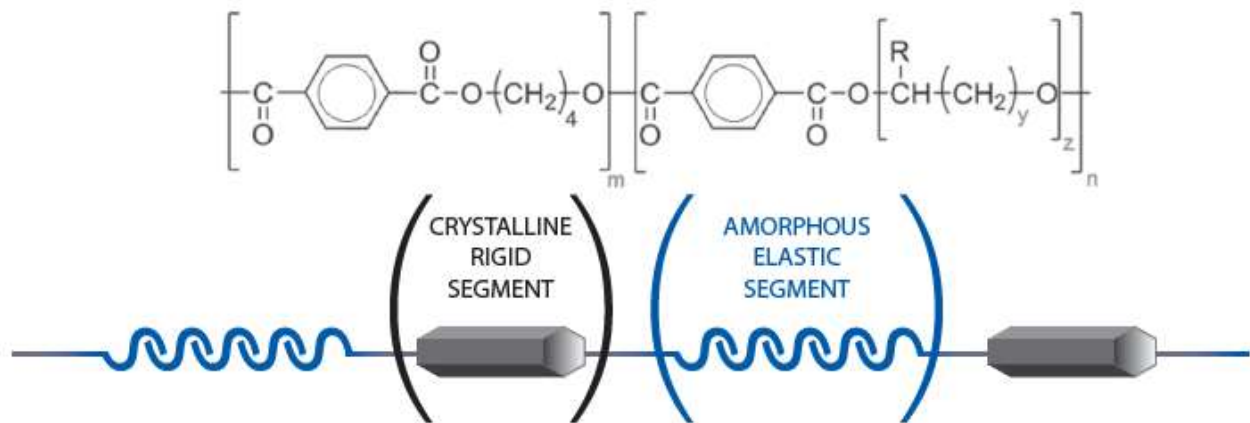


Figura 29. Macromolecola che compone PBF3560.

#### Caratteristiche chimico-fisiche:

La famiglia PBF3560 rappresenta un ottimo compromesso tra varie proprietà:

- caratteristiche meccaniche poco influenzate dalla temperatura in un range tra  $-40^{\circ}\text{C}$  e  $+120^{\circ}\text{C}$ ;
- elevata resistenza meccanica grazie alla sua parziale natura di poliestere;
- buona resilienza;
- buona resistenza all'abrasione;
- elevata resistenza chimica grazie alla natura semicristallina;
- brillantezza superficiale e buona verniciabilità;
- saldabile con le varie tecniche convenzionali;
- stampabile con inchiostri a sublimazione, tampografia e serigrafia;
- marcabile al laser con le tecniche più tradizionali;
- adatta per la sterilizzazione con radiazioni gamma, ossido di etilene e autoclave a vapore.

#### Applicazioni industriali e nei beni di largo consumo

Il campo applicativo dei tecnopolimeri PBF3560 è estremamente ampio e spazia dalle applicazioni industriali, al packaging, fino al settore sport e tempo libero. In campo automobilistico viene impiegato in moltissime applicazioni differenti, quali, ad esempio: guarnizioni, connettori, guaine per cavi nei sistemi elettronici, clip, smorzatori di vibrazioni, tubi per fluidodinamica, monofili per supporti di sedili e molti altri. La sua idoneità al contatto alimentare e l'assenza di plastificanti rende questo prodotto adatto per molteplici applicazioni anche nel settore dei beni di largo consumo, quali per esempio: utensili da cucina, giocattoli, applicatori nel settore della cosmesi e soluzioni di packaging innovativo. [22]

#### Importanza della deumidificazione di PBF3560

La matrice che compone questo copolimero contiene butandiolo che, quando perde una molecola di  $\text{H}_2\text{O}$  diventa instabile e chiudendosi ad anello su sè stesso porta alla formazione di THF, il tetraidrofurano sospetto di attività cancerogena. Il THF è una sostanza volatile ed esibisce una certa tossicità acuta per via orale e per contatto dermico (irritante). La UE classifica il tetraidrofurano come "Infiammabile" e "irritante".



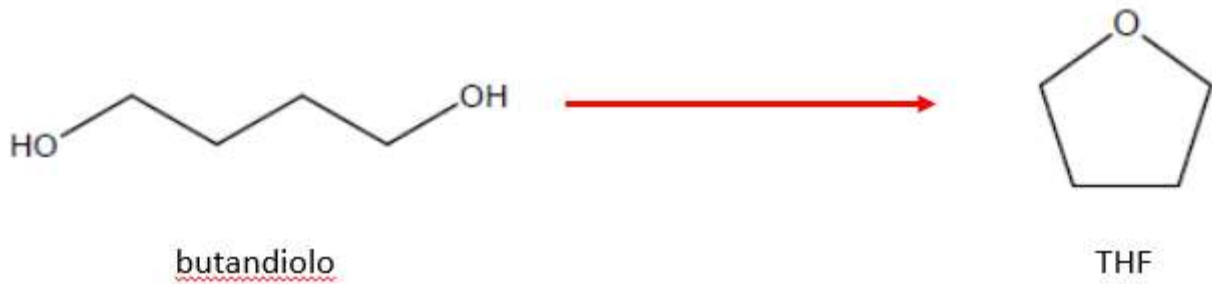


Figura 30. Reazione di formazione di THF.

Con il processo di deumidificazione è possibile diminuire i livelli di THF dal materiale polimerico e di conseguenza abbassare il livello di tossicità: il processo consiste in un preriscaldamento della parte poliestere e successivamente viene fatto il vuoto, con cui viene tolto il THF. Per questo motivo si ritiene di una certa importanza il trattamento del materiale polimerico con RF.

Per gli elastomeri termoplastici è solitamente richiesto un contenuto di umidità inferiore allo 0,02% (200 ppm) nei granuli di PBF3560.

Il prodotto trattato si presenta di colore bianco e compatto al tatto, come si può osservare dall'immagine riportata in figura 31.

In "Appendice 2-Schede tecniche materiale polimerico" viene riportata la scheda tecnica del materiale utilizzato.



Figura 31. Granuli polimerici di PBF3560.

### 5.2.3 Polipropilene, PP

Il PP viene prodotto mediante polimerizzazione del propilene. Si tratta di un materiale termoplastico semicristallino resistente e rigido e fonde a temperature elevate.

#### Struttura chimica

Grazie al processo di polimerizzazione, i gruppi CH<sub>3</sub> del PP possono disporsi su lati diversi della catena, determinando così caratteristiche totalmente diverse.

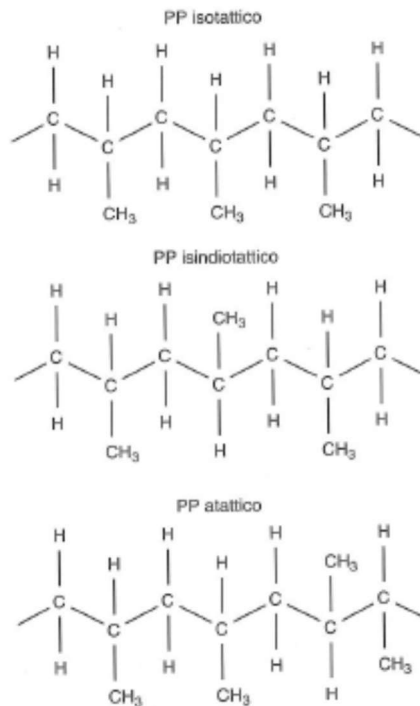


Figura 32. Disposizione nelle catene del PP isotattico, PP sindiotattico e PP atattico.

Nel PP isotattico la maggior parte dei gruppi CH<sub>3</sub> possono essere disposti sullo stesso lato della catena C oppure a spirale rivolti verso l'esterno. Nel PP sindiotattico i gruppi di CH<sub>3</sub> sono disposti in modo alternato sul lato opposto della catena principale, mentre nel PP atattico i gruppi CH<sub>3</sub> sono distribuiti in modo statistico sui lati della catena. Il PP atattico ha la stessa consistenza del caucciù non vulcanizzato. Il PP isotattico è più importante dal punto di vista quantitativo. Il prodotto più interessante dal punto di vista commerciale è quello isotattico: è un polimero semicristallino caratterizzato da un elevato carico di rottura, una bassa densità, una buona resistenza termica e all'abrasione.

Il metodo base di sintesi è la polimerizzazione per precipitazione a bassa pressione in gas propano con catalizzatori Ziegler metallorganici in sospensione di idrocarburi, modificati in senso stereospecifico secondo Natta. In questo caso si formano delle parti di PP atattico, che portano alla formazione di un prodotto prevalentemente più plastico e meno resistente al calore.

### Caratteristiche

Le varie formulazioni di PP disponibili sono più numerose che per gli altri materiali sintetici. La struttura molecolare, il valore del peso molecolare medio, la distribuzione del peso molecolare, la cristallinità e la struttura sferolitica possono essere variati o influenzati in vario modo, e di conseguenza anche le caratteristiche come ad esempio la temperatura di transizione vetrosa si aggira attorno a 0°C; la costante dielettrica e il fattore di perdita dielettrico sono ampiamente indipendenti dalla temperatura e dalla frequenza; l'assorbimento e la permeabilità all'acqua del PP sono minimi. Grazie alle caratteristiche di non polarità, il PP è molto resistente dal punto di vista chimico: fino a 120°C mantiene le proprie caratteristiche di resistenza in presenza di soluzioni acquose.

Brucia con una debole fiamma dopo l'allontanamento della fonte di accensione. [4]

Per PP è richiesto un contenuto di umidità inferiore a 0,02% (200 ppm) nei granuli di polipropilene. Tuttavia, essendo il PP un materiale non igroscopico e presentandosi ad un'umidità a temperatura ambiente di circa 150 ppm, è privo di significato un suo possibile trattamento di deumidificazione.

Il prodotto da trattare si presenta sottoforma di granulato incolore e appare molto denso e compatto al tatto. Il polimero è prodotto dall'azienda "Plantura Italia srl".

In figura 33 viene riportata un'immagine del polimero in esame.

In "Appendice 2-Schede tecniche materiale polimerico" viene riportata la scheda tecnica del materiale utilizzato.



Figura 33. Granuli polimerici di PP.

### 5.3 Misuratore di umidità Aquatrac V

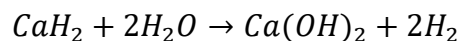
I metodi per la misura del contenuto di umidità all'interno dei materiali plastici sono di diverso tipo e si basano su principi diversi. Lo strumento utilizzato per misurare l'umidità residua in questo progetto di tesi nei materiali polimerici è l'Aquatrac V della Brabender Messtechnik, qui riportato in figura 34.



Figura 34. Misuratore di umidità Aquatrac V.

La misurazione dell'umidità con questo supporto mobile si basa sulla norma UNI EN ISO 15512: 2019 "Materie plastiche-determinazione del contenuto d'acqua". La misurazione dell'umidità residua avviene sfruttando il metodo dell'idruro di calcio.

Il materiale in pellet viene posto all'interno del contenitore cilindrico che viene successivamente sigillato e portato in vuoto. Il materiale viene poi riscaldato elettricamente ad una temperatura caratteristica per ogni materiale e l'acqua del campione evaporando viene a contatto con il reagente ( $\text{CaH}_2$ ) secondo la seguente reazione:



Il vapore acqueo rilasciato dal riscaldamento del materiale polimerico reagisce con l'idruro di calcio e la pressione nel sistema di misura aumenta a causa dello sviluppo dell'idrogeno. La pressione del gas è proporzionale alla quantità di umidità contenuta nel materiale polimerico da analizzare. La pressione del gas è la variabile misurata di questo metodo. Viene calcolato il rapporto tra la quantità di acqua e il peso del campione e il risultato viene visualizzato in %, ppm (parti per milione) e mg di contenuto d'acqua. Altre eventuali sostanze volatili non reagiscono con  $\text{CaH}_2$  e non influenzano la misura.

In figura 35 viene riportato uno schema di funzionamento del misuratore di umidità Aquatrac V.

Per i polimeri studiati in questo progetto di tesi è stata utilizzata come temperatura consigliata per svolgere la misurazione  $160^\circ\text{C}$  per PA6 e PBF3560, mentre  $130^\circ\text{C}$  per PP.

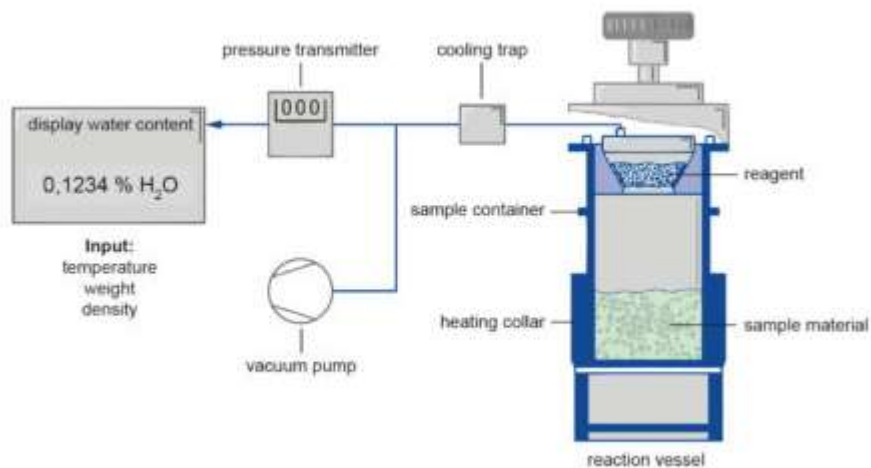


Figura 35. Schema di funzionamento del misuratore di umidità Aquatrac V.

L'idruro di calcio in forma granulare viene usato come reagente per questo strumento di misura ed è atossico, ecologico e facile da smaltire. Il reagente viene introdotto all'interno contenitore porta reagente con l'ausilio di un cucchiaino dosatore in dotazione. Non è necessario cambiare il reagente prima di ogni misurazione ma viene sostituito solamente quando diventa polveroso e/o si ingiallisce. La quantità di reagente utilizzata per le misurazioni non influisce sul valore della misura. La quantità di reagente utilizzato è di circa 3 cucchiaini (circa 0,3g). Per le misurazioni effettuate per questo progetto di tesi, il reagente è stato sostituito ogni mattina prima di iniziare le misurazioni in quanto si presentava polveroso e/o inutilizzato da più di 72h.

In figura 36 viene riportato nel dettaglio il recipiente di reazione.



*Figura 36. Recipiente di reazione Aquatrac-V.*

La quantità di materiale utilizzato per ogni misurazione varia in base alla % di umidità prevista. Manualmente, prima di ogni misura si imposta la % di umidità ipotizzata per il campione da analizzare e in base al valore inserito, lo strumento indica la quantità consigliata di campione da inserire. In generale si è potuto constatare che maggiore è il valore di umidità attesa minore è la quantità di campione prevista per l'analisi e viceversa.

In figura 37 vengono riportate le principali specifiche per l'Aquatrac-V.

### Specifiche AQUATRAC-V

Principio di misurazione / metodi di prova	Reazione chimica con idruro di calcio secondo DIN EN ISO 15512: 2019
Peso del campione / volume del campione	Da 0.1 g / max. 130 cm <sup>3</sup>
Risoluzione	0,01 mg / 1 ppm / 0,0001% H <sub>2</sub> O
Precisione	migliore di +/- 0,5 mg del valore finale del campo di misura (± 1%)
Campo di misura	0,0001 - 60% H <sub>2</sub> O (relativo) / 0,01 - 60 mg H <sub>2</sub> O (assoluto)
Misurazione delle temperature	60 °C - 200 °C con incrementi di 1 °C
Tempo di misurazione	Circa 10 - 60 min. a seconda del materiale
Schermo	%, ppm, mg
Interfacce	3 x USB 2.0, 1 x Ethernet
Alimentazione elettrica	100, 115, 230 V / 50/60 Hz / 450 W, a seconda della versione
Temperatura di esercizio	10 - 45 °C
Umidità dell'aria	5-95%, senza condensa
Classe di protezione	IP20
Dimensioni	(L x A x P) / Peso 510 x 325 x 230 mm / 14,2 kg

Figura 37. Specifiche Aquatrac-V

[23]

#### 5.4 Utilizzo dell'essiccatore per conservare l'umidità dei materiali polimerici.

L'essiccatore in figura 38 è stato utilizzato per "mantenere" l'umidità dei materiali polimerici dopo essere stati sottoposti al processo di deumidificazione. In particolare per i polimeri molto igroscopici come la PA6 che sono in grado di riacquistare molto velocemente l'umidità persa dopo il processo, è stato di fondamentale importanza per la riuscita dei test sperimentali. Infatti, ad ogni campionatura del materiale durante il processo, il materiale prelevato è stato inserito in opportune vials e inserito a sua volta nell'essiccatore. Successivamente il materiale è stato in parte misurato con l'Aquatrac e in parte conservato per svolgere le varie prove di caratterizzazione sul materiale.



*Figura 38. Essiccatore, gel di silice, vials contenenti materiale polimero.*

L'essiccatore utilizzato è in vetro borosilicato DURAN standardizzato secondo UNI EN ISO 13130.

L'essiccatore consente di stoccare/conservare sostanze sensibili all'umidità per lunghi periodi di tempo. È il sistema ideale per rimuovere l'umidità da solidi/polveri. Viene utilizzato principalmente per applicazioni che richiedono essiccazione sotto vuoto.

L'essiccatore qui illustrato è costituito da:

- ✓ Essiccatore in vetro DURAN con coperchio a pomo (DN 300, altezza 433mm).
- ✓ Piastra in porcellana per essiccatore (perforata con foro centrale d=20mm e altri fori d=5mm; d piastra= 280 mm).
- ✓ Anello di tenuta in gomma, assicura il vuoto eliminando la necessità del grasso al silicone. (DN 300mm)



- ✓ Gel di silice con indicatore arancione. Dimensione grani da 1 a 3 mm. Questo agente essicante auto-indicatore (gel di silice bianco) è privo di ogni metallo pesante e completamente compatibile con l'ambiente. Il gel è normalmente arancione quando è attivo ed ha una percentuale in peso di saturazione del 6%. Quando il gel assorbe umidità, il colore diventa bianco. La capacità totale di assorbimento è di circa 23% in peso al 40% di RH. Il range applicativo è identico a quello del gel di silice bianco. Il cambiamento di colore, tuttavia, rappresenta un grande vantaggio in quanto tiene monitorato il livello di saturazione. Il gel può essere rigenerato riscaldando ad una temperatura massima di 120 °C fino a che non torna al colore arancione originale.

Per l'essiccatore è stato utilizzato 1 kg di gel di silice.

In figura 39 viene illustrato un essiccatore dove vengono indicate in dettaglio le componenti.



Figura 39. Essiccatore utilizzato per "mantenere" l'umidità del materiale polimerico.

## 5.5 Analisi sperimentale

### 5.5.1 Importanza del processo di deumidificazione del materiale polimerico

Il materiale polimerico considerato è stato sottoposto a prove di deumidificazione utilizzando la macchina RF progettata e realizzato dall'azienda "Officine di Cartigliano S.p.A.". Lo scopo del lavoro è quello di verificare che, utilizzando un nuovo sistema di deumidificazione innovativo basato su una combinazione di RF e vuoto, è possibile ottenere migliori performance, quali:

- ✓ maggiore qualità del prodotto finito senza alterare il colore del materiale analizzato e un'umidità residua del granulo più uniforme;
- ✓ notevole riduzione dei tempi di deumidificazione;
- ✓ trattazione del prodotto con temperature idonee;
- ✓ notevole diminuzione del tempo del processo di deumidificazione;
- ✓ notevole riduzione dei costi di trattamento del materiale polimerico stesso

rispetto alla tecnologia ad aria calda ad oggi ancora utilizzata.

Il processo di deumidificazione è fondamentale per la trattazione del materiale polimerico, in quanto materiale non deumidificato correttamente presenta varie criticità tra cui la formazione di bave e striature brune.

Con questo processo innovativo si vuole inoltre sottolineare come questa nuova tecnologia sia "competitiva" rispetto ai sistemi di deumidificazione attuali che deumidificano il materiale polimerico utilizzando delle tramogge in cui viene insufflata aria calda e secca all'interno.

### 5.5.2 Prove di deumidificazione dei granulati polimerici

Il processo con cui viene trattato il materiale polimerico consiste nel riscaldare il materiale con la tecnologia RF affinché il suddetto materiale raggiunga la temperatura desiderata. Successivamente si porta la camera ad un vuoto di 20 mbar per il tempo necessario ad avere una diminuzione della temperatura del polimero di 10°C. Questo processo di riscaldamento del polimero con RF e "raffreddamento" con il vuoto viene ripetuto fino a raggiungere il valore di umidità richiesto (o valore "limite d'impiego"). Ad un intervallo di tempo prestabilito, che può variare da 30 minuti, 1h o 2h in base al polimero considerato, si esegue una misurazione dell'umidità del materiale polimerico utilizzando il misuratore di umidità Aquatrac-V.

Si sono effettuate prove di deumidificazione per PBF3560 a temperature di 40°C, 60°C, 80°C per determinare quale temperatura del processo di deumidificazione sia ideale per ottenere una minore umidità nel materiale polimerico nel minor tempo possibile. Durante il processo si sono effettuate campionature del materiale ogni 30 minuti, monitorando così l'umidità contenuta nei pellet con il misuratore di umidità Aquatrac-V. I campioni prelevati sono stati poi immediatamente inseriti in vials e successivamente nell'essiccatore in modo tale da non assorbire l'umidità dell'ambiente circostante. I campioni sono stati quindi successivamente usati per le opportune caratterizzazioni.

Nel caso della PA6, essa è stata sottoposta ad un processo di pre deumidificazione utilizzando il letto fluido, dove partendo da valori di umidità molto alti di 18000 ppm è stato possibile raggiungere in tempi apprezzabili valori di 3000 ppm. Successivamente il materiale polimerico è stato deumidificato con RF ad una temperatura di deumidificazione di 100°C in quanto in base a test effettuati, questa si dimostra essere la temperatura "minima" a cui può essere trattata la PA6 affinché sia possibile ottenere processi di deumidificazione significativi. Durante il processo si è effettuata una campionatura del materiale dopo 1 h e dopo 2h per verificare come ad una stessa

temperatura del processo di deumidificazione di 100°C ma aumentando il tempo di campionatura del materiale polimerico, l'umidità contenuta nei pellet diminuisca più velocemente.

Il PP invece, è un materiale non igroscopico e presenta dei valori molto bassi di umidità di partenza. Per questo motivo un processo di deumidificazione del PP non è significativo e non è stato possibile effettuare test su questo materiale.

Le case produttrici dei materiali polimerici indicano le condizioni per l'essiccamento, fornendo la temperatura, la durata e il flusso d'aria con cui ogni materiale deve essere trattato. In tabella 7 ho riportato i parametri della temperatura e tempo di essiccazione, utili per il processo di deumidificazione svolto. Sulla base di queste indicazioni ho attentamente valutato a quale temperatura deumidificare il materiale polimerico.

Materiale	Umidità [%]		T essiccazione [°C]	t essiccazione [h]
	iniziale	finale		
PA6	0,3	0,05	70-80	3-6
PBF3560	0,1	0,02	105	3
PP	0,1	0,02	90	1

*Tabella 7. Variabili del processo di deumidificazione di PA6, PBF3560 e PP in granuli su indicazione dei produttori dei materiali.*

L'umidità, durante il processo, è stata monitorata con l'Aquatrac-V. Ogni campionatura è la media di tre misure effettuate.

I granuli prelevati, prima di qualunque prova, sono stati immediatamente sigillati ermeticamente in contenitori in vetro, in modo da non assorbire l'umidità dall'ambiente circostante e poter effettuare le successive caratterizzazioni.

#### Deumidificazione di PA6

Dopo aver sottoposto la PA6 al processo di pre-deumidificazione utilizzando il letto fluido, (umidità iniziale 18000 ppm, finale 3000 ppm), si è deumidificata la PA6 ad una temperatura di 70°C, con campionatura durante il processo ogni ora e a una temperatura di 80°C sempre con campionatura 1h. Tuttavia utilizzando queste temperature non è stato possibile ottenere una significativa diminuzione dell'umidità.

Per questo motivo, si è aumentata la temperatura del processo di deumidificazione a 100°C, mantenendo la campionatura ogni ora. Questa temperatura di deumidificazione assicura che non si abbia un'alterazione del colore del materiale polimerico. Durante lo svolgimento di questa prova, si è osservato come il tempo di campionatura vada a influenzare il risultato della prova. Si è osservato durante i test che se la campionatura del materiale polimerico viene svolta meno frequentemente, il polimero all'interno della camera perde l'umidità più velocemente.

La prova di deumidificazione effettuata quindi partendo da una pre-deumidificazione del materiale polimerico con il letto fluido e successivamente con la macchina RF realizzata è riportata in tabella 8 dove si riportata la deumidificazione della PA6 a T=100°C con campionatura ogni ora.

Campione	tempo trattamento [h]	Umidità residua [ppm]
0	0	2460
1	1	1802
2	2	1498
3	3	1280
4	4	1250
5	5,5	636
6	6,5	168

*Tabella 8. Valori prova di deumidificazione PA6 a T 100°C con campionatura 1h.*

Durante lo svolgimento del test per rilevare la temperatura del polimero si sono utilizzati un sensore di temperatura in fibra ottica e un'etichetta termosensibile irreversibile prodotta da "RS Pro". L'etichetta termosensibile è di facile lettura ed è progettata per essere autoadesiva e fornire la temperatura corrente con una precisione di +/- 1°C. In questo modo si ha un doppio controllo della temperatura del polimero.

Il campione polimerico analizzato non ha alterato il suo colore iniziale se non nell'ultimo step di deumidificazione in cui si è verificata una leggera "rosatura". Le immagini sotto riportate illustrano questa leggera variazione di colore che si è verificata.



*Figura 40. Confronto di PA6 vergine a sx con PA6 deumidificato con leggera "rosatura" a dx.*

Si è poi proceduto al test di deumidificazione della PA6 a  $T=100^{\circ}\text{C}$  con campionatura ogni 2h i cui risultati sono riportati nella tabella 9 seguente.

Campione	tempo trattamento [h]	Umidità residua [ppm]
0	0	2336
1	2	1179
2	4	193

Tabella 9. Valori prova di deumidificazione PA6 a  $T=100^{\circ}\text{C}$  con campionatura 2h.



Figura 41. PA6 trattata a  $100^{\circ}\text{C}$  con campionatura 2h.

Il materiale polimerico, dopo essere stato sottoposto a processo di deumidificazione, non ha subito nessuna alterazione di colore e la temperatura del processo di deumidificazione, come si può vedere dall'etichetta termosensibile in figura 41, non si ha mai superata la temperatura di  $100^{\circ}\text{C}$  durante il processo.

Nel grafico 1 sotto riportato è stato confrontato il processo di deumidificazione della PA6 a  $100^{\circ}\text{C}$  con campionatura 1h e con campionatura 2h.

Confrontando i risultati ottenuti con i riferimenti disponibili in letteratura, in cui la PA6 viene deumidificata da 3000 ppm a 500 ppm in 3-6h, è possibile osservare che con la campionatura di 1h il processo di deumidificazione si verifica in tempi analoghi al processo standard, mentre con campionatura di 2h vengono dimezzati i tempi di deumidificazione.

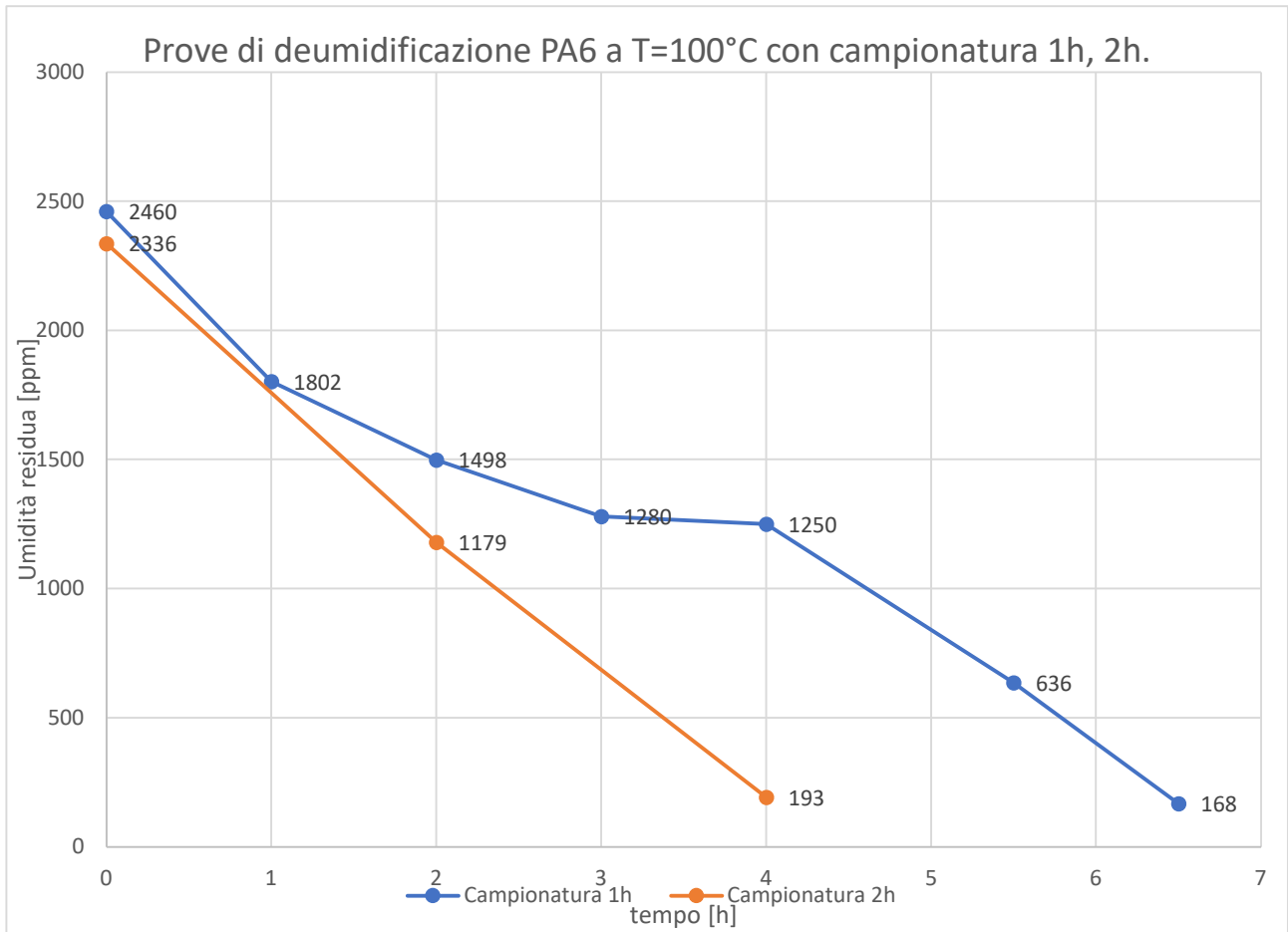


Grafico 1. Prove di deumidificazione PA6 a T=100°C con campionatura 1h, 2h.

## Deumidificazione di PBF3560

La deumidificazione del PBF3560 è stata svolta partendo dall'umidità che presentavano i granuli dopo apertura del sacco in cui erano imballati. Il processo di deumidificazione è stato fatto alle temperature di 40°C, 60°C, 80°C effettuando la campionatura del materiale polimerico ogni 30 minuti.

In tabella 10 si riportano i dati relativi alle prove di deumidificazione effettuate su PBF3560 in base alle diverse temperature di deumidificazione considerate.

Campione	Temperatura essiccazione [°C]	40	60
	tempo trattamento [h]	Umidità residua [ppm]	Umidità residua [ppm]
0	0	2130	2130
1	0,5	873	742
2	1	363	150
3	1,5	177	114

Campione	Temperatura essiccazione [°C]	80
	tempo trattamento [h]	Umidità residua [ppm]
0	0	2410
1	0,5	1369
2	1	188
3	1,5	130

Tabella 10. Prove di deumidificazione a diverse temperature di analisi per PBF3560.

La prima prova di deumidificazione di PBF3560 è stata svolta prendendo in considerazione 1 kg di materiale polimerico e partendo da una temperatura iniziale del polimero di 20°C è stata portata ad una temperatura di 40°C utilizzando la sola RF. Il generatore è stato utilizzato ad una potenza di 500W. Successivamente, una volta raggiunta la temperatura finale prestabilita, all'interno della camera è stato fatto un vuoto di 20 mbar fino a che la temperatura del polimero non è scesa a 30°C. Dopodiché il polimero è stato nuovamente riscaldato a 40°C ed è stato così alternato il processo di riscaldamento del polimero con la RF e la creazione del vuoto all'interno della camera, affinché il polimero non ha raggiunto un'umidità residua attorno ai 200 ppm.

Durante il processo di deumidificazione appena descritto sono state effettuate delle campionature del polimero ogni 30 minuti in modo tale da verificare l'andamento del processo.

Durante lo svolgimento del test è stato possibile osservare che il polimero raggiunge velocemente la temperatura prestabilita ed impiega molto tempo per perderla. Questo dimostra come questo copolimero una volta riscaldato sia in grado di mantenere bene la temperatura di processo.

La seconda prova di deumidificazione di PBF3560 con una temperatura finale di 60°C è stata svolta in modo analogo a quella con temperatura di 40°C. L'unica differenza è che il polimero è stato

scaldato fino a raggiungere una temperatura finale di 60°C ed è stato in vuoto fino a raggiungere una temperatura di 50°C.

La terza prova di deumidificazione di PBF3560 con una temperatura finale di 80°C è stata svolta in modo analogo a quella con temperatura di 40°C. L'unica differenza è che il polimero è stato scaldato fino a raggiungere una temperatura finale di 80°C ed è stato in vuoto fino a raggiungere una temperatura di 70°C.

In base alle prove di deumidificazione svolte, si può concludere che il polimero PBF3560 se trattato con un processo di riscaldamento con RF e vuoto a una temperatura di processo di 40°C impiega 1h, con una temperatura di 60°C impiega 0,5h, con una temperatura di 80°C impiega 0,35h per passare da un tenore di umidità di 1000 ppm a uno finale di 200 ppm. Per la letteratura un copolimero termoplastico impiega 3h per passare da 1000 ppm a 200 ppm utilizzando una temperatura di 100°C. Queste osservazioni permettono di concludere che aumentando la temperatura del processo di deumidificazione, il polimero perde l'umidità più velocemente.

Nel grafico 2 riportato in figura sono state messe a confronto le varie prove di deumidificazione effettuate in base alla temperatura del processo.

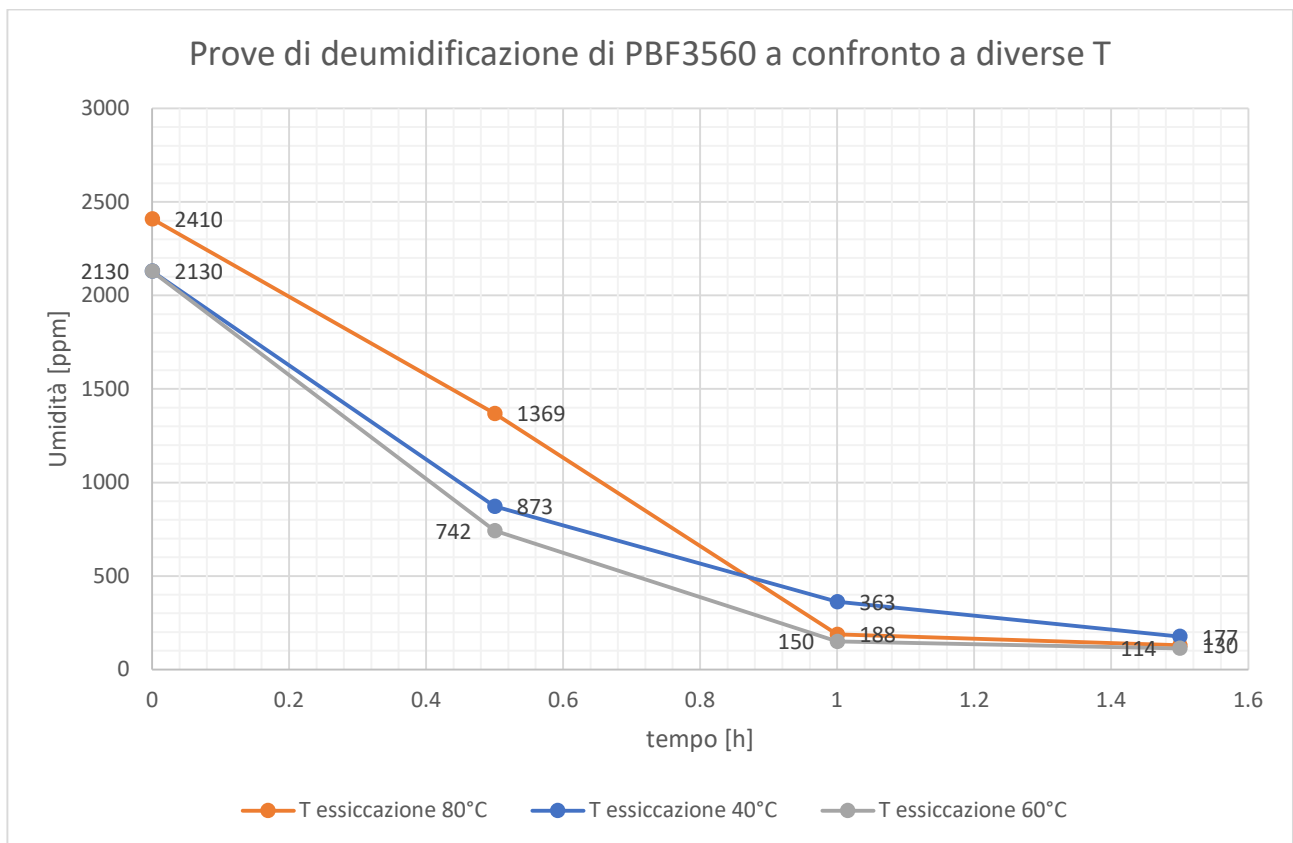


Grafico 2. Curve di deumidificazione di PBF3560 a confronto.



## **Deumidificazione di PP**

Il PP preso in considerazione presenta un'umidità di 150 ppm.

Un primo test sperimentale in cui si scalda il polimero con RF non ha portato a miglioramenti significativi relativamente all'umidità nel materiale polimerico. La non riuscita del test ha confermato che non ha significato svolgere un test di deumidificazione dato il carattere non igroscopico del polimero in esame.

## 6. Caratterizzazione materiale polimerico

Il materiale polimerico è stato soggetto a una caratterizzazione pre processo e post processo di deumidificazione in modo tale da verificare se il processo RF e vuoto considerato può alterare le proprietà del materiale. Le caratterizzazioni sono state svolte in collaborazione con un laboratorio esterno, "Plantura Italia srl". Nelle tabelle vengono riportati i valori raccolti e la norma di riferimento internazionale utilizzata. Le caratterizzazioni eseguite sono state scelte in base ad interessi dell'azienda.

### 6.1 Caratterizzazione fisica

La caratterizzazione delle proprietà fisiche di PA6, PBF3560 e PP è stata effettuata misurando la densità ( $\rho$ ) del materiale polimerico pre e post processo di deumidificazione.

In base ai valori riportati in tabella 11, è possibile notare come questi non siano stati influenzati dal processo di deumidificazione. E' possibile affermare quindi che la densità non è influenzata dal grado di umidità residua dei granuli polimerici. La densità è stata misurata seguendo le indicazioni della norma ISO 1183: metodo A e utilizzando una bilancia analitica "Gibertini" con precisione 0,0001.

	Nome caratterizzazione	PRE deumidificazione [g/ cm <sup>3</sup> ]	POST deumidificazione [g/cm <sup>3</sup> ]	Norma di riferimento
Materiale	Fisica			
PA6	Densità	1,20 ± 0,12	1,16 ± 0,12	ISO 1183: metodo A
PBF3560		1,20 ± 0,12	1,20 ± 0,12	
PP		0,89 ± 0,12	0,89 ± 0,12	

Tabella 11. Densità materiale polimerico pre e post processo di deumidificazione.

### 6.2 Caratterizzazione reologica: Melt Flow Index (M.F.I.)

La misura del Melt Flow Index (M.F.I.) è stata eseguita seguendo la norma di riferimento ISO 1133: procedimento A, utilizzando un "Tester Melt Flow CEAST MF 10".

Per PA6 non è stato possibile determinare il valore M.F.I. di partenza in quanto il campione da analizzare era molto umido ed il test richiesto, in base alla normativa utilizzata, si può eseguire solamente se il campione presenta determinati valori di umidità; non è perciò stato possibile fare le opportune osservazioni in merito per questo campione polimerico.

Per PBF3560, è possibile osservare come, al diminuire dell'umidità residua dei granuli di partenza, il valore di M.F.I. diminuisca. Questo significa che la viscosità del materiale aumenta (e aumenta anche il peso molecolare) provocando l'estrusione di una minore quantità di materiale, ottenendo campioni estrusi sempre più corti. L'aumento della viscosità del fuso per questo materiale polimerico 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. [25]

Per PP non sono state osservate variazioni di M.F.I. Infatti, essendo questo materiale non igroscopico, non è caratterizzato da molecole d'acqua al suo interno che vadano ad aumentare la mobilità delle molecole.

	Nome caratterizzazione	PRE deumidificazione [g/10 min]	POST deumidificazione [g/10 min]	Norma di riferimento
Materiale	Reologica			
PA6	Melt flow index (M.F.I.)	na	2,70 ± 0,08	ISO 1133: Procedura A
PBF3560		22,0 ± 0,1	18,0 ± 0,1	
PP		12,0 ± 0,1	12,0 ± 0,1	

Tabella 12. Caratterizzazione reologica del materiale polimerico.

### 6.3 Caratterizzazione meccanica

#### Prova a trazione

Per la prova di trazione, descritta nel capitolo “caratterizzazione del materiale polimerico” riportato in appendice, sono stati utilizzati dei provini opportunamente sagomati a “osso di cane” ottenuti mediante stampaggio ad iniezione. Attraverso l'applicazione di una forza uniassiale, si misura a intervalli di tempo costanti l'allungamento del campione.

Le principali caratteristiche rilevate con questa prova sono:

- Il modulo elastico E in trazione (o modulo di Young);
- La resistenza a snervamento e/o rottura (carico a rottura);
- L'allungamento a snervamento e/o a rottura (deformazione a rottura).

La norma di riferimento utilizzata per questa prova è ISO 527 e lo strumento utilizzato per effettuare i test è un dinamometro “Zwick Roell Z010”.

In tabella 13 si riportano i risultati della prova di trazione per il materiale polimerico in esame.

	Nome caratterizzazione	PRE deumidificazione [MPa]	POST deumidificazione [MPa]	Norma di riferimento
Materiale	Meccanica			
PA6	Modulo elastico a trazione	2000 ± 43	2500 ± 43	ISO 527
PBF3560		50,0 ± 1,5	55,0 ± 1,5	
PP		1200,0 ± 1,5	1700,0 ± 1,5	
PA6	Carico a rottura	60,00 ± 2,73	70,00 ± 2,73	ISO 527
PBF3560		24,00 ± 2,73	25,00 ± 2,73	
PP		34,00 ± 2,73	35,00 ± 2,73	

	Nome caratterizzazione	PRE deumidificazione [%]	POST deumidificazione [%]	Norma di riferimento
Materiale	Meccanica			
PA6	Allungamento a rottura	200 ± 10	50 ± 10	ISO 527
PBF3560		800,0 ± 1,3	800,0 ± 1,3	
PP		50,0 ± 1,3	50,0 ± 1,3	

Tabella 13. Modulo elastico a trazione, carico a rottura e allungamento a rottura del materiale polimerico considerato.

In base ai dati raccolti è possibile osservare che per tutti i materiali polimerici considerati si verifica un aumento del modulo elastico a trazione, in particolare si verifica un aumento del 25% per PA6, un aumento del 10% per PBF3560 e infine un aumento del 41,7% per PP al diminuire dell'umidità.

I valori del carico a rottura aumentano al diminuire dell'umidità solo per PA6 che presenta un aumento significativo del carico a rottura del 16,6%. Per PBF3560 e PP i valori del carico a rottura restano invariati.

L'allungamento a rottura diminuisce solo per PA6 del 75%, mentre resta invariato per PBF3560 e PP. Questa diminuzione del valore di deformazione a rottura è in accordo con la letteratura, in quanto ci aspettavamo che al diminuire dell'umidità diminuisce la deformazione a rottura.

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 Tg del polimero si abbassa, rendendo il polimero più flessibile e causando una diminuzione del modulo di elasticità, della durezza e della resistenza meccanica. [25]

#### Prova di flessione

Per la prova di flessione, descritta nel capitolo "caratterizzazione del materiale polimerico" riportato in appendice, sono stati utilizzati dei provini di forma parallelepipedica ottenuti mediante stampaggio a iniezione.

Le principali caratteristiche rilevate con questa prova sono:

- Il modulo elastico E in flessione (o modulo di Young);
- La sollecitazione a carico massimo;
- Deformazione a carico massimo.

La norma di riferimento utilizzata per questa prova è ISO 178 e lo strumento utilizzato per effettuare i test è un dinamometro "Zwick Roell Z010".

In tabella 14 si riportano i risultati della prova di flessione per il materiale polimerico in esame.

	Nome caratterizzazione	PRE deumidificazione [MPa]	POST deumidificazione [MPa]	Norma di riferimento
Materiale	Meccanica			
PA6	Modulo elastico a flessione	1900 ± 11	2400 ± 11	ISO 178
PBF3560		60 ± 11	63 ± 11	
PP		1400 ± 11	1420 ± 11	
PA6	Sollecitazione a carico massimo	70 ± 3	130 ± 3	ISO 178
PBF3560		35 ± 3	34 ± 3	
PP		45 ± 3	48 ± 3	

	Nome caratterizzazione	PRE deumidificazione [%]	POST deumidificazione [%]	Norma di riferimento
Materiale	Meccanica			
PA6	Deformazione a carico massimo	150,0 ± 2,5	90,0 ± 2,5	ISO 178
PBF3560		>600,0 ± 2,5	>600,0 ± 2,5	
PP		45,0 ± 2,5	45,0 ± 2,5	

*Tabella 14. Modulo elastico a flessione, sollecitazione a carico massimo e deformazione a carico massimo del materiale polimerico considerato.*

Il modulo elastico a flessione aumenta del 26,3% al diminuire dell'umidità per PA6, mentre resta invariato per PBF3560 e PP. La sollecitazione a carico massimo aumenta per PA6 del 85,7%, rimane invariata per PBF3560 e per PP. La deformazione a carico massimo diminuisce del 40% per PA6 e rimane invece inalterata per PBF3560 e PP.

Per PA6 i dati ottenuti sono coerenti con la letteratura. Questo conferma il carattere igroscopico della PA6 e 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.

Per PBF3560 e PP questo non si verifica e ciò conferma il carattere non igroscopico dei materiali considerati.

Resilienza all'urto Izod con intaglio e senza

In tabella 15 vengono riportati i valori della resilienza all'urto Izod con intaglio e senza per il materiale polimerico pre e post processo di deumidificazione. La prova è stata eseguita seguendo le indicazioni della norma ISO 180 di riferimento. Per le specifiche della prova eseguita si fa riferimento alla parte descritta nel capitolo "caratterizzazione del materiale polimerico" riportato in appendice.

In accordo con la norma ISO 180, la resistenza all'urto (resilienza) viene data dal rapporto tra l'energia assorbita dal provino e la sua sezione resistente e viene espressa in kJ/m<sup>2</sup>.

	Nome caratterizzazione	PRE deumidificazione [kJ/m <sup>2</sup> ]	POST deumidificazione [kJ/m <sup>2</sup> ]	Norma di riferimento
Materiale	Meccanica			
PA6	Resilienza all'urto Izod con intaglio	30,0 ± 2,2	15,0 ± 2,2	ISO 180
PBF3560		nr	nr	
PP		3,7 ± 2,2	3,2 ± 2,2	

Tabella 1. Caratterizzazione della resilienza all'urto Izod con intaglio.

	Nome caratterizzazione	PRE deumidificazione [kJ/m <sup>2</sup> ]	POST deumidificazione [kJ/m <sup>2</sup> ]	Norma di riferimento
Materiale	Meccanica			
PA6	Resilienza all'urto Izod senza intaglio	300,0 ± 2,2	120,0 ± 2,2	ISO 180
PBF3560		nr	nr	
PP		nr	nr	

Tabella 15. Caratterizzazione della resilienza all'urto Izod senza intaglio.

In base ai dati raccolti, posso osservare che per PA6, la resistenza all'urto Izod sia con intaglio che senza intaglio, viene dimezzata dopo la deumidificazione del materiale polimerico. Questo permette di ipotizzare che il processo di deumidificazione renda più fragile il materiale che quindi può essere rotto più facilmente.

Per PBF3560 non è stato possibile determinare la resilienza all'urto Izod in quanto il provino non rompe alle temperature definite nella norma ma rompe a temperature inferiori (rompe solo a temperature di -20°C e -30°C). La dicitura indicata con "nr" in tabella 15 indica che il provino non viene rotto durante il test.

Per PP, la resilienza all'urto Izod rimane invariata dal processo di deumidificazione.

Resilienza all'urto Charpy con intaglio e senza

In tabella 16 si riportano i valori della resilienza all'urto Charpy con intaglio per il materiale polimerico pre e post processo di deumidificazione. Non è stato invece possibile determinare valori di resilienza all'urto Charpy senza intaglio. La prova è stata eseguita seguendo le indicazioni della norma ISO 179 di riferimento.

	Nome caratterizzazione	PRE deumidificazione [kJ/m <sup>2</sup> ]	POST deumidificazione [kJ/m <sup>2</sup> ]	Norma di riferimento
Materiale	Meccanica			
PA6	Resilienza all'urto Charpy con intaglio	7,0 ± 2,2	5,0 ± 2,2	ISO 179
PBF3560		nr	nr	
PP		3,0 ± 2,2	2,8 ± 2,2	

Tabella 16. Caratterizzazione della resilienza all'urto Charpy con intaglio.

In base ai dati raccolti ed errori ad esso associati, non si nota una variazione significativa della resilienza all'urto Charpy con intaglio.

Per PBF3560 non è stato possibile effettuare la misura in quanto il provino non si rompe in base alla norma di riferimento considerata.

#### 6.4 Caratterizzazione termica

Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)

In tabella 17 si riportano i valori di Tg (temperatura di transizione vetrosa), Tm (temperatura di fusione) e Tc (temperatura di cristallizzazione) per PA6.

La norma che è stata utilizzata per determinare queste temperature è la ISO 11357 e per svolgere le analisi si è utilizzato un calorimetro a scansione differenziale Mettler Toledo DSC 3.

	Nome caratterizzazione	PRE deumidificazione [°C]	POST deumidificazione [°C]	Norma di riferimento
Materiale	Termica			
PA6	Tg	-20,00 ± 2,73	56,00 ± 2,73	ISO 11357
	Tm	220,00 ± 1,37	227,00 ± 1,37	
	Tc	180,00 ± 1,25	183,00 ± 1,25	

Tabella 17. Tg, Tm e Tc per PA6.

Osservando i dati riportati in tabella 17 è possibile osservare un notevole aumento di Tg; un leggero aumento per Tm e non sono stati osservati cambiamenti significativi per Tc al diminuire dell'umidità residua contenuta all'interno dei granuli polimerici. È possibile quindi affermare che l'umidità residua non influisce direttamente sulla variazione della temperatura di fusione (Tm) e sulle percentuali di cristallinità. La temperatura di fusione viene infatti definita come 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]. 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 fluidifichi il fuso polimerico, e le catene molecolari essendo più mobili possano iniziare a cristallizzare ad una temperatura inferiore. [25]

In tabella 18 si riportano i valori di Tg (temperatura di transizione vetrosa), Tm (temperatura di fusione) e Tc (temperatura di cristallizzazione) per PBF3560.

	Nome caratterizzazione	PRE deumidificazione [°C]	POST deumidificazione [°C]	Norma di riferimento
Materiale	Termica			
PBF3560	Tg	-68 ± 2	-68 ± 2	ISO 11357
	Tm	195,00 ± 1,37	195,00 ± 1,37	
	Tc	120 ± 1	120 ± 1	

Tabella 18. Tg, Tm e Tc per PBF3560.

Per l'elastomero termoplastico a blocchi polietere-poliestere non sono stati osservate variazioni significative di Tg, Tm e Tc.

In tabella 19 si riportano i valori di Tg (temperatura di transizione vetrosa), Tm (temperatura di fusione) e Tc (temperatura di cristallizzazione) per PP.

	Nome caratterizzazione	PRE deumidificazione [°C]	POST deumidificazione [°C]	Norma di riferimento
Materiale	Termica			
pp	Tg	-21,00 ± 1,38	-20,00 ± 1,38	ISO 11357
	Tm	175,00 ± 1,37	174,00 ± 1,37	
	Tc	160 ± 1	163 ± 1	

Tabella 19. Tg, Tm e Tc per PP.

Anche per PP non sono state osservate variazioni significative di Tg, Tm e Tc.

Temperatura di rammollimento Vicat (VST o "Vicat")

Come descritto nel capitolo "caratterizzazione del materiale polimerico" riportato in appendice, la temperatura di rammollimento Vicat è la temperatura alla quale un ago a punta piatta penetra nel campione alla profondità di 1 mm sotto un carico specificato. La temperatura riflette il punto di rammollimento quando un materiale viene utilizzato in un'applicazione ad alta temperatura.

In tabella 20 sono state riportate le temperature di rammollimento VICAT per il materiale polimerico considerato. Non è stato possibile determinare i valori per PA6 e PBF3560 in quanto solitamente, questo tipo di test non viene effettuato per questi polimeri in quanto non fornisce informazioni significative. Per PA6 infatti solitamente non si effettua la prova Vicat ma solo la prova HDT.

In base ai valori raccolti per PP è possibile affermare che il processo di deumidificazione non influisce sulla temperatura di rammollimento VICAT. Il risultato del test fornisce un'indicazione della temperatura alla quale una materia plastica incomincia a rammollire.



La norma utilizzata è la ISO 306.

Lo strumento utilizzato è un “Tester termomeccanici HDT Vicat- CEAST” modello 6911.

	Nome caratterizzazione	PRE deumidificazione [°C]	POST deumidificazione [°C]	Norma di riferimento
Materiale	Termica			
PA6	VST (temperatura di rammollimento VICAT)	na	na	ISO 306
PBF3560		na	na	
PP		90 ± 3	90 ± 3	

Tabella 20. Temperature di rammollimento VICAT a confronto.

Temperatura di inflessione sotto carico H.D.T.

In tabella 21 sono state riportate i valori della temperatura di inflessione sotto carico. In base ai dati raccolti è possibile affermare che il processo di deumidificazione non influenza la temperatura di inflessione sotto carico. Questo test fornisce un’indicazione della massima temperatura che può essere sopportata sotto stress.

La norma utilizzata è la ISO 75.

Lo strumento utilizzato è un “Tester termomeccanici HDT Vicat- CEAST” modello 6911.

	Nome caratterizzazione	PRE deumidificazione [°C]	POST deumidificazione [°C]	Norma di riferimento
Materiale	Termica			
PA6	HDT (temperatura di inflessione sotto carico)	170,00 ± 0,85	175,00 ± 0,85	ISO 75
PBF3560		90,0 ± 0,9	90,0 ± 0,9	
PP		95,0 ± 0,9	95,0 ± 0,9	

Tabella 21. Temperatura di inflessione sotto carico H.D.T.

Conducibilità termica

La conducibilità termica ( $\lambda$ ) rappresenta la capacità di un materiale di condurre il calore; più è elevato il valore, maggiore è la conducibilità; un materiale con un basso valore di conducibilità termica ha un comportamento da isolante.

In tabella 22 sono stati riportati i valori di conducibilità termica per i materiali polimerici d’interesse.

In generale, per valori di  $\lambda$  compresi tra 0,1 e 0,5 W/K•m, i polimeri sono cattivi conduttori termici e si comportano quindi da isolanti. In letteratura i valori della conducibilità termica sono: per PA6 0,25 W/K•m e per PP 0,21 W/K•m. Confrontando i valori riportati con quella della letteratura, è possibile affermare che sia PA6, come PP e PBF3560 sono materiali isolanti e il processo di deumidificazione non va ad alterare la conducibilità termica. [1] [26]

La norma di riferimento considerata è la ISO 8301.

Lo strumento utilizzato per eseguire il test è un “Reometro capillare CEAST”.

	Nome caratterizzazione	PRE deumidificazione [W/K•m]	POST deumidificazione [W/K•m]	Norma di riferimento
Materiale	Termica			
PA6	Conducibilità termica	0,28 ± 0,13	0,25 ± 0,13	ISO 8301
PBF3560		0,28 ± 0,14	0,25 ± 0,14	
PP		0,24 ± 0,14	0,24 ± 0,14	

Tabella 22. Conducibilità termica

### 6.5 Caratterizzazione elettrica

#### Resistività di volume

La resistività di volume è il rapporto tra il gradiente di potenziale applicato a due elettrodi posti sulle facce opposte di un provino e la corrente che lo attraversa. Rappresenta l’attitudine di una materia plastica all’impiego come isolante: più elevato è il suo valore, migliore è il suo potere isolante.

Dalla letteratura, materiali con resistività di volume superiore a  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  sono considerati isolanti. I dati raccolti confermano il carattere isolante tipico delle materie plastiche. Inoltre l’elevato valore di resistività elettrica di PP rispetto PA6 fornisce un’ulteriore conferma del carattere apolare di PP rispetto a quello polare di PA6. [26]

Anche in questo caso, il processo di deumidificazione non influenza in modo significativo la resistività di volume.

La norma di riferimento utilizzata è la IEC 60093 e lo strumento utilizzato per l’analisi è “Hewlett Packard” modello HP0004339b.

	Nome caratterizzazione	PRE deumidificazione [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	POST deumidificazione [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	Norma di riferimento
Materiale	Termica			
PA6	Resistività di volume	$10^9 \pm 3$	$10^{12} \pm 3$	IEC 60093
PBF3560		$10^{13} \pm 3$	$10^{15} \pm 3$	
PP		$10^{15} \pm 3$	$10^{15} \pm 3$	

Tabella 23. Resistività di volume.

### Costante dielettrica e fattore di perdita dielettrica (27MHz)

Le proprietà elettriche che generalmente sono richieste per la caratterizzazione del materiale polimerico sono la costante dielettrica ( $\epsilon$ ) e il fattore di perdita dielettrica ( $\tan\delta$ ).

La norma di riferimento utilizzata per la determinazione della costante dielettrica e del fattore di perdita dielettrica è ASTM D 150. Lo strumento utilizzato è "Keysight Network Analyzer E5061B".

	Nome caratterizzazione	PRE deumidificazione	POST deumidificazione	Norma di riferimento
Materiale	Termica			
PA6	Costante dielettrica (27MHz)	3,62	3,62	ASTM D 150
PBF3560		12,0	7,0	
PP		3,25	3,25	
PA6	Fattore di perdita dielettrica (27MHz)	0,38	0,38	ASTM D 150
PBF3560		0,05	0,02	
PP		0,01	0,01	

Tabella 24. Costante dielettrica e fattore di perdita dielettrica (27MHz).

Valori di costante dielettrica e fattore di perdita dielettrica a 27 MHz del materiale polimerico riportati in tabella 24 non sono stati influenzati dal processo di deumidificazione. Bassi valori di costante dielettrica e bassi valori di fattore di perdita dielettrica confermano migliori proprietà isolanti del materiale polimerico. [1]

### 6.6 Caratterizzazione di resistenza alla fiamma

#### Resistenza alla fiamma

La resistenza alla fiamma è una prova che viene eseguita per verificare se una materia plastica è infiammabile o meno. Con il termine HB, come riportato in tabella 25, si indica l'infiammabilità di un polimero.

La norma di riferimento per questa prova è la UL 94 ed è stata svolta utilizzando un Bunsen e mantenendo la posizione del provino verticale.

I polimeri considerati sono quindi tutti infiammabili e il processo di deumidificazione non influenza questa caratteristica.

	Nome caratterizzazione	PRE deumidificazione	POST deumidificazione	Norma di riferimento
Materiale	Resistenza alla fiamma			
PA6	Resistenza alla fiamma	HB	HB	UL 94
PBF3560		HB	HB	
PP		HB	HB	

Tabella 25. Resistenza alla fiamma.

## 6.7 Caratterizzazione chimica

### Contenuto di ceneri

Il contenuto di ceneri presenti in un composto polimerico indica la misura della carica nel composto, espressa in percentuale. I dati riportati in tabella dimostrano che il processo di deumidificazione non influenza la carica nel composto.

Non esiste una norma standard di riferimento per questo tipo di caratterizzazione. La misura viene effettuata in base alla dimensione del granulo polimerico e alle dimensioni del crogiolo che viene messo in stufa. In questo caso è stato utilizzato un metodo interno del laboratorio "Plantura Italia srl" che ha effettuato le analisi sul materiale polimerico. Per effettuare questo test è stata utilizzata una Stufa Carbolite GSM.

	Nome caratterizzazione	PRE deumidificazione [%]	POST deumidificazione [%]	Norma di riferimento
Materiale	Chimica			
PA6	Contenuto di ceneri	0	0	Metodo interno "Plantura Italia srl"
PBF3560		$0,1 \pm 0,07$	$0,1 \pm 0,07$	
PP		$0,1 \pm 0,07$	$0,1 \pm 0,07$	

Tabella 2. Contenuto di ceneri.

## 6.8 Caratterizzazione morfologica (SEM)

### Preparazione dei campioni all'analisi SEM

I materiali polimerici considerati in questo progetto di tesi, PA6, PP e PBF3560 sono stati sottoposti ad analisi SEM. I campioni sono stati preparati per l'analisi utilizzando un supporto in alluminio sul quale è stato posato del carbon tape conduttivo, biadesivo, con la funzione sia di far aderire il pellet polimerico al supporto metallico sia per limitare l'eventuale caricamento del campione.

Dopo aver inserito il supporto metallico all'interno del SEM, il sistema è stato portato ad un vuoto pari a  $6 * 10^{-5}$  mbar.

La prima osservazione dei campioni in esame è stata resa impossibile dall'elevata carica elettrostatica formatasi, molto alta soprattutto per i campioni PA6 e PBF 3560. Per questo motivo i campioni sono stati tutti ricoperti con uno strato sottile di Oro con l'obiettivo di ridurre la carica del campione preso in esame. Questa copertura è stata realizzata tramite sputtering effettuato con uno strumento dedicato a questo scopo. Tutti i pellet polimerici sono stati quindi metallizzati prima di essere analizzati.

Per ogni materiale polimerico considerato, è stato analizzato un campione "vergine" (pellet non trattato) e un campione dopo essere stato sottoposto al processo di deumidificazione in RF (pellet trattato).

Viene qui di seguito riportato il supporto con i campioni utilizzati per l'analisi.



Figura 42. Supporto con campioni utilizzati per analisi SEM.

### Analisi SEM di PA6

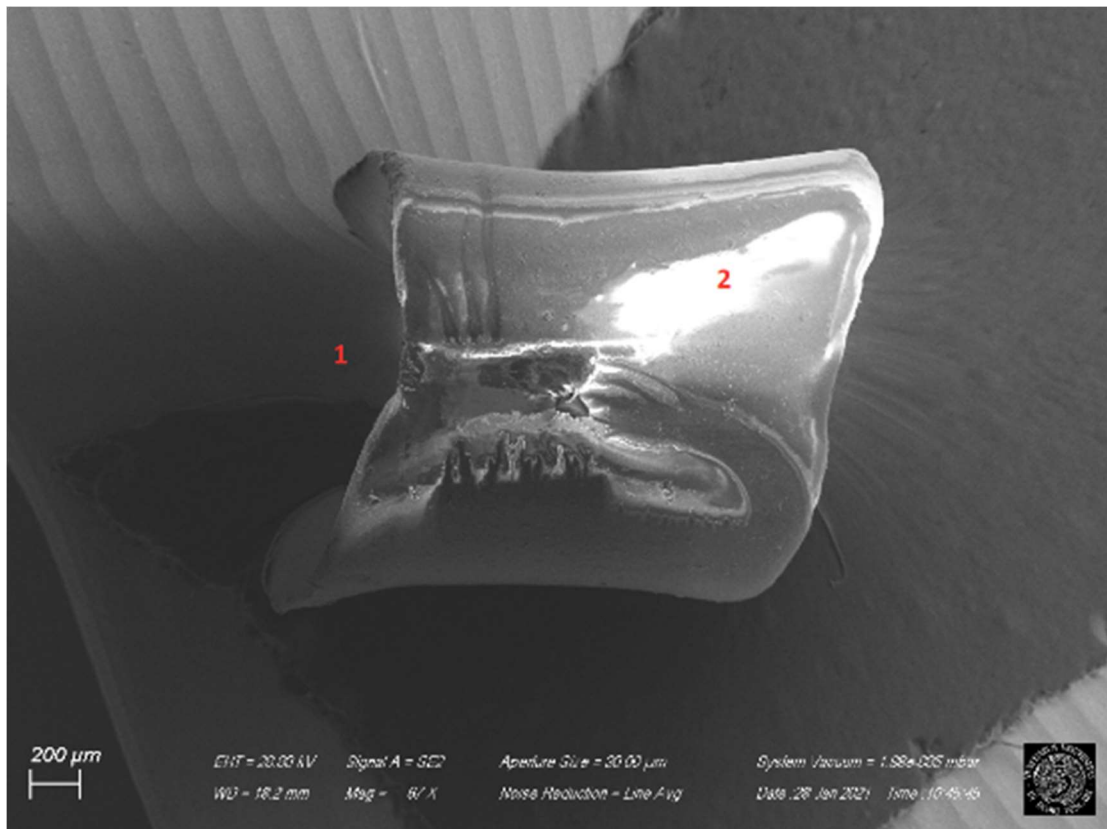


Figura 43. Pellet di PA6 deformato.

In questa immagine del pellet di PA6 è possibile osservare come l'immagine al SEM risulti deformata (1) a causa della carica elettrostatica elevata accumulatasi sul campione. La parte "bianca" (indicata con il numero 2 nell'immagine) rappresenta un'area dove la quantità di carica accumulata è particolarmente marcata.

Le immagini SEM qui di seguito riportate si riferiscono a PA6 metallizzata trattata.

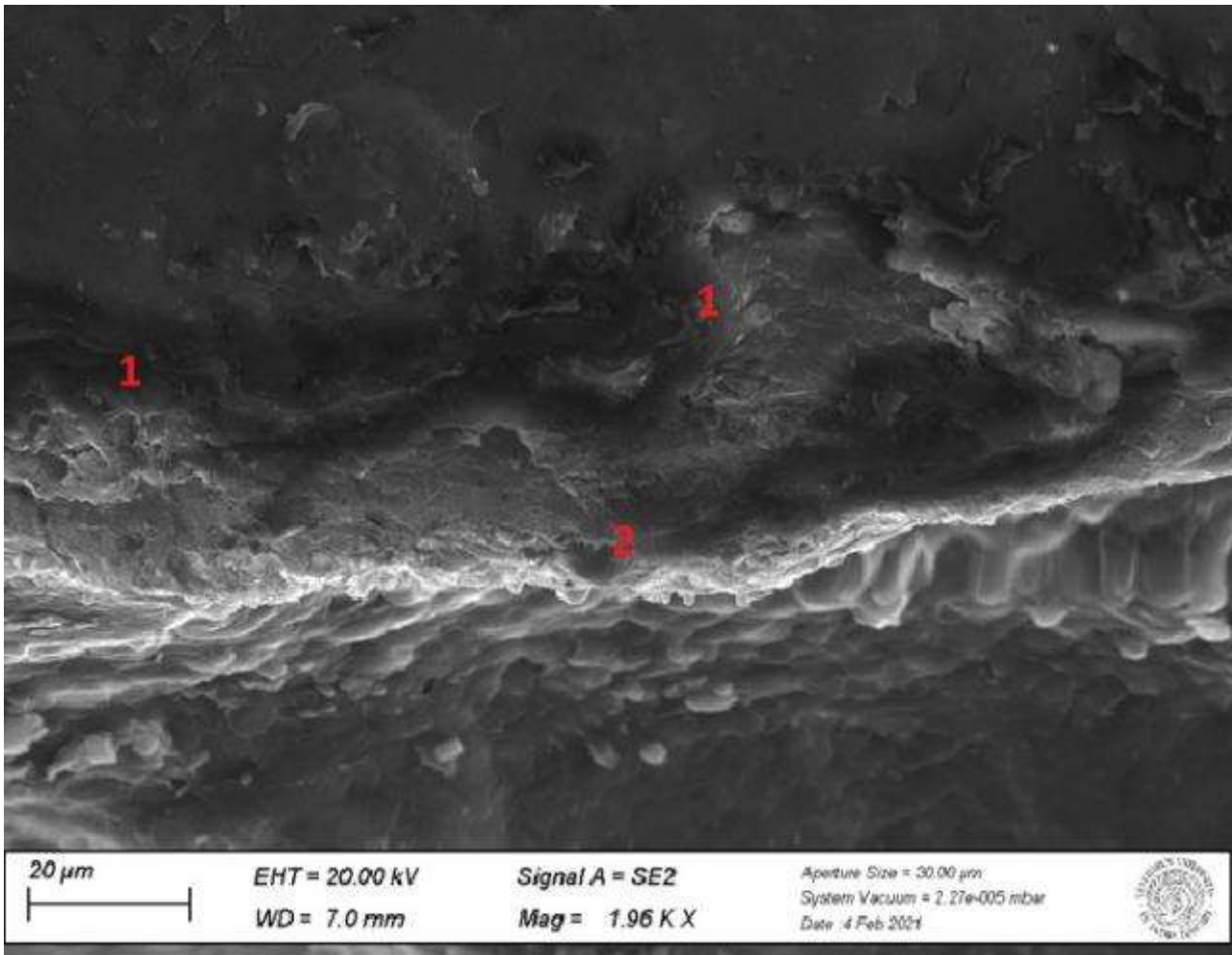


Figura 44. Analisi SEM di PA6 trattata con processo di deumidificazione RF.

La struttura del campione si presenta rugosa, costituita da strati di lamelle sovrapposte, non orientate e compatte (1). È possibile osservare, nonostante la copertura metallica, la presenza di una "fascia bianca" che indica che il campione analizzato è ancora in parte carico (2).

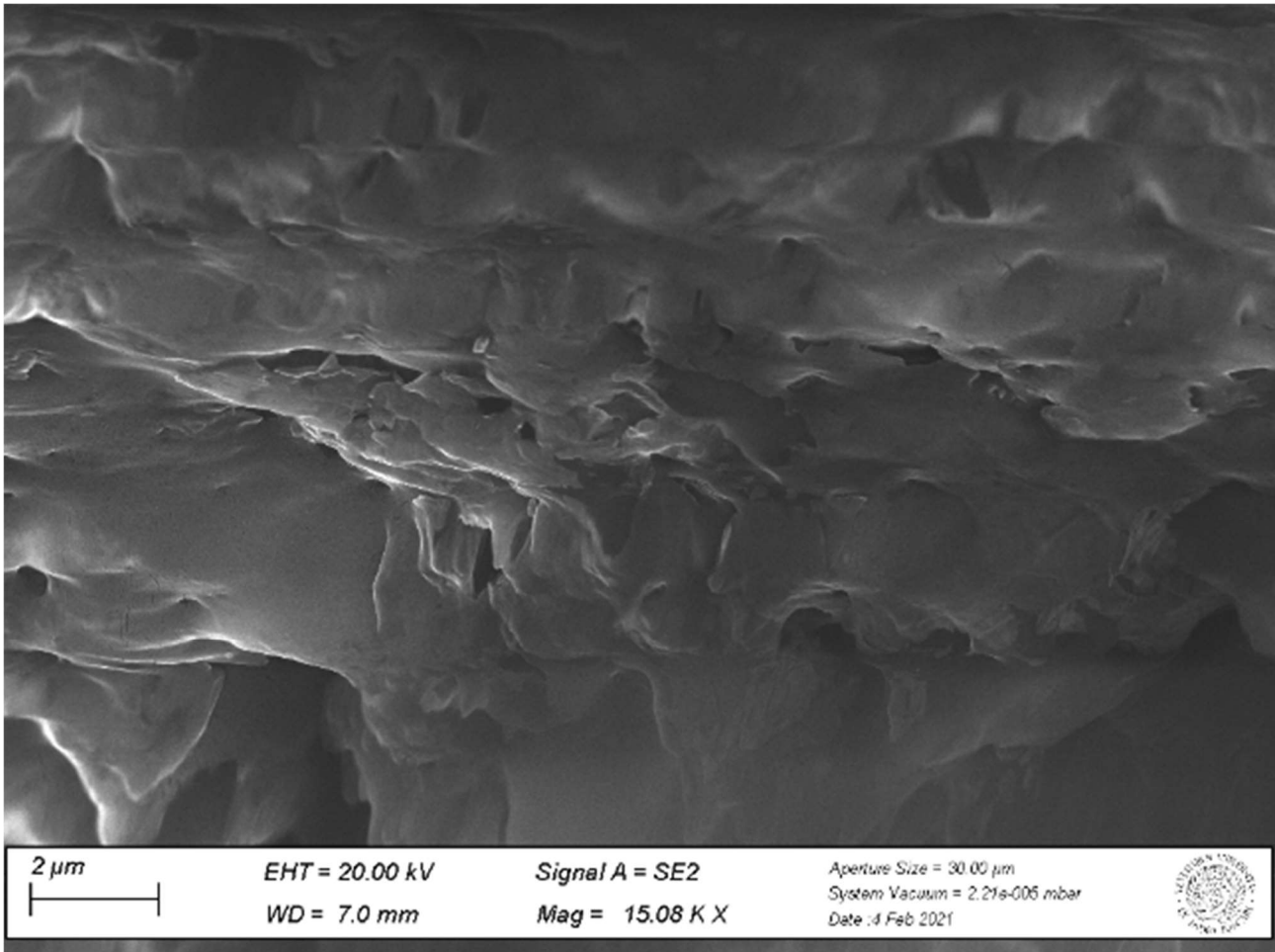


Figura 45. Analisi SEM di PA6 trattata con processo di deumidificazione RF.

Dalle immagini SEM acquisite è possibile osservare la presenza di creste, crepe ed evidenti solchi/cavità. Questo conferma che la struttura della PA6 è simile a quella di una spugna: la struttura porosa fornisce lo spazio necessario all' $\text{H}_2\text{O}$  per infiltrarsi al suo interno. Infatti durante il processo di deumidificazione è stato possibile constatare come la PA6, una volta deumidificata, sia in grado di riassorbire l'umidità dall'ambiente esterno molto rapidamente.

È stata anche analizzata della PA6 non metallizzata, dopo aver individuato un'area dove il caricamento elettrostatico non era particolarmente critico.

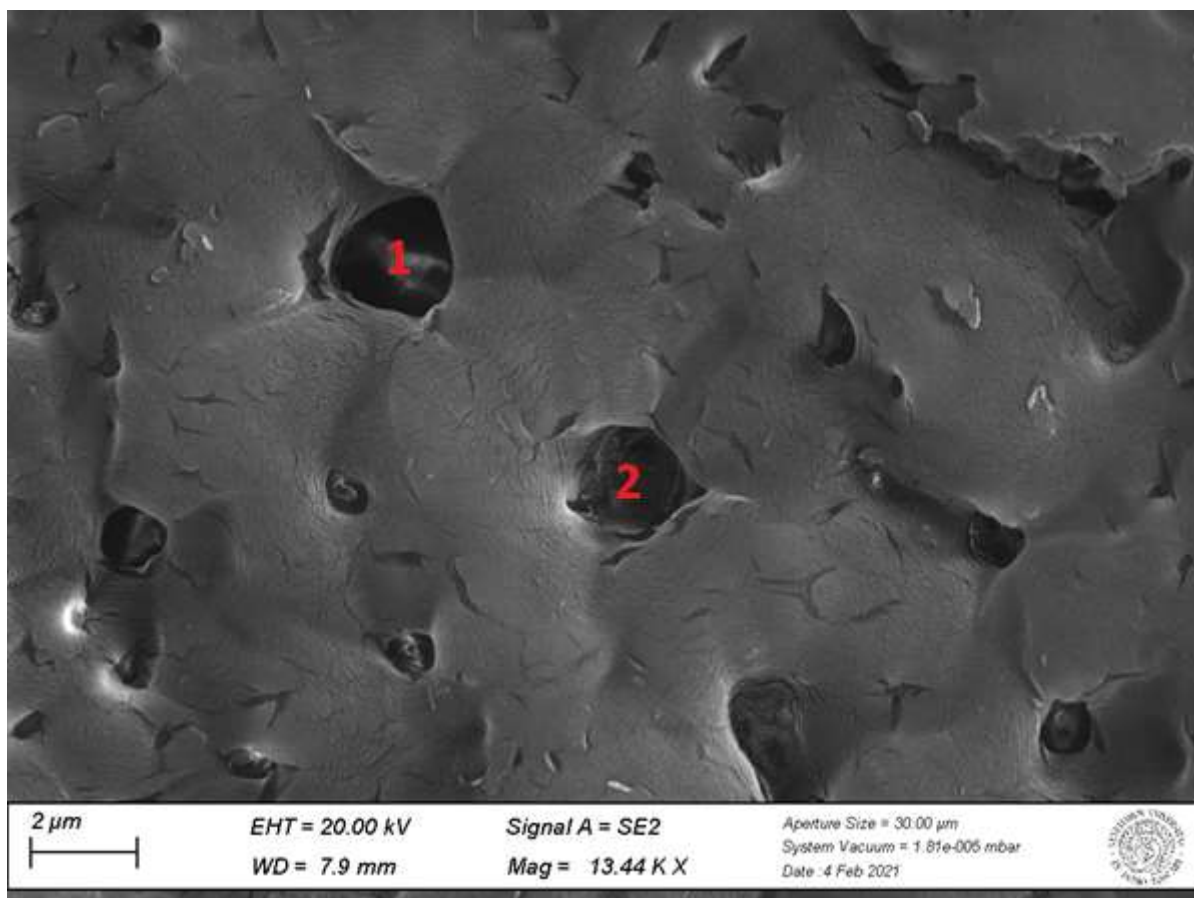


Figura 46. Analisi SEM PA6 a 20 KV

In questa immagine SEM è evidente come la PA6 sia sensibile al fascio di elettroni. Se irradiamo una certa zona per troppo tempo con un fascio da 20 KV, i pori che costituiscono la struttura vengono deformati e ingranditi dal fascio (vedi punti 1 e 2 nell'immagine sopra riportata). I pori appaiono più tondeggianti e questo ci fa escludere che siano pori che caratterizzano la struttura ma piuttosto che siano dovuti al fascio. Questa immagine quindi non rappresenta la morfologia del campione, in quanto il campione risulta essere modificato dal fascio se gli elettroni interagiscono per troppo tempo con il campione.



Analisi PA6 non trattata metallizzata:

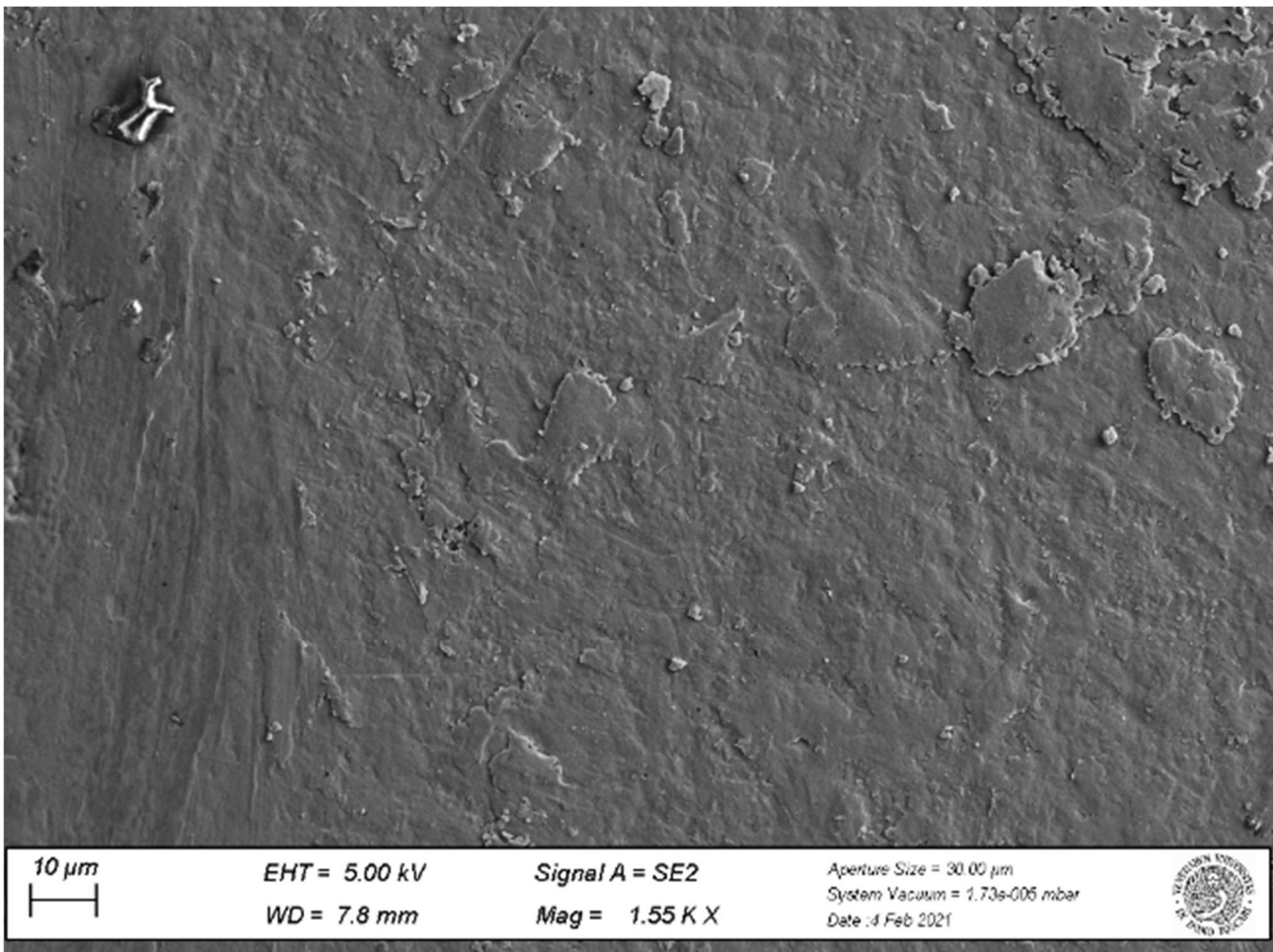


Figura 47. Analisi SEM di PA6 non trattata metallizzata.

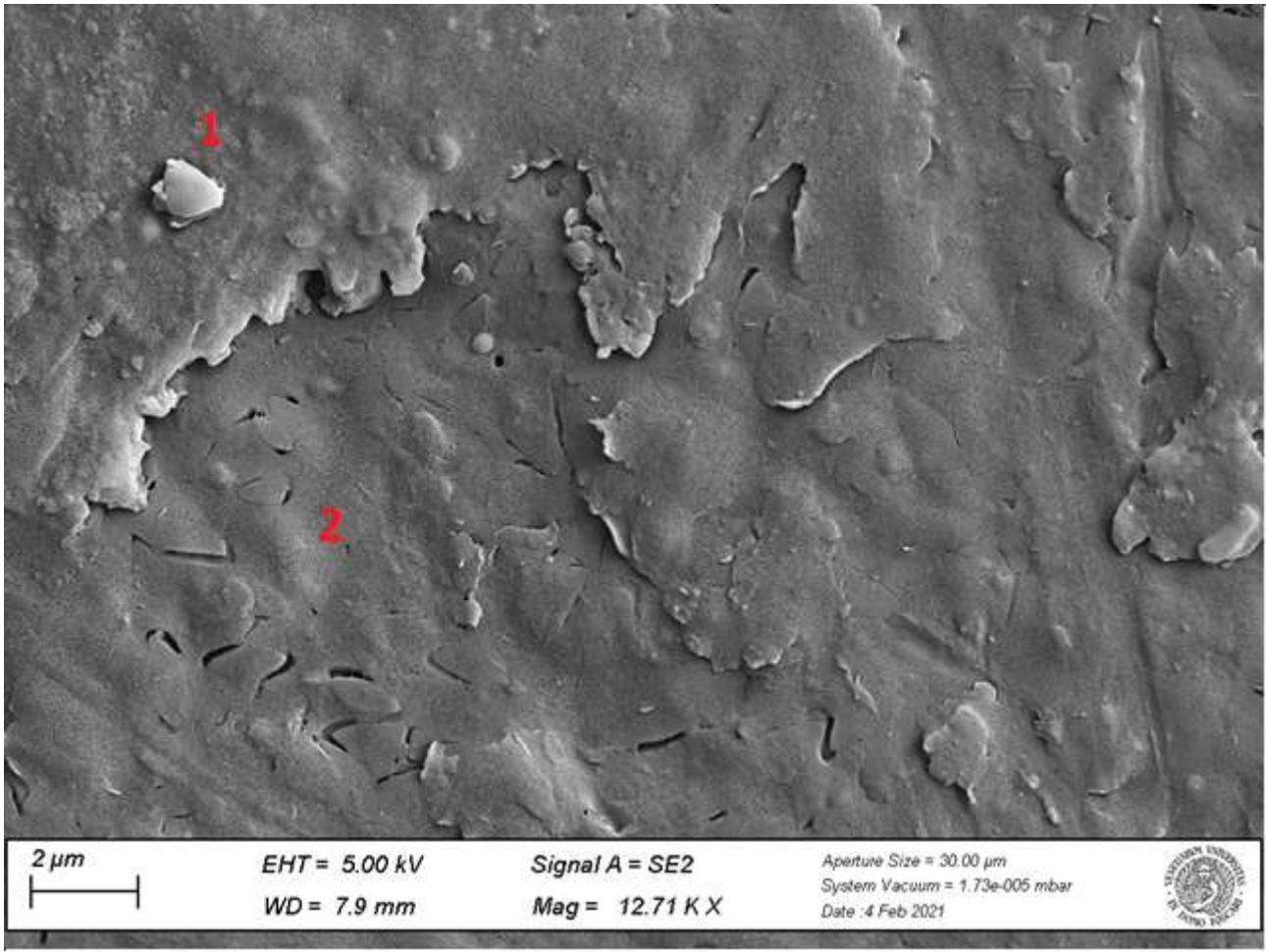


Figura 48. Analisi SEM di PA6 non trattata metallizzata.

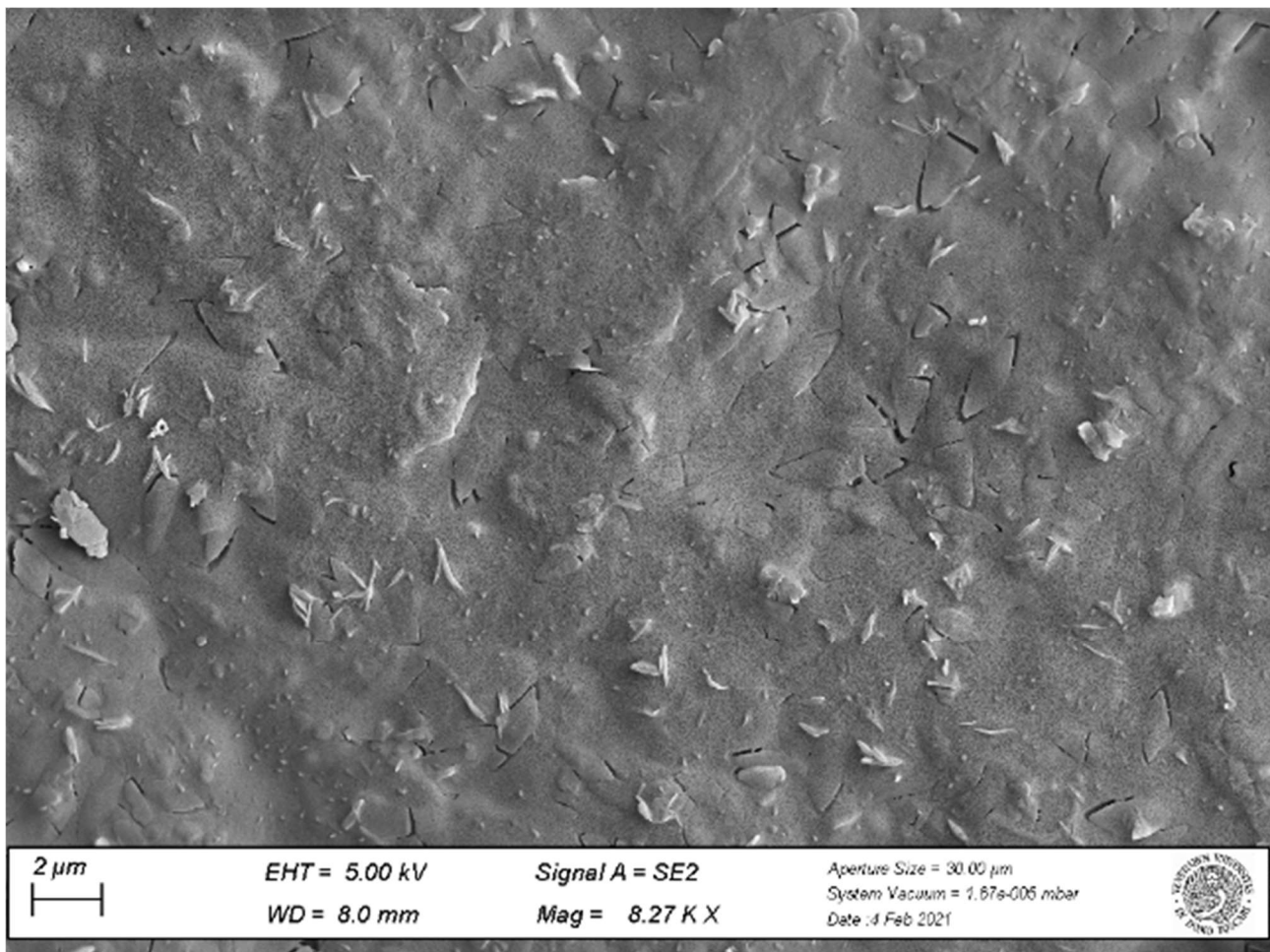


Figura 49. Analisi SEM PA6 non trattata metallizzata

La struttura della PA6 analizzata non cambia se il campione è stato trattato con processo di deumidificazione RF o meno. L'analisi SEM non permette di identificare la presenza di  $\text{H}_2\text{O}$  nel campione. Infatti, dal momento che l'analisi SEM viene effettuata a valori di alto vuoto nel caso in cui fosse rimasta dell'umidità nel campione, le pompe per il vuoto avrebbero eliminato l'acqua.

Le immagini SEM qui riportate confermano la porosità della struttura caratterizzata dalla presenza di evidenti crepe. (vedi numero 2 nell'immagine sopra riportata). Tuttavia, sono presenti degli accumuli di materiale sulla superficie del campione che da un'analisi microscopica abbiamo verificato essere di Au dovuti ad una copertura non omogenea della PA6 (vedi numero 1 nell'immagine sopra riportata).

Possiamo concludere che con il processo d'analisi utilizzato, non sono state notate differenze tra campioni di PA6 trattati e non. È possibile che la porosità di questa particolare struttura sia così "piccola" da non poter essere vista in una analisi SEM. In letteratura le analisi SEM di PA6 sono state solitamente svolte utilizzando una criofrattura in azoto liquido del campione e successivamente la superficie di frattura veniva sputterata con un sottile strato d'oro. Tutte le osservazioni svolte sono state eseguite con un voltaggio di 20 kV sotto vuoto. [27]

### Analisi SEM di PBF3560

Le immagini SEM sotto riportate si riferiscono a un campione di PBF 3560 trattato e successivamente metallizzato. Nell'immagine a maggior ingrandimento si può notare come la struttura del materiale si presenti frastagliata e ricca di increspature. La struttura si mostra densa e compatta.

Il campione è stato posizionato sul tape in modo tale che la superficie di taglio sia rivolta verso l'alto, in direzione del fascio elettronico.

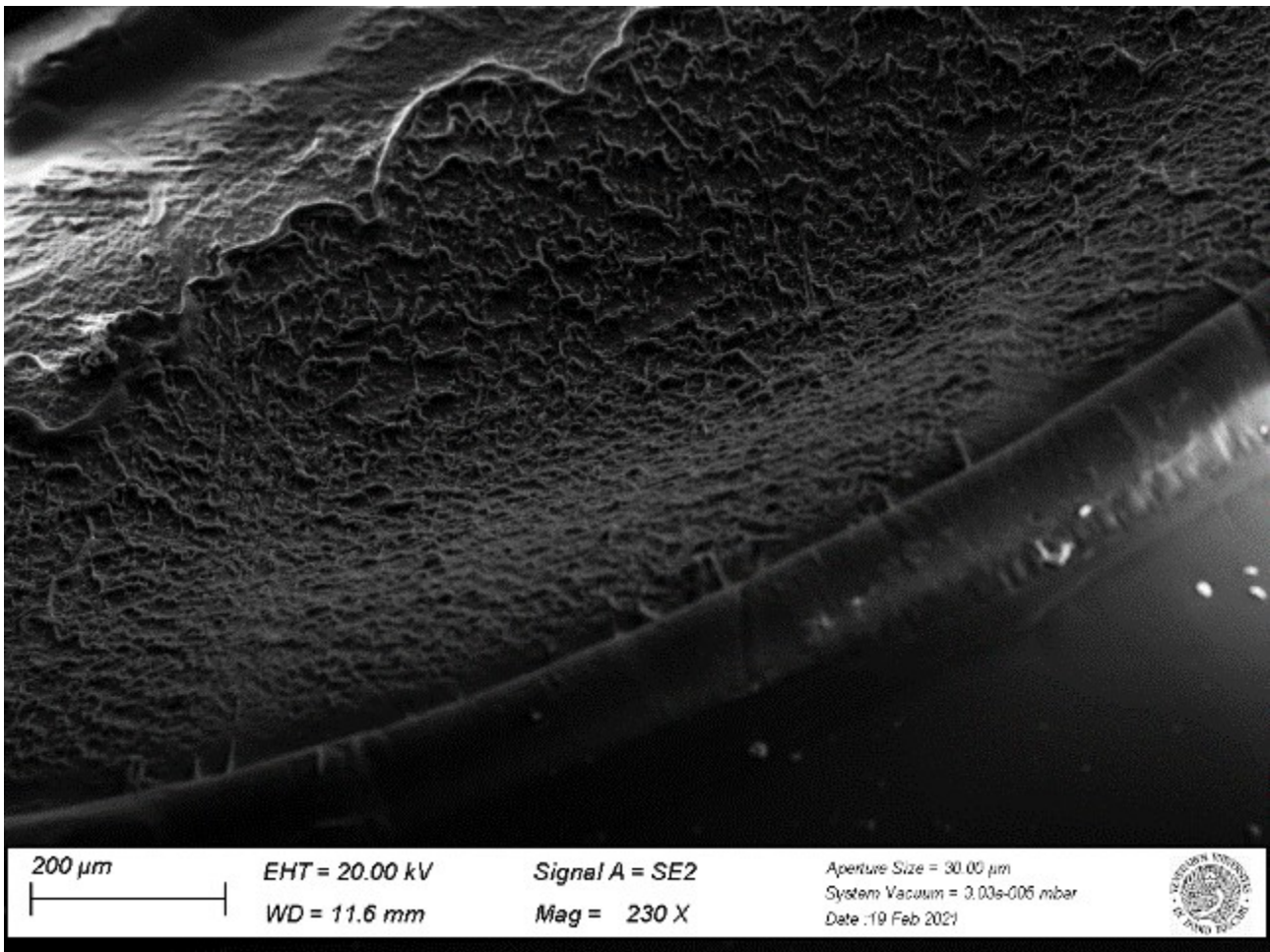
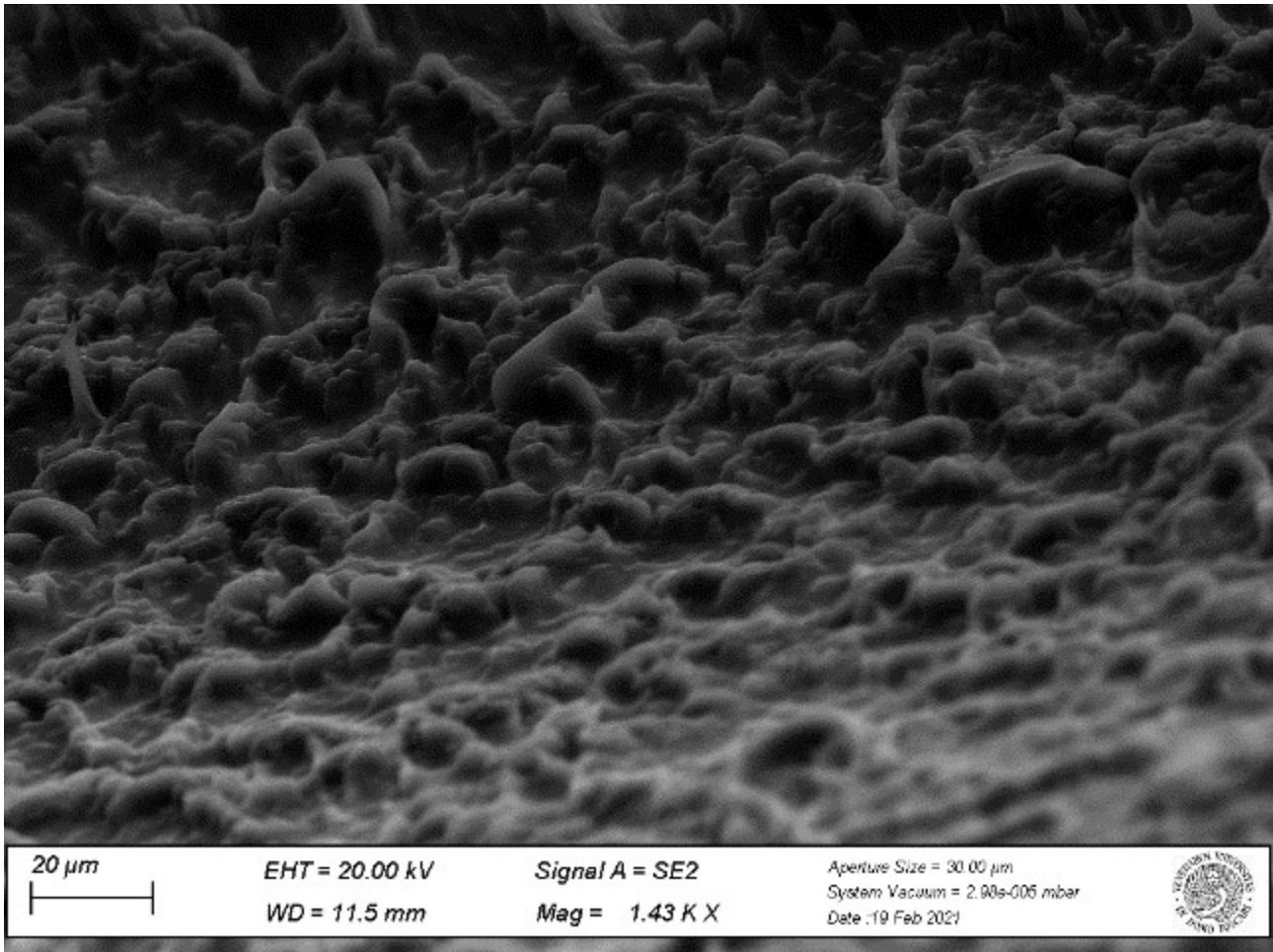


Figura 50. Analisi PBF3560 trattata metallizzata.

Nell'immagine SEM successiva viene riportato un dettaglio della struttura.



*Figura 51. Dettaglio analisi PBF3560 trattata metallizzata.*

Il campione di PBF3560 è un copolimero innovativo di cui non esistono delle fonti con cui confrontarlo in letteratura. La struttura che è possibile osservare da questa immagine si presenta molto frastagliata e ricca di insenature. La struttura è compatta e omogenea.

### Analisi SEM di PP

Il pellet di PP dopo essere stato ricoperto da Au è stato sottoposto ad analisi SEM. Non sono state osservate evidenti differenze tra materiale polimerico trattato e non e quindi per comodità sono state riportate solo le immagini SEM del campione non trattato metallizzato. L'analisi SEM è stata svolta utilizzando un fascio da 5 KV.

La struttura del PP è caratterizzata da una superficie rugosa, ricca di increspature (1), costituita da lamelle impaccate orientate (2) che rispecchiano la catena regolare che costituisce il polimero (lunghe catene che si ripetono). La struttura è molto compatta, sembra costituita da molti grani agglomerati insieme. Tra una cresta e l'altra sono presenti delle cavità, che costituiscono dei pori. Sulla superficie sono presenti inoltre degli accumuli di materiale di Au, dovuti ad una non omogenea copertura del pellet (3).

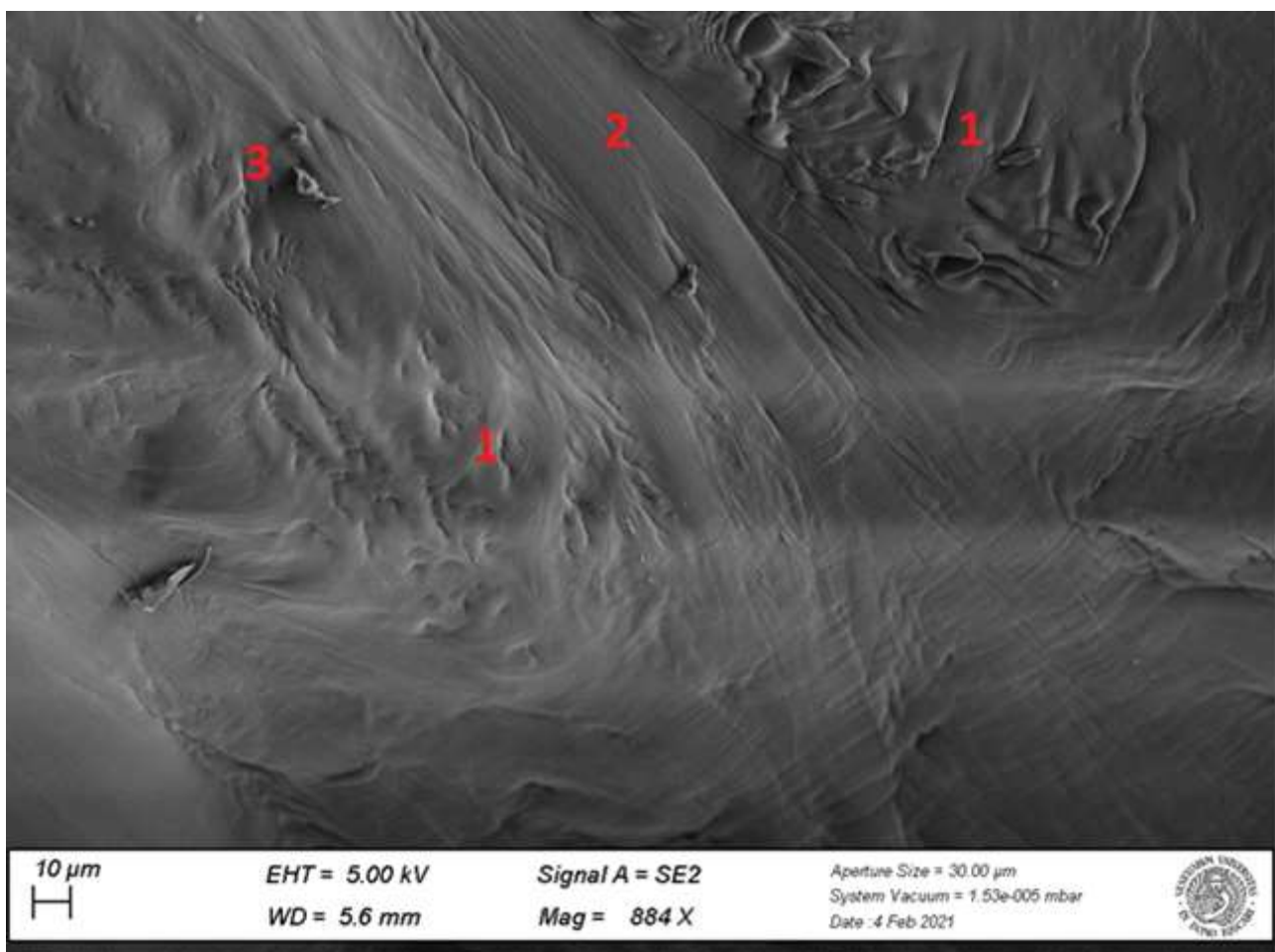


Figura 52. Analisi SEM dettagliata di PP.

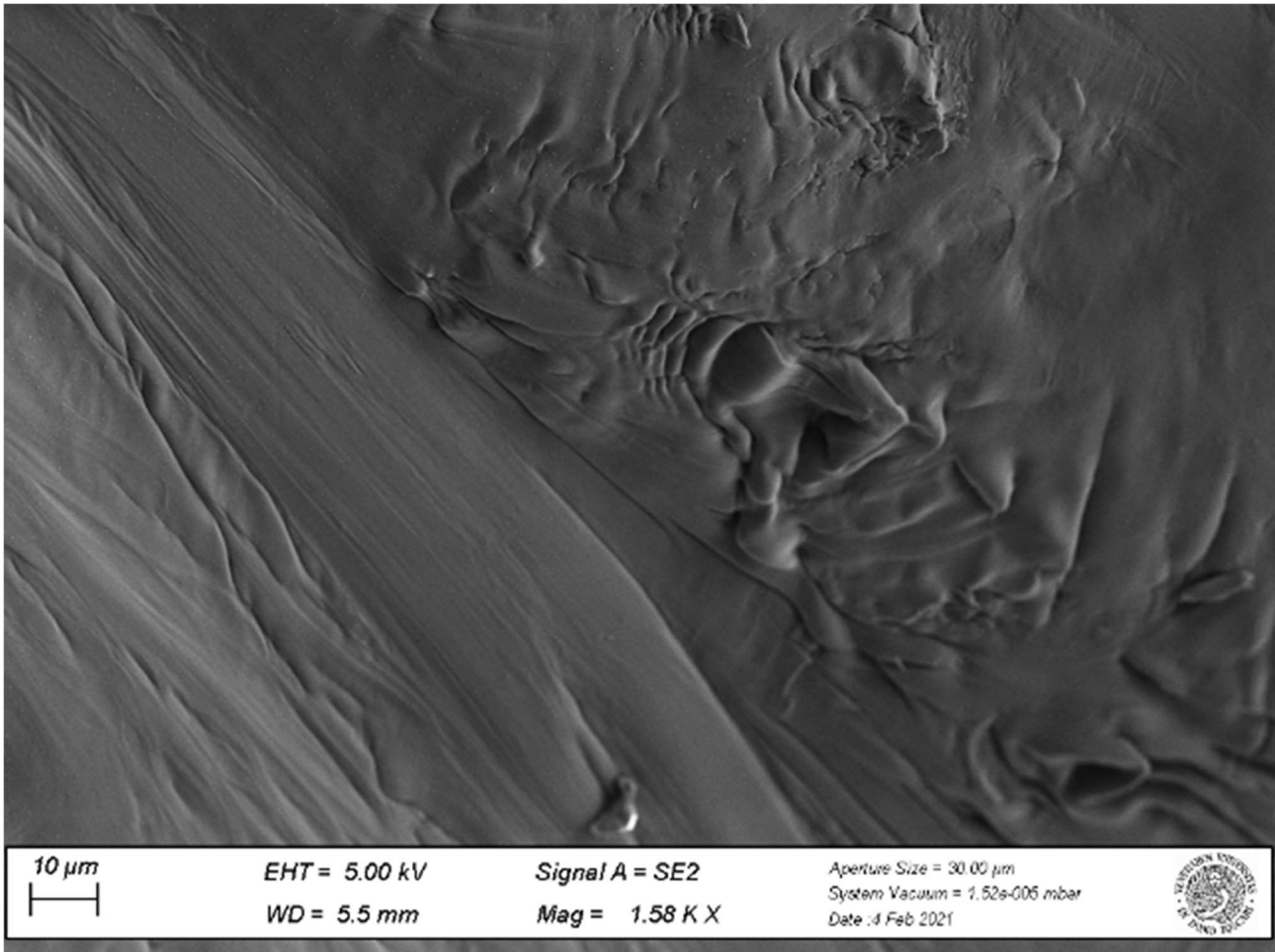


Figura 53. Analisi SEM di PP

#### Conclusioni analisi

È stato possibile osservare che la struttura del materiale polimerico preso in esame non varia se sottoposto o meno ad un processo di deumidificazione. La carica elettrostatica che caratterizza il campione invece influenza fortemente l'analisi SEM.

## 7. Conclusioni

La tecnologia RF a stato solido descritta e utilizzata in questo progetto di tesi si è dimostrata essere un'efficace tecnica di deumidificazione del materiale polimerico, infatti l'obiettivo principale di questo progetto di tesi è stato quello di ridurre il contenuto di umidità dei granuli polimerici applicando un campo elettrico a radiofrequenza.

Rispetto alle tecnologie "ad aria calda" ad oggi conosciute, la tecnologia RF si mostra vantaggiosa per richiedere tempi e temperature di processo inferiori che ha permesso di ottenere dei buoni risultati di deumidificazione. L'innovativa tecnologia RF sfrutta il riscaldamento dielettrico basato sulla generazione di calore volumetrico, in particolare l'energia elettromagnetica ad alta frequenza è stata dissipata in calore direttamente all'interno del materiale. Questo metodo di riscaldamento si è dimostrato subito vantaggioso per l'essiccazione termica grazie alle proprietà dielettriche dell'acqua che si sviluppano in corrispondenza delle parti umide. Applicando al materiale un campo elettrico in radiofrequenza in un ambiente con un grado di vuoto controllato è stato possibile ridurre la temperatura di ebollizione dell'acqua.

Il lavoro di tesi è stato possibile grazie all'azienda "Officine di Cartigliano SpA" che ha sviluppato una macchina con tecnologia a RF ad hoc per la deumidificazione del materiale polimerico, come descritta nel dettaglio in questa tesi.

I materiali che sono stati deumidificati in questo progetto di tesi sono Poliammide 6 (PA6), PiBiFlex 3560 (PBF3560) e Polipropilene (PP), scelti in base a criteri di polarità e igroscopicità. È stato scelto di deumidificare polimeri con differenti capacità di assorbimento delle molecole d'acqua in modo tale da analizzare il diverso comportamento che può avere la RF a seconda del polimero utilizzato.

PA6, polimero polare altamente igroscopico è stato deumidificato a  $T=100^{\circ}\text{C}$  con campionatura del materiale polimerico di 1h e 2h evidenziando così che se la campionatura del materiale viene svolta con minore frequenza, l'umidità contenuta nei pellet diminuisce più velocemente. Parte del materiale deumidificato è stato utilizzato per la misura dell'umidità con l'Aquatrac V e parte è stato utilizzato per le successive caratterizzazioni. Questi test su PA6 hanno messo in evidenza come operando a  $T=100^{\circ}\text{C}$  con campionatura 1h, siano necessarie 6h di processo per deumidificare il materiale polimerico da 2500 ppm a 500 ppm. Con campionatura di 2h invece, sono necessarie 3,5h per deumidificare il materiale polimerico da circa 2500 a 500 ppm. Il materiale polimerico non ha subito variazioni di colore se non nell'ultimo step con campionatura 1h dove ha assunto una leggera colorazione rosata.

PBF3560, elastomero termoplastico a blocchi polietere-poliestere, è stato deumidificato a differenti temperature di  $40^{\circ}\text{C}$ ,  $60^{\circ}\text{C}$  e  $80^{\circ}\text{C}$  effettuando la campionatura del materiale polimerico ogni 30 minuti. In base ai test svolti, il copolimero PBF3560 se trattato con un processo di riscaldamento con RF e vuoto, utilizzando una temperatura di processo di  $40^{\circ}\text{C}$  impiega 1h, con una temperatura di  $60^{\circ}\text{C}$  impiega 0,5 h, con una temperatura di  $80^{\circ}\text{C}$  impiega 0,35h per deumidificare il polimero da 1000 ppm a 200 ppm. Questi valori se confrontati con i valori di letteratura noti ci permettono di affermare che anche in questo caso ad un aumento della temperatura del processo di deumidificazione, corrisponde ad una diminuzione maggiore dell'umidità del polimero.

Il PP è un polimero apolare non igroscopico, considerato in questo progetto di tesi per presentare caratteristiche esattamente opposte rispetto a PA6. Non è stato possibile deumidificare questo



polimero in quanto, come già noto dalla letteratura non è necessario sottoporlo ad un processo di deumidificazione in quanto presenta bassi valori di umidità a temperatura ambiente.

Il materiale polimerico, dopo essere stato soggetto a processo di deumidificazione, è stato sottoposto a caratterizzazione fisico-meccaniche, termiche, reologiche, elettriche, dielettriche, proprietà di infiammabilità, morfologica (SEM) in funzione della percentuale di umidità in modo tale da valutare l'influenza del processo RF e vuoto del materiale in analisi.

In particolare, in base alle analisi effettuate è stato possibile osservare che:

- ✓ La caratterizzazione fisica del materiale polimerico, più specificamente le prove di densità svolte sui granuli polimerici non sono state influenzate dal processo di deumidificazione;
- ✓ Per PA6 e PP non è stato possibile determinare il valore del M.F.I. o indice di fluidità. Invece per PBF3560 si è verificata una diminuzione di M.F.I. al diminuire dell'umidità contenuta nei granuli polimerici: questo corrisponde ad un aumento della viscosità del materiale provocando così l'estrusione di una minore quantità di materiale dall'ugello.
- ✓ La caratterizzazione meccanica è rappresentata da una prova a trazione, prova a flessione, resilienza all'urto Izod e resilienza all'urto Charpy.

Nella prova a trazione si verifica un aumento del modulo elastico a trazione per tutte le diverse tipologie di materiale polimerico considerato, e in particolare si verifica un aumento del 25% per PA6, del 10% per PBF3560 e del 41,7% per PP al diminuire dell'umidità. I valori del carico a rottura invece aumentano solo per PA6 del 16,6% e restano invariati per PBF3560 e PP. Infine, l'allungamento a rottura diminuisce del 75% per PA6 e resta invariato per PBF3560 e PP.

Per la prova a flessione si verificano delle variazioni solamente per PA6: si verifica infatti un aumento del modulo elastico a flessione del 26,3%, un aumento del 85,7% per la sollecitazione a carico massimo e una diminuzione della deformazione a carico massimo del 40%. Per PBF3560 e PP questi valori di caratterizzazione restano invariati. L'aumento del modulo elastico a flessione, l'aumento della sollecitazione a carico massimo e la diminuzione della deformazione a carico massimo al diminuire dell'umidità contenuta nei granuli polimerici per PA6 è in accordo con quanto riportato in letteratura. Si conferma così il carattere igroscopico della PA6 e si verifica che le molecole d'acqua diffondono all'interno della struttura polimerica legandosi alle catene molecolari causando così la riduzione dei legami intermolecolari e aumentando la mobilità delle molecole, fungendo da plastificante. Questo non si verifica per PBF3560 e PP confermando così il carattere non igroscopico di questi materiali.

La resilienza all'urto Izod con intaglio e senza assume valori significativi solo per PA6. Sia nella prova all'urto con intaglio che senza, il valore della resistenza calcolato nel provino dopo il processo di deumidificazione viene dimezzato rispetto al valore iniziale. Questo permette di supporre che per rompere il provino viene utilizzata meno energia. Per PBF3560 non è stato possibile determinare la resilienza all'urto Izod in quanto il provino non rompe alle temperature definite dalla norma considerata. Per PP non sono state osservate variazioni della resilienza all'urto Izod.

La resilienza all'urto Charpy con intaglio e senza non subisce variazioni significative per PA6 e PP del materiale polimerico pre e post processo di deumidificazione. Come per l'urto Izod, anche per l'urto Charpy non è stato possibile determinare la resilienza all'urto Charpy per PBF3560 in quanto il provino non rompe in base alla temperatura riportata dalla norma di riferimento considerata.

- ✓ Il comportamento termico dei materiali polimerici è stato caratterizzato da: calorimetria a scansione differenziale (DSC); temperatura di rammollimento Vicat (VST o "Vicat"); temperatura di inflessione sotto carico H.D.T.; conducibilità termica.  
Nella calorimetria a scansione differenziale, sono state osservate variazioni significative di Tg, Tm e Tc solamente per PA6.  
La temperatura di rammollimento Vicat è in grado di fornire un'indicazione della temperatura alla quale una materia plastica incomincia a rammollire. Questo tipo di test è stato possibile effettuarlo solamente per PP determinando così la temperatura di rammollimento Vicat di 90°C. Anche in questo caso il processo di deumidificazione non influisce sul risultato del test.  
La temperatura di inflessione sotto carico H.D.T. è un test che fornisce un'indicazione della massima temperatura che può essere sopportata sotto stress. Il processo di deumidificazione, anche in questo caso, non influenza la temperatura per i materiali polimerici analizzati.  
La conducibilità termica, confrontata con i parametri riportati in letteratura conferma il carattere isolate dei materiali polimerici.
- ✓ La caratterizzazione elettrica del materiale polimerico PA6, PBF3560 e PP è stata caratterizzata da misure di resistività di volume, costante dielettrica e fattore di perdita dielettrica. Alti valori di resistività di volume confermano il carattere isolante dei materiali polimerici e di conseguenza l'impossibilità delle materie plastiche di condurre corrente. Inoltre bassi valori di costante dielettrica e fattore di perdita dielettrica forniscono un'ulteriore conferma della proprietà isolante del materiale polimerico. Come riportato in letteratura, il carattere polare di PA6 è confermato da valori di bassa resistività, valori di costante dielettrica e fattore di dissipazione più alti rispetto a PP in cui il suo carattere apolare è confermato da valori di alta resistività, bassa costante dielettrica e fattore di dissipazione. La caratterizzazione elettrica di un materiale polimerico non è stata influenzata dal processo di deumidificazione.
- ✓ La prova di resistenza alla fiamma del materiale polimerico è stata effettuata per verificare l'infiammabilità del materiale considerato. Sia PA6 che PBF3560 e PP sono materiali infiammabili indipendentemente dal fatto che questi siano stati sottoposti o meno al processo di deumidificazione.
- ✓ La misura del contenuto di ceneri (caratterizzazione chimica) è stata effettuata per indicare la misura della carica nel composto. Il processo di deumidificazione svolto sul materiale polimerico non influenza questo parametro.

- ✓ Da un'analisi morfologica (SEM) dei campioni polimerici considerati è stato possibile osservare la struttura dei campioni in esame.

Per PA6 la struttura del materiale polimerico è simile a quella di una spugna: si presenta rugosa, costituita da strati di lamelle sovrapposte, non orientate e compatte, presenta crepe ed evidenti solchi/cavità.

Per PBF 3560 la struttura del materiale si presenta frastagliata e ricca di increspature, densa e compatta.

Per PP la superficie si presenta rugosa e ricca di increspature, costituita da lamelle impaccate orientate che rispecchiano la catena regolare che costituisce il polimero. La struttura è molto compatta, sembra costituita da molti grani agglomerati insieme. Tra una cresta e l'altra sono presenti delle cavità, che costituiscono dei pori.

È stato possibile osservare che la struttura del materiale polimerico preso in esame non varia se sottoposto o meno ad un processo di deumidificazione. La carica elettrostatica che caratterizza il campione invece influenza fortemente l'analisi SEM.

## Appendice 1- Caratterizzazione materiale polimerico

Il materiale polimerico, dopo essere stato sottoposto al processo di essiccazione con la macchina RF appositamente realizzata, è stato caratterizzato con diverse tecniche. I test sono stati svolti da un laboratorio esterno "Plantura Italia srl" che ha caratterizzato i materiali tramite analisi fisico-meccanica, reologica, meccanica, termica, elettrica, di resistenza alla fiamma e chimica in modo tale da valutare l'influenza su queste proprietà da parte del processo di deumidificazione.

Vengono di seguito riportate le specifiche sulla quale si è basato ogni test eseguito sul materiale polimerico analizzato.

### Caratterizzazione fisica

Il materiale polimerico considerato è stato caratterizzato con prove di misura di densità ( $\rho$ ) sui granuli polimerici.

### Densità (Massa Volumica)

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

Viene così definita:

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

dove con  $m$  si indica la massa e  $V$  il volume del materiale polimerico.

L'unità di misura della densità nel sistema internazionale (S.I.) è  $kg/m^3$ , anche se molto spesso viene indicata in  $g/cm^3$ .

Nella prova è stata utilizzata una bilancia analitica di precisione Gibertini.

La misura è stata eseguita seguendo le indicazioni della norma ISO 1183-1: 2004 metodo A (per immersione), dove è stato confrontato il peso del materiale granulare in aria rispetto al peso del materiale in acqua distillata.

Per ogni materiale polimerico preso in considerazione in questa tesi, sono state svolte 5 misurazioni. È stato poi calcolato il valore medio e la deviazione standard sui valori raccolti.

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

Il Melt Flow Index (M.F.I.) è un indice di fluidità, determinato mediante misura di viscosità allo stato fuso. Rappresenta la quantità di polimero, espressa in grammi, estrusa da un capillare di dimensioni standard sotto un peso standard, in condizioni di temperatura e di tempo 10' secondo la norma ISO 1133: procedimento A. Per la scelta del carico, della temperatura e del tempo di taglio, si sono seguite le indicazioni della norma ISO 1133 in base al polimero considerato per l'analisi. Lo strumento utilizzato per il test è un "Tester Melt Flow CEAST MF 10".



*Figura 54. Testers Melt Flow CEAST MF 10 utilizzato per determinare l'indice di fluidità.*

La procedura del test è molto semplice da eseguire: un piccolo campione di 5-10 g di polimero viene riscaldato sopra il suo punto di fusione o rammollimento e successivamente costretto a fluire attraverso un orifizio (ugello) usando un pistone azionato da un peso specifico a seconda del tipo di polimero. Il plastometro ad estrusione utilizzato viene preimpostato a determinate condizioni di temperatura e di pressione indicate dalla norma di riferimento. Il polimero estruso viene tagliato manualmente e quindi pesato. Utilizzando l'intervallo di tempo di 10 minuti impiegato per l'estrusione del polimero, la sua velocità di flusso può essere facilmente determinata fornendo quindi il Melt Flow Index (MFI) in g/10 min.

Il plastometro ad estrusione utilizzato viene qui riportato in figura 55, con il relativo schema di funzionamento.

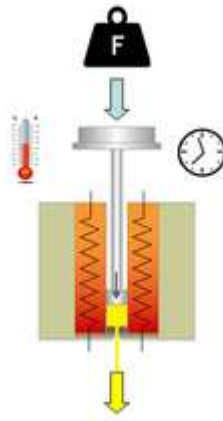


Figura 55. Schema di funzionamento del plastometro ad estrusione per misure di MFI.

L' MFI 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. Il peso molecolare è uno dei parametri da cui la viscosità dipende. L'MFI è collegato al peso molecolare: un aumento del peso molecolare comporta un aumento della viscosità del polimero e quindi una diminuzione del MFI. [28]

Per PA6, polimero igroscopico, 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 Tg del polimero si abbassa, rendendo il polimero più flessibile e causando una diminuzione del modulo di elasticità, della durezza e della resistenza meccanica. Ci aspetteremo 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. [25]

Per ogni campione dei granuli deumidificati di PA6, PBF3560 e PP sono state svolte 5 prove, calcolando il valore medio e la deviazione standard sul valore medio.

#### Caratterizzazione meccanica

Quando ad un materiale applichiamo una forza (sollecitazione meccanica), questo risponde alla sollecitazione deformandosi. La deformazione può essere definita elastica se, una volta tolta la forza il materiale ritorna alla configurazione iniziale. In questo caso, il lavoro effettuato per deformare il pezzo viene immagazzinato sotto forma di energia elastica che viene restituita una volta eliminata la sollecitazione. È possibile paragonare provini di diverse forme: dividendo la forza applicata  $F$  per l'area della sezione trasversale  $A$  si ottiene lo sforzo  $\sigma$  e dividendo la variazione di lunghezza  $\Delta L$  per la lunghezza iniziale  $L_0$  si ottiene la deformazione  $\varepsilon$ . Il modulo elastico  $E$  viene definito come il rapporto tra lo sforzo  $\sigma$  e la deformazione  $\varepsilon$  e rappresenta quindi la pendenza della curva sforzo-deformazione.

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

Queste definizioni valgono nel caso di un materiale che presenti un comportamento ideale elastico. Il comportamento reale dei materiali è diverso: solitamente i materiali vengono sottoposti a grandi

deformazioni che portano 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.

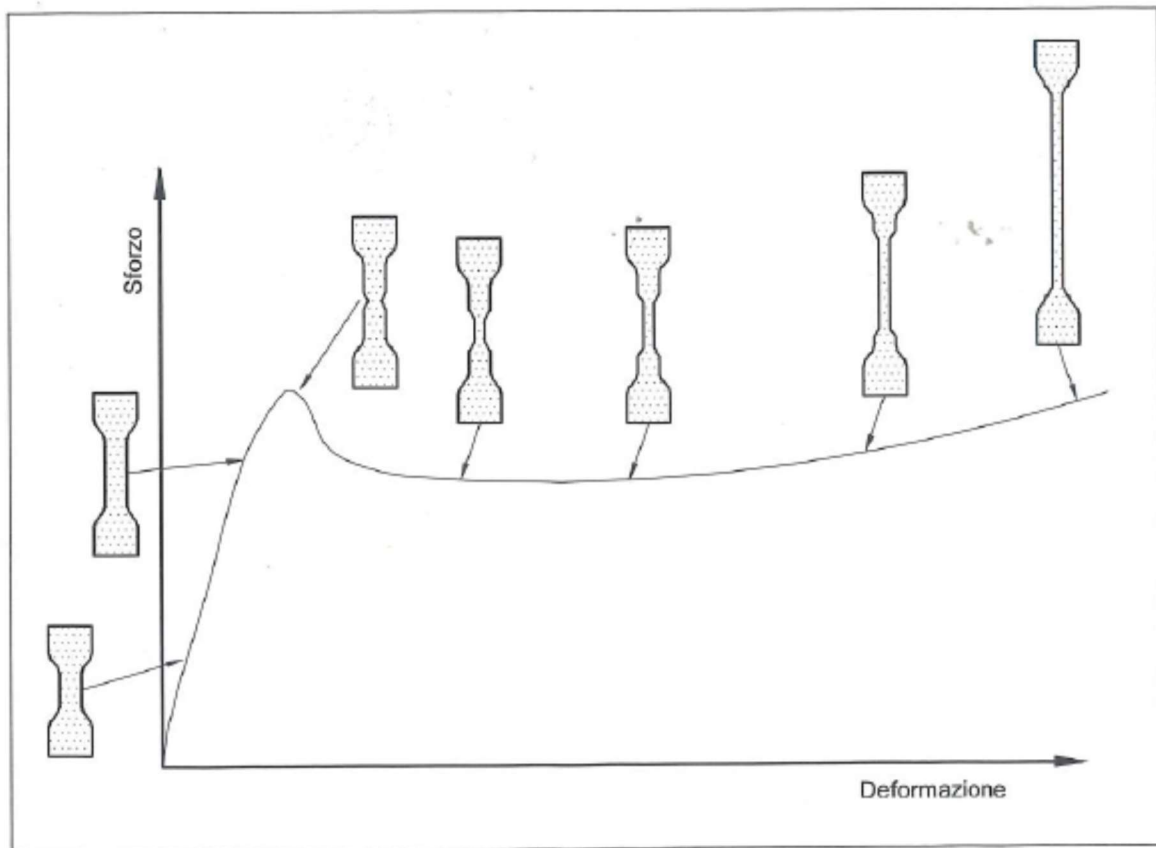


Figura 56. Curva sollecitazione/deformazione e schema deformazioni del provino.

Nella curva  $\sigma$ - $\epsilon$  riportata qui in figura 56 vengono evidenziati i seguenti 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.

Da un'analisi della struttura e dell'organizzazione delle macromolecole del polimero è possibile fornire una spiegazione del comportamento elasto-plastico del materiale polimerico. Nel campo elastico, 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; una volta superato il limite di snervamento le deformazioni diventano permanenti, i movimenti delle catene portano alla rottura dei legami fra le molecole, a scorrimenti lungo piani cristallini e a formazione di cricche e cavità. L'andamento della curva sforzo-deformazione ingegneristica è caratterizzata da un punto di massimo che corrisponde allo snervamento, successivamente 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 dei 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 districamento delle macromolecole, alla vera e propria rottura della catena principale. [25]

In questo progetto di tesi, sono stati effettuati dei test meccanici che prevedono l'utilizzo di un dinamometro "Zwick Roell Z010" con celle di carico di 2 tonnellate. Questi test sono stati effettuati con l'obiettivo di quantificare e verificare gli effetti del diverso contenuto di umidità residua sulle proprietà meccaniche del polimero. Sono stati così determinati:

- ✓ Modulo elastico a trazione;
- ✓ Modulo elastico a flessione;
- ✓ Allungamento a snervamento;
- ✓ Allungamento a rottura;
- ✓ Carico a snervamento;
- ✓ Carico a rottura.

#### Prova a trazione

Per definizione, un materiale polimerico è sollecitato a trazione semplice quando la risultante delle azioni esterne è una forza perpendicolare alle sezioni trasversali passante per il baricentro delle sezioni stesse e tendente ad allontanarle. In figura 57 viene riportato lo schema di una sollecitazione a trazione.

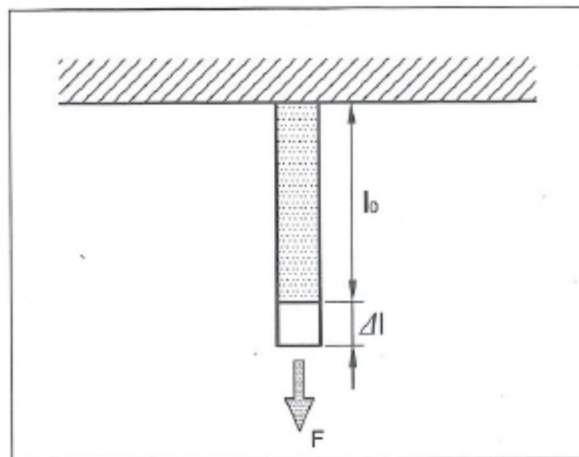


Figura 57. Schema sollecitazione a trazione.

La prova di trazione consiste nel sottoporre uno o più (in questo caso 5) provini normalizzati del materiale in esame a uno sforzo assiale, che cresce in modo graduale fino a provocarne la rottura, mediante un apposito dinamometro. Il test è stato eseguito fissando le estremità dei provini una ad un morsetto fisso e l'altra ad un morsetto mobile che si muove con velocità stabilita in modo da ottenere la relativa curva carico/allungamento. Sotto lo sforzo di trazione, applicato in modo graduale e continuo da zero fino al suo valore massimo, il provino si allunga e si restringe. È possibile ottenere dei diagrammi carico-allungamento, riportando in ordinate i valori dei carichi applicati al



provino via via crescenti e in ascissa gli allungamenti corrispondenti subiti dal provino stesso, come sopra riportato.

La norma utilizzata per questo tipo di prova è la ISO 527. Tuttavia è necessario porre particolare attenzione al tipo di provino e alla velocità di prova utilizzati.

I provini per l'esecuzione del test a trazione hanno la tipica forma ad "a osso di cane" e rispettano parametri geometrici e dimensionali previsti dalla norma considerata. I provini sono stati ottenuti mediante stampaggio a iniezione.

Lo strumento o macchina di prova utilizzata per eseguire questo tipo di test è un dinamometro "Zwick Roell Z010" azionato da un motore capace di mantenere la velocità di prova richiesta.

I valori di resistenza meccanica, allungamento e del modulo elastico vengono estrapolati dal diagramma sollecitazione-allungamento. Sono state effettuate 5 prove per ciascun tipo di misura ed in seguito si è calcolata la media e la deviazione standard. I valori di resistenza e di modulo vengono espressi in MPa. Il valore dell'allungamento è espresso come valore percentuale. [26]

#### Prova a flessione

Per definizione, il materiale polimerico è sollecitato a flessione semplice quando le forze a esso applicate si riducono a una coppia giacente in un piano normale alle sezioni trasversali del solido e contenente l'asse geometrico del solido stesso. In figura 58 viene riportato lo schema di sollecitazione a flessione.

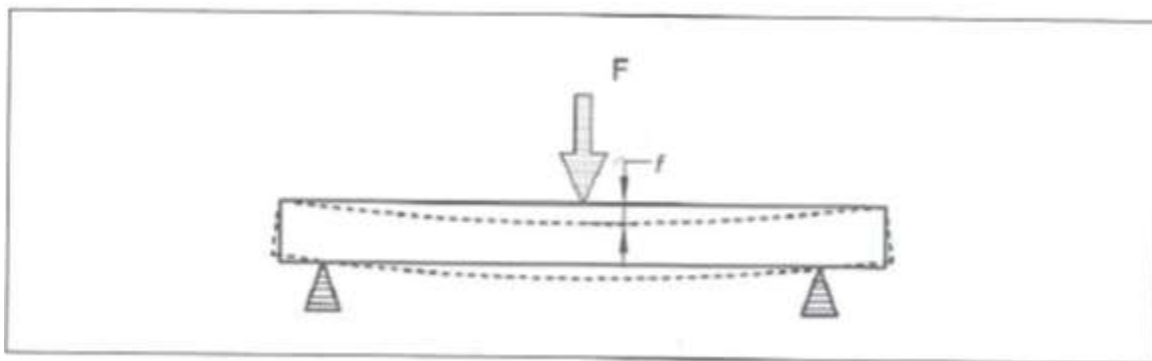


Figura 58. Schema di sollecitazione a flessione.

La valutazione delle caratteristiche a flessione di un materiale è diffusa quanto quella delle caratteristiche a trazione: infatti, nella realtà i manufatti sono frequentemente sottoposti a sollecitazioni assimilabili alla flessione sia intenzionalmente che casualmente.

La prova di flessione a tre punti è eseguita su provini normati è applicabile a una trave semplice come quella illustrata in figura, appoggiata liberamente e con carico applicato in mezzeria. Con queste condizioni di carico, il modulo a flessione si calcola in base alla 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,  $\Delta F$  è l'incremento della forza a cui è soggetto il materiale tra due punti del tratto iniziale della curva sforzo-deformazione,  $\Delta y$  è la differenza delle frecce corrispondenti a  $\Delta F$ .

Lo strumento utilizzato per la prova di flessione è un dinamometro "Zwick Roell Z010". I provini vengono appoggiati sui supporti e il carico viene applicato con velocità costante. La norma utilizzata per questo tipo di prova è la ISO 178 che considera solamente il sistema di applicazione del carico a tre punti. I provini utilizzati per questo test hanno la forma di parallelepipedo e possono essere ottenuti per stampaggio (a iniezione o a compressione). La velocità di prova viene scelta secondo la norma per il materiale in esame.

Questa prova è stata eseguita utilizzando 5 provini. È stata calcolata la media aritmetica, la deviazione standard. I valori di resistenza e di modulo vengono espressi in MPa. Il valore di deformazione è espresso come valore percentuale.

Misure sforzo-deformazione. Metodiche di tipo impulsivo

Il materiale polimerico può essere soggetto a fenomeni di tipo impulsivo (urti) quando il carico raggiunge quasi istantaneamente il suo valore massimo. La resistenza all'urto è una proprietà importante per definire la resilienza o resistenza all'urto (lavoro di rottura riferito all'unità di superficie).

Per frattura intendiamo la creazione di due nuove superfici di un corpo, che dipendono dalle caratteristiche del punto più debole del materiale. Anche una sola piccola variazione strutturale può avere un effetto spropositato sulla resistenza del materiale.

Il meccanismo della frattura per urto di un materiale polimerico è piuttosto complesso: in uno stadio iniziale si ha la formazione di una fessura o cricca (innesco) mentre in uno stadio successivo si ha la propagazione della fessura fino alla rottura del campione. Il lavoro totale misurato (la resilienza) è la somma di quello speso in questi due stadi.

Il fenomeno della frattura può verificarsi in due modi: frattura fragile e frattura duttile. La frattura fragile è caratterizzata da una relazione lineare tra la forza e la deformazione dall'inizio dell'urto fino al valore massimo a cui ha inizio la fessurazione: basta una piccola quantità di energia per portare alla rottura del campione. La frattura duttile mostra uno snervamento plastico in corrispondenza del carico massimo; per propagare la cricca è necessaria un'ulteriore quantità di energia.

Le prove di resistenza all'urto vengono abitualmente effettuate con macchine dette "magli a pendolo". Questi strumenti sono dotati di una mazza battente, formata da una piastra fissata all'estremità di un'asta, che può muoversi di moto pendolare ed è trattenuta alla sua massima altezza per mezzo di un gancio. Liberata dal gancio, la mazza cade liberamente, rompe per autoflessione la barretta e prosegue il suo moto pendolare risalendo dalla parte opposta. L'altezza raggiunta è tanto minore, rispetto a quella di partenza, quanto maggiore è l'energia spesa nella rottura, per cui questa risulterà misurata dalla differenza tra le energie corrispondenti alle posizioni di partenza e di innalzamento, dopo rottura, della mazza battente. Nelle prove d'urto con apparecchi a pendolo la velocità di applicazione del carico è circa  $10^4$  volte maggiore di quella adottata nelle prove di tipo non impulsivo. Per avere ulteriori informazioni sul tipo di frattura si utilizzano strumenti che forniscono non solo informazioni sulla quantità di energia assorbita dai materiali per la rottura, ma anche di come questa energia è stata spesa.

È possibile determinare la resilienza del materiale utilizzando vari metodi, tra cui il metodo Izod e Charpy. Tuttavia non è possibile ottenere la misura assoluta della resilienza del materiale dal momento che le prove d'urto sono fortemente dipendenti dalle condizioni di prova. Infatti, fattori

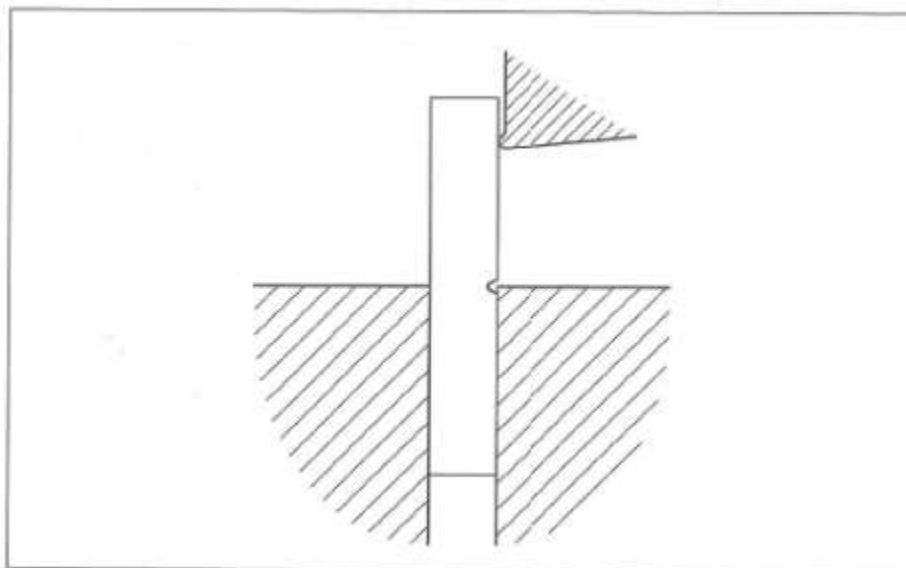
come forma (geometria, spessore) del provino, modo di ottenimento e di trattamento del medesimo, presenza o meno e forma degli intagli, temperatura di prova, sono tutti fattori che condizionano sensibilmente la valutazione della resistenza all'urto, per cui i valori che si ottengono con le diverse prove non possono venire utilizzati per la progettazione di un manufatto.

Non è possibile confrontare fra loro i dati ottenuti con il metodo Izod e con il metodo Charpy, in quanto i risultati non sono convertibili uno nell'altro. Non è neppure possibile paragonare risultati ottenuti con lo stesso metodo di prova ma facendo uso di provini aventi spessori diversi, salvo il caso in cui l'energia di rottura è proporzionale alla sezione resistente del provino. Il metodo Izod è più utilizzato in Nord America, mentre il metodo Charpy è più popolare in Europa.

Resilienza all'urto Izod con intaglio e senza

Nel metodo Izod viene considerato un provino, supportato come una trave verticale fissata a un estremo, che viene rotto da una sola oscillazione del pendolo, con la linea d'urto a una distanza prefissata dal punto di fissaggio del provino e dalla linea centrale dell'intaglio.

La norma che viene utilizzata per determinare la resilienza del provino intagliato è la ISO 180. Per determinare la resilienza del provino intagliato il pendolo colpisce la faccia intagliata; nel caso della valutazione all'urto senza intaglio il provino non presenta intagli.



*Figura 59. Schema metodo Izod con intaglio.*

I provini di forma parallelepipedica possono essere ottenuti per stampaggio a iniezione o a compressione. Con lavorazione meccanica successiva viene ricavato un intaglio a forma di V in modo da creare condizioni favorevoli per una rottura fragile (concentratore degli sforzi); l'intaglio viene sempre effettuato nella larghezza  $y$  del provino e deve avere una profondità  $y/5$ .

Per la ISO 180 il tipo di provino da preferire è quello avente misura  $80*10*4$  mm ricavato per lavorazione meccanica dal provino multiuso.

Per determinare la resistenza all'urto Izod del provino intagliato il pendolo colpisce la faccia intagliata.

La macchina di prova è del tipo a pendolo, dotata di mezzi per la determinazione dell'energia d'urto spesa per la rottura del provino, il cui valore è definito come differenza tra l'energia potenziale iniziale del pendolo e la sua energia residua dopo la rottura del provino. Lo strumento utilizzato in questo progetto di tesi è "Pendolo ad impatto CEAST 6545".

La velocità di impatto prevista dalla norma ISO è di 3,5 m/s.

La valutazione dei risultati viene condotta con 5 provini.

In accordo con la ISO 180 la resistenza all'urto viene data dal rapporto tra l'energia assorbita dal provino e la sua sezione resistente e viene espressa in  $\text{kJ/m}^2$ .

Resilienza all'urto Charpy con intaglio e senza.

Il provino, supportato come una trave orizzontale appoggiata alle estremità, viene rotto da una sola oscillazione del pendolo, con la linea d'urto nella mezzeria tra i due supporti e colpito, nel caso di provini intagliati, dalla parte opposta all'intaglio.

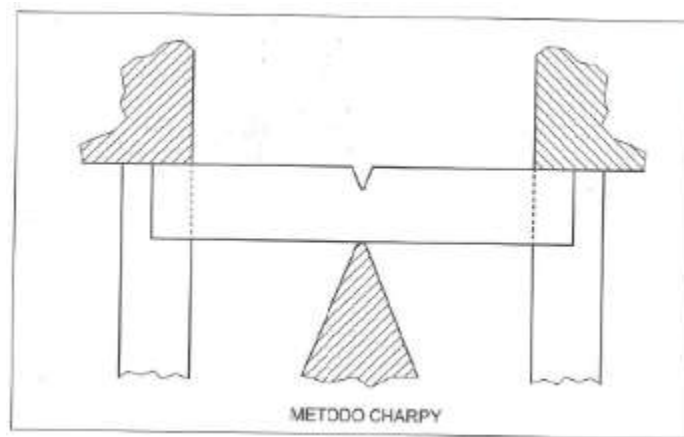


Figura 60. Schema metodo Charpy.

I provini sono di forma parallelepipedica e possono essere ottenuti per stampaggio. Il provino standard per la ISO 179 ha misure  $80 \times 10 \times 4$  mm.

Con lavorazione meccanica successiva viene ricavato, quando previsto, un intaglio che è di tipo a V. Le motivazioni per cui l'intaglio viene effettuato sono le stesse già riportate nel caso dell'urto Izod.

Il provino viene rotto da una sola oscillazione del pendolo, con la linea d'urto nella mezzeria tra i due supporti e, nel caso di provini intagliati, dalla parte opposta all'intaglio.

La distanza fra gli appoggi su cui va posato il provino è di 62 mm per le norme ISO 179. Lo strumento utilizzato in questo progetto di tesi è "Pendolo ad impatto CEAST 6545".

La velocità di prova può essere di 2,9 m/s o di 3,8 m/s.

La valutazione della prova viene effettuata con 5 provini. La resistenza all'urto (resilienza) viene data dal rapporto tra l'energia assorbita dal provino e la sua sezione resistente e viene espressa in  $\text{kJ/m}^2$ .

## Caratterizzazione termica

Quando un materiale viene riscaldato, abitualmente si espande. Le alte temperature, oltre a provocare una maggiore ampiezza di vibrazione degli atomi con la conseguente dilatazione del materiale, inducono un forte stato di disordine reticolare, per cui ogni atomo dispone di spazi liberi attorno a sé. Questo fenomeno provoca un ulteriore aumento di volume che è molto più marcato rispetto al comportamento dei metalli. Il cambiamento delle dimensioni per effetto della temperatura è una informazione abitualmente richiesta, in quanto importante per molte applicazioni.

L'espansione delle materie plastiche non è, di solito, lineare con la temperatura: il coefficiente di espansione aumenta con l'aumentare della temperatura. Materiali anisotropi si espandono diversamente nelle diverse direzioni ed è fondamentale misurare l'espansione in queste direzioni.

Le materie plastiche appartengono alla classe dei materiali isolanti in quanto la loro conducibilità termica, intesa come capacità di trasferire calore, è relativamente bassa, qualche centinaio di volte inferiore rispetto a quella della maggior parte dei metalli. Ciò è dovuto al fatto che le materie plastiche non dispongono di elettroni liberi in grado di trasportare energia sotto l'azione di un gradiente di temperatura per cui il trasferimento di energia è affidato unicamente alla vibrazione atomica.

Nel caso di polimeri amorfi, con struttura irregolare, anche il meccanismo di trasferimento basato sulla vibrazione atomica risulta inefficace. I polimeri cristallini presentano una conducibilità più elevata di quelli amorfi in quanto l'energia si propaga più facilmente con vibrazione atomica attraverso la struttura ordinata.

Per caratterizzare il comportamento termico che hanno i materiali polimerici, vengono eseguiti vari tipi di test standard. In questa tesi sono stati considerati: Calorimetria a scansione differenziale (DSC); temperatura di rammollimento Vicat (VST o "Vicat"); Temperatura di inflessione sotto carico H.D.T.; conducibilità termica che vengono ora brevemente descritte.

### Calorimetria a scansione Differenziale (DSC)

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è un metodo termico nel quale viene misurata, in funzione della temperatura del campione, la differenza tra i flussi termici nella sostanza ed in un riferimento mentre entrambi sono sottoposti ad un programma controllato di temperatura. La quantità di energia fornita per ristabilire l'equilibrio termico rappresenta una misura diretta dell'energia termica assorbita o sviluppata nella transizione. Lo strumento è in grado di valutare sia il flusso di calore che l'entalpia e tramite queste due grandezze si possono determinare tutta una serie di informazioni sul materiale testato:

- Flusso di calore: Capacità Termica, Transizione vetrosa, Calore di fusione, Stabilità termica, Velocità di Reticolazione, Durata dei prodotti, Cinetica delle transizioni;
- Misurazione dell'entalpia: Calore di fusione, Potenziale esplosivo, Cristallinità percentuale, Grado di reticolazione, Calore di Cristallizzazione, Calore di reazione.

La taratura dello strumento viene effettuata scansionando campioni standard le cui temperature ed entalpie di fusione siano note in modo preciso. Come standard si usano di solito dei metalli, nella maggior parte dei casi si usa indio metallico.

Di seguito si mostrano brevemente gli andamenti caratteristici di un grafico ottenuto da una prova calorimetrica (fig. 61) e la chiave di lettura per ciascuno di essi. In generale, si riporta in grafico il flusso di calore in funzione della temperatura:

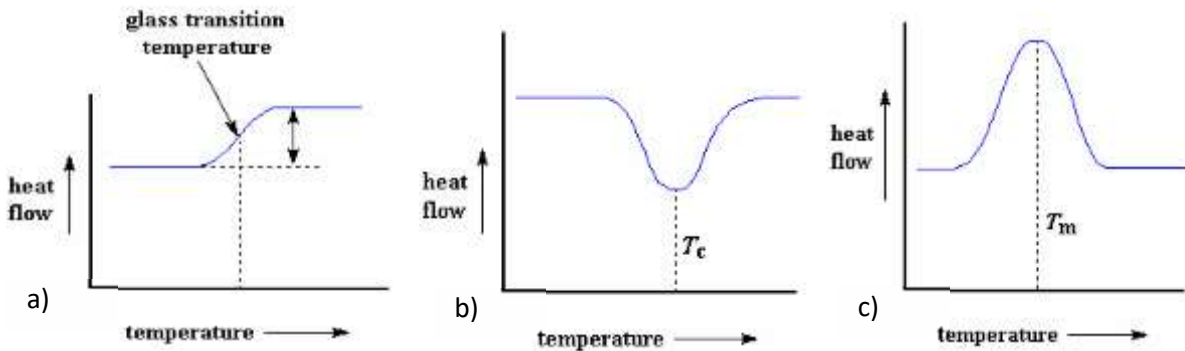


Figure 61. Andamenti caratteristici ottenuti da test DSC.

Una variazione del grafico simile a quella che si può vedere in figura 61a) è dovuta alla variazione del  $c_p$  del polimero. Questa variazione avviene in occasione della temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), in quanto i polimeri hanno un  $c_p$  maggiore al di sopra della  $T_g$ . La transizione vetrosa si verifica nei polimeri amorfi, le cui catene non sono sistemate in cristalli ordinati, ma sono solo sparpagliate, anche se sono allo stato solido. Se il polimero tende a formare delle strutture ordinate (cristalliti) si ha una cessione di calore da parte del materiale (cristallizzazione) che si evidenzia con una diminuzione del flusso di calore, come mostrato in figura 61b). Oltre una certa temperatura l'agitazione molecolare è tale da vincere le forze di coesione nei cristalliti. Questi si rompono (fondono) assorbendo calore (fusione). Si osserva perciò un aumento del flusso di calore come è evidente in figura 61c).

Le scansioni calorimetriche si effettuano sia in riscaldamento che in raffreddamento, in modo da ottenere tutte le informazioni desiderate (fig 62):

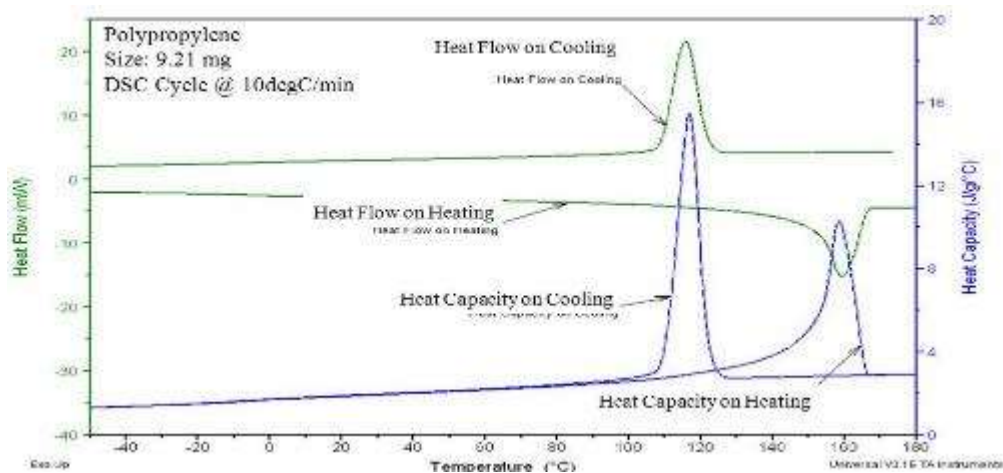


Figure 62. Scansioni calorimetriche in raffreddamento e riscaldamento.

Lo strumento utilizzato per effettuare le misure di temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), temperatura di fusione ( $T_m$ ) e temperatura di cristallizzazione ( $T_c$ ) è il calorimetro a scansione differenziale Mettler Toledo DSC 3. Per svolgere le analisi è stata seguita la norma ISO 11357.



Figura 63. Calorimetro a scansione differenziale Mettler Toledo DSC 3.

#### Temperatura di rammollimento Vicat (VST o "Vicat")

La temperatura di rammollimento Vicat è la temperatura alla quale un ago a punta piatta penetra nel campione alla profondità di 1 mm sotto un carico specificato. La temperatura riflette il punto di rammollimento quando un materiale viene utilizzato in un'applicazione ad alta temperatura. Apparentemente, il punto Vicat indica il limite in cui il materiale, senza essere sottoposto a stress apprezzabile, perde la sua natura a stato solido. Le temperature di rammollimento aumentano quando ci sono carichi di rinforzo o fibre corte.

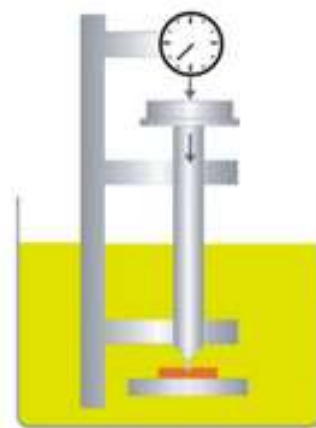


Figura 64. Apparecchiatura per temperatura Vicat

Procedura di prova:

Con il test Vicat, un ago d'acciaio, all'estremità appiattita su un'area di 1 mm<sup>2</sup>, viene premuto in un blocco di materiale con forza standard. La temperatura aumenta a una velocità standard di 50°C/h fino a quando l'ago ha penetrato 1 mm nel campione; quindi è stato raggiunto il punto di rammollimento Vicat. La prova viene condotta con almeno due provini in un bagno a olio silconico e sale a una velocità di 50°C o 120°C per ore fino a quando l'ago non penetra 1mm. Viene utilizzato un'apparecchiatura del tipo quella schematizzata in figura 64.

Il campione di prova deve avere uno spessore compreso tra 3 e 6,5 mm e una lunghezza di almeno 10 mm.

Il valore che si ottiene è la temperatura alla quale l'ago penetra 1mm e fornisce un'indicazione della temperatura alla quale una materia plastica incomincia a rammollire.

I dati ottenuti possono essere utilizzati per controllo qualità e per caratterizzazione dei materiali.

La norma utilizzata è la ISO 306.

Lo strumento utilizzato è un "Tester termomeccanici HDT Vicat- CEAST" modello 6911.

[29]

Temperatura di inflessione sotto carico H.D.T.

La temperatura di inflessione sotto carico è la temperatura alla quale un provino del materiale in esame, di dimensioni prefissate, sollecitato nel punto di mezzo con un carico fissato (flessione a tre punti) e riscaldato in modo graduale e costante, subisce un'inflessione prefissata. La temperatura alla quale viene raggiunta una certa flessione della barra si chiama HDT.

Tutte le condizioni sono normalizzate: dimensioni del campione, velocità di riscaldamento (2°C/min), carico, limite di flessione della flessione (0,32 mm). L'ISO-HDT fornisce un'indicazione della massima temperatura che può essere sopportata sotto stress.

È una misura relativa della capacità di un materiale plastico di conservare per brevi periodi di tempo le proprie caratteristiche sotto carico a temperatura elevata.

Questa prova è utile per paragonare il comportamento di vari materiali nelle medesime condizioni di prova e/o come controllo di produzione, ma non dà un valore della resistenza alla temperatura del materiale; i dati ottenuti non possono venire usati per progettazioni.

L'inflessione del provino alla quale la prova viene considerata terminata ha valori diversi per la ISO 75, in funzione del tipo di posizionamento e dimensione del provino e, precisamente, variabile da 0,32 mm a 0,36 mm per disposizione di "piatto" e da 0,21 mm a 0,33 mm per posizione di "costa".

La prova viene condotta in un dispositivo di riscaldamento del tipo schematizzato in figura 65 e analoga a quella utilizzata per la determinazione della temperatura Vicat contenente un idoneo liquido.

L'incremento costante della temperatura è di 120 °C/h.



Per i polimeri amorfi l'HDT viene quasi a coincidere con la temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ , mentre per quelli cristallini è molto prossimo al punto di fusione. L'eventuale aggiunta di fibre di vetro al polimero va ad accrescere il valore di HDT.

È un test molto diffuso, sebbene i risultati non rappresentino la temperatura massima di impiego.

Procedura di prova:

Le barre sono posizionate sotto il dispositivo di misurazione della deviazione. Un carico di 0,45 MPa o 1,8 MPa è posto su ciascun campione. I campioni vengono quindi abbassati in un bagno d'olio siliconico dove la temperatura sale a 2°C al minuto fino a quando si scostano di 0,25 mm per ASTM, 0,32 mm per ISO piatto e 0,34 mm per ISO in senso orario.

Il valore che si ottiene è la temperatura di deflessione sotto carico.

La norma utilizzata è la ISO 75.

Lo strumento utilizzato è un "Tester termomeccanici HDT Vicat- CEAST" modello 6911.

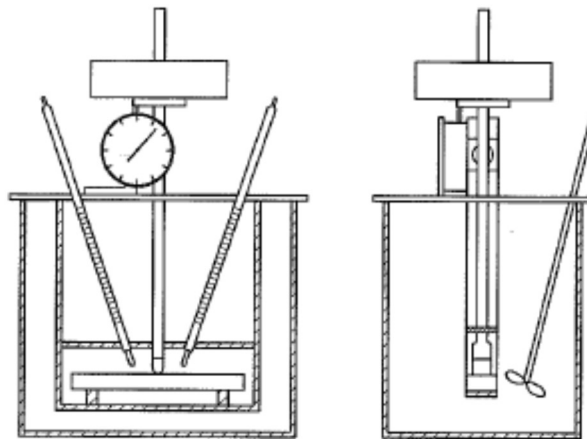


Figura 65. Apparecchiatura per H.D.T.

Conducibilità termica

La conducibilità termica ( $\lambda$ ) rappresenta la capacità di un materiale di condurre il calore. Condurre calore significa infatti trasmettere una vibrazione, su un reticolo cristallino. Quindi, solo i polimeri ad altissima cristallinità trasferiscono meglio il calore. Più elevato è il suo valore, maggiore è la conducibilità. Invece un materiale con un basso valore di conducibilità termica ha un comportamento da isolante.

Queste considerazioni valgono in condizioni di regime stazionario e si basano sulla misura del flusso termico attraverso un opportuno provino di determinato spessore avente le facce opposte a due differenti temperature.

Se si utilizza un provino piano di superficie  $A$  e spessore  $h$  si ha, in condizioni di regime stazionario:

$$\lambda = \frac{q * h}{A * \Delta T}$$

Dove  $\lambda$  è la conducibilità termica,  $q$  è la quantità di calore che attraversa nell'unità di tempo il provino in direzione normale alla superficie  $A$  e  $\Delta T$  è la differenza media di temperatura tra due facce del provino. La conducibilità termica viene calcolata utilizzando questa formula.

I provini utilizzati per la prova possono avere varie forme e misure specificate dalla normativa. La quantità di calore per unità di tempo fornita ai provini è facilmente determinata rilevando la potenza elettrica immessa e trasformata in calore per effetto Joule. In figura 66 è schematizzato l'apparato di prova detto "a piastra riscaldante protetta".

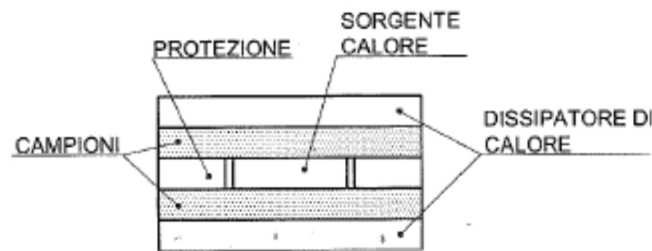


Figura 66. Piastra riscaldante protetta.

Con questo dispositivo la sorgente di calore è circondata da una protezione alimentata in modo separato e regolata in modo tale da non avere differenza di temperatura tra la sorgente riscaldante e la protezione. Il calore della sorgente fluisce attraverso il campione e il calore disperso dai bordi esposti viene dalla protezione e non dal campione in esame. Il sistema viene portato in regime stazionario e quindi si misura la differenza di temperatura tra le due facce del provino.

In generale, i polimeri presentano bassi valori di conducibilità termica e sono quindi cattivi conduttori termici (per valori di  $\lambda$  da 0,1 a 0,5 W/K•m). (i materiali molto isolanti sono anche molto porosi, l'aria presente nei pori ha una conducibilità molto bassa)

La norma di riferimento considerata è la ISO 8301.

Lo strumento utilizzato per eseguire il test è un Reometro capillare CEAST.

Polimero	$\lambda$ (W/m K)
LDPE	0,3
HDPE	0,44
PP	0,21
PS	0,14
PMMA	0,21
PA6	0,25
PPS	0,3
PVC	0,19
PTFE	0,27

Tabella 26. Valori della conducibilità termica a 25 °C di comuni polimeri.

[26]

#### Caratterizzazione elettrica

I materiali, dal punto di vista delle caratteristiche elettriche, vengono suddivisi in tre classi: conduttori, isolanti e semiconduttori. I conduttori sono materiali (come ad esempio i metalli), nei quali per effetto di un campo elettrico applicato, si ha un flusso di cariche elettriche dovuto a un movimento di elettroni di valenza. Per rimozione del campo elettrico il flusso cessa e non è reversibile. Gli isolanti invece, sono materiali nei quali, per effetto di un campo elettrico applicato, non si ha flusso di cariche elettriche bensì solo mutamenti di posizione delle medesime. Tali mutamenti risultano reversibili quando si ha rimozione del campo elettrico. Infine, i semi conduttori sono materiali a struttura cristallina caratterizzati da proprietà intermedie tra quelle dei conduttori metallici e quelle degli isolanti. Solo in particolari condizioni si ha flusso di cariche, in quanto gli elettroni di valenza non sono liberi di muoversi come nei metalli. Un aumento di temperatura aumenta la conducibilità elettrica dei semi-conduttori.

Le materie plastiche non conducono la corrente elettrica; infatti alcune di esse sono tra i migliori materiali isolanti che si conoscano e sono per questo motivo sono utilizzate come isolanti elettrici. Questa proprietà è legata al fatto che nelle materie plastiche, non esistono elettroni liberi, in quanto ogni elettrone tende a rimanere associato all'atomo di appartenenza. Non è quindi possibile trasferire cariche elettriche. Inoltre, le cariche che possono essere presenti in un materiale isolante, quando vengono sottoposte a un campo elettrico, non migrano bensì, con un processo che consuma energia, si orientano in modo opportuno.

La scelta di una materia plastica per una determina applicazione dipende principalmente dalle sue proprietà elettriche piuttosto che da altre caratteristiche fisico-meccaniche. Tuttavia, anche le

proprietà elettriche dipendono da fattori quali la temperatura, l'umidità e gli additivi eventualmente aggiunti.

Le valutazioni più importanti di tipo elettrico che si effettuano sulle materie plastiche servono a giudicarne la capacità isolante e in questo progetto di tesi ho considerato: la resistività di volume, la costante dielettrica e il fattore di perdita dielettrico. Queste due ultime proprietà sono direttamente correlate alla struttura chimica del polimero.

Le metodologie di valutazione a livello internazionale sono quelle pubblicate dalla IEC (International Electrotechnical Commission)

In tabella 27 vengono riportati alcuni esempi dei valori delle caratteristiche di resistività, costante dielettrica e fattore di dissipazione (o fattore di perdita dielettrico) di polimeri di ampio uso.

	Resistività ( $\Omega\text{m}$ )	Cost. dielettrica		Fatt. di diss. ( $6 \times 10^{-3}$ )		Rigidità dielettr. (kV/cm)
		60 Hz	$10^6$ Hz	60 Hz	$10^6$ Hz	
PTFE	$10^{17}$	2.1	2.1	0.3	0.3	180
PE (bassa dens.)	$10^{13}$	2.3	2.4	0.3	0.3	180
PS	$10^{16}$	2.5	2.5	0.3	0.3	240
PP	$10^{16}$	2.1	2.1	0.8	0.4	320
PMMA	$10^{12}$	3.7	3.0	60	20	140
PVC	$10^{12}$	3.2	2.9	13	16	240
Nylon 6,6	$10^{11}$	4.0	3.4	14	40	155
Policarbonato	$10^{13}$	3.2	2.9	0.5	0.9	800

Tabella 27. Valori caratteristici proprietà elettriche materiali polimerici di ampio uso.

Un materiale isolante presenta alti valori di resistività, bassi valori del fattore di dissipazione e bassi valori di costante dielettrica.

La distinzione principale che caratterizza queste proprietà riguarda la polarità del polimero, ossia la presenza di momenti dipolari elettrici permanenti lungo la macromolecola. I polimeri apolari presentano alta resistività, bassa costante dielettrica e basso fattore di dissipazione, sono scarsamente influenzati dalla temperatura, dall'umidità ambientale e dalla frequenza del campo elettrico. I polimeri polari presentano invece resistività più basse, costante dielettrica e fattore di dissipazione più alti e sono più sensibili alla temperatura, all'umidità ed alla frequenza del campo elettrico. [1]

#### Resistività di volume

La resistività è dovuta agli effetti combinati della resistività di volume e di superficie. In questo progetto di tesi è stata considerata solo la resistività di volume.

La resistività di volume è il rapporto tra il gradiente di potenziale applicato a due elettrodi posti sulle facce opposte di un provino e la corrente che lo attraversa. Rappresenta l'attitudine di una materia plastica all'impiego come isolante: più elevato è il suo valore, migliore è il suo potere isolante. Dipende quindi dalla natura del materiale. In base ai dati riportati in letteratura, materiali con resistività di volume superiore a  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  sono considerati isolanti, mentre quelli con resistività di volume compresa tra  $10^3$  e  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  sono considerati conduttori parziali.

In generale il suo valore è molto alto e spesso misure di resistività sono usate per verificare l'uniformità nei processi di sintesi o di lavorazione.

La resistività di volume è stata definita secondo la norma IEC 60093. Lo strumento utilizzato per effettuare il test è "Hewlett Packard" modello HP0004339b. [26]

Costante dielettrica e fattore di perdita dielettrico (27 MHz)

La norma di riferimento per la determinazione della costante dielettrica e del fattore di perdita dielettrico è ASTM D 150 e lo strumento utilizzato è "Keysight Network Analyzer E5061B".

Lo strumento utilizzato per analizzare le proprietà elettriche dei materiali, ovvero l'analizzatore di impedenza utilizzato in questa tesi, è l'analizzatore di rete della serie E5061B ENA con opzione 3L5 / 005 supporta un'ampia gamma di frequenze da 5 Hz a 3 GHz, con una precisione di base del 2%, sorgente di polarizzazione CC integrata a 40V, analisi di rete, analisi dell'impedenza e capacità di analisi di guadagno/fase. Costituisce una soluzione ideale per caratterizzare e valutare componenti elettroniche, dispositivi semiconduttori e materiali.

La costante dielettrica ( $\epsilon_r$ ) è una grandezza adimensionale ed è definita come il rapporto tra la capacità di un condensatore avente come dielettrico la materia plastica e la capacità dello stesso condensatore avente come dielettrico il vuoto:

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0}$$

Nell'impiego come isolante elettrico, a parità di resistività di volume, una materia plastica è tanto migliore quanto più bassa è la costante dielettrica.

La costante dielettrica è influenzata da frequenza del voltaggio applicato, la temperatura e l'umidità.

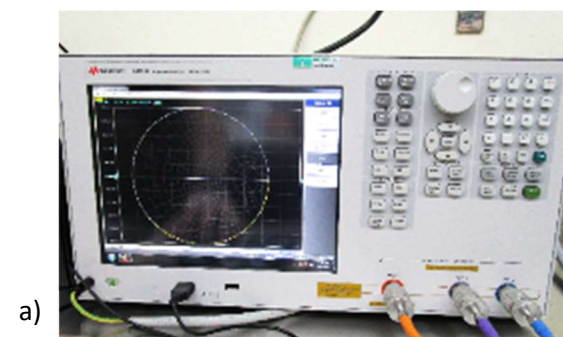
L'unità di misura del fattore di perdita dielettrico è la tangente all'angolo di sfasamento ( $\tan\delta$ ), fra la tensione applicata a un dielettrico e la relativa corrente, di un circuito a corrente alternata, ossia è la tangente dell'angolo di perdita (o angolo complementare). Rappresenta la quantità di energia elettrica assorbita da un materiale isolante e dissipata come calore. Il fattore di dissipazione o fattore di perdita dielettrico è legato all'energia richiesta per mantenere in rotazione i dipoli delle molecole, orientandoli nel campo elettrostatico. Più è bassa il suo valore, migliore è l'effetto isolante

Protocollo di analisi delle proprietà dielettriche

Si riporta di seguito il protocollo utilizzato per determinare le proprietà dielettriche del materiale polimerico.

L'apparato sperimentale per le misure di impedenza è composto principalmente da:

- Impedance Analyzer, Keysight (fig 1a)
- High temperature probe, Keysight (fig 1b)



La sonda è montata su di un supporto meccanico per tenerla ferma. Al di sotto di essa si trova un piano su cui è possibile appoggiare e regolare in altezza il materiale da sottoporre a test.

La sonda necessita di un contatto perfetto con la superficie del campione da analizzare, per cui nel caso dei polimeri, che sono disponibili sotto forma di pellet, è indispensabile una fase di preparazione dei campioni prima di poter effettuare le misurazioni. A tal proposito è stato quindi necessario mettere appunto un protocollo per la preparazione dei campioni. Tale protocollo consta di diverse fasi che possiamo così descrivere:

1. *Macinazione dei pellet a freddo*

La prima fase della preparazione dei campioni è costituita dalla macinazione a freddo dei pellet: per poter polverizzare i pellet polimerici è necessario utilizzare ghiaccio secco o azoto liquido per far sì che la temperatura estremamente bassa li renda più fragili e quindi più semplici da rompere e per evitare che in fase di macinazione essi si possano riscaldare ed eventualmente fondere;

2. *Compressione della polvere*

Una volta ottenuta la polvere polimerica, essa viene compattata con una pressa meccanica da 6 tonnellate, al fine di ottenere un disco con un diametro di circa 5 cm e altezza variabile a seconda di quanta pressione viene esercitata. In questo modo si ottiene un campione di forma e dimensioni adatti ad essere misurati con la sonda.

Poiché è impossibile riuscire a compattare la polvere in modo che la densità dei dischi risulti pari alla densità vera dei pellet, vengono preparati diversi dischi a densità variabile in modo da poter individuare un andamento delle proprietà dielettriche in funzione della densità. Ciò ci permette di poter poi estrapolare i valori della costante dielettrica e del fattore di perdita corrispondenti al valore reale dei pellet.

Fatto ciò, è possibile utilizzare i valori dei parametri dielettrici corrispondenti alla densità vera dei pellet per valutare i parametri dielettrici di un bulk di pellet tramite l'utilizzo di un modello matematico. In letteratura sono presenti diversi modelli che descrivono le proprietà dielettriche di una miscela eterogenea e qui di seguito se ne riportano alcuni:

- L'equazione dell'Indice di Rifrazione Complesso:

$$(\varepsilon)^{\frac{1}{2}} = v_1(\varepsilon_1)^{\frac{1}{2}} + v_2(\varepsilon_2)^{\frac{1}{2}}$$

- L'equazione di Landau e Lifshitz, Looyenga

$$(\varepsilon)^{\frac{1}{3}} = v_1(\varepsilon_1)^{\frac{1}{3}} + v_2(\varepsilon_2)^{\frac{1}{3}}$$

- L'equazione di Böttcher

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{3\varepsilon} = v_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon}$$

- L'equazione di Bruggeman-Hanai

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \left( \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{3}} = 1 - v_2$$

- L'equazione di Rayleigh

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon + 2\varepsilon_1} = v_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$$

- L'equazione di Lichtenecker

$$\ln \varepsilon = v_1 \ln \varepsilon_1 + v_2 \ln \varepsilon_2$$

Ciascuna di queste equazioni può essere utilizzata per valutare la permittività complessa  $\varepsilon_2$  del materiale solido sostituendo a  $\varepsilon_1$  il valore della permittività complessa dell'aria e risolvendo appunto per  $\varepsilon_2$ . Dove si indica la permittività del campione granulare o polverizzato con  $\varepsilon$ , la sua densità apparente con  $\rho$  e la densità del materiale solido con  $\rho_2$ . La frazione volumetrica delle particelle di materiale solido è data da  $v_2 = \rho/\rho_2$ . In genere tali equazioni restituiscono risultati piuttosto simili tra loro ed è dimostrato che l'equazione di Landau e Lifshitz, Looyenga fornisce valori della permittività complessa che approssimano molto bene quelli del materiale solido. Per questo motivo si mostreranno i risultati preliminari utilizzando il modello di Landau e Lifshitz, Looyenga.

#### Caratteristiche di resistenza alla fiamma

Le materie plastiche possono essere sottoposte ad un processo di combustione. Il calore può venire fornito da una fiamma o da un corpo incandescente. Non tutte però si comportano nello stesso modo: in alcune la combustione prosegue anche dopo aver allontanato la fiamma che ha dato origine al fenomeno, in altre la combustione prosegue solo per un tempo limitato o non prosegue affatto. Esiste una graduatoria della facilità con cui le materie plastiche bruciano. Nella scelta di un materiale bisogna considerare come esso si oppone a un eventuale principio di incendio o che non ne sia esso stesso la causa. Questo vale in particolare per tutte le applicazioni nel settore elettrico/elettronico, ove le materie plastiche vengono usate in sostituzione di materiali tradizionali quali vetro, ceramica.

L'intento della protezione dal fuoco è quello di minimizzare i rischi da esso derivanti per le persone e le cose.

Lo Stato assicura tale protezione mediante apposita legislazione e regolamentazione; per questo motivo materiali e manufatti devono venire valutati ed essere in accordo con le vigenti legislazioni.

Ad oggi, non esiste un metodo generalmente valido per valutare il comportamento alla fiamma dei materiali nelle diverse condizioni e destinazioni di impiego. Tale comportamento dipende da numerosi fattori quali il tipo di provino, le condizioni di prova, le modalità di esecuzione della stessa.

È inoltre di fondamentale importanza che i fumi emessi durante la combustione, oltre a non essere tossici, non siano particolarmente abbondanti e densi.

#### Resistenza alla fiamma. Provino verticale.

La norma di riferimento utilizzata in questa analisi del materiale polimerico è la UL 94. Il test è stato effettuato utilizzando la fiamma di un Bunsen con provino verticale.

Questo tipo di prova è quella universalmente più adottata. La prova è stata condotta come schematizzato in figura 68 utilizzando provini supportati verticalmente. La prova è stata eseguita con 5 provini parallelepipedi di diverso spessore; la fiamma da Bunsen alta 20 mm viene applicata due volte per 10 secondi a una estremità della barretta supportata verticalmente. Si è così valutato il comportamento e i tempi di combustione del provino e dell'eventuale caduta di gocce di materiale

incandescente con accensione del sottostante strato di cotone (causa di propagazione delle fiamme).

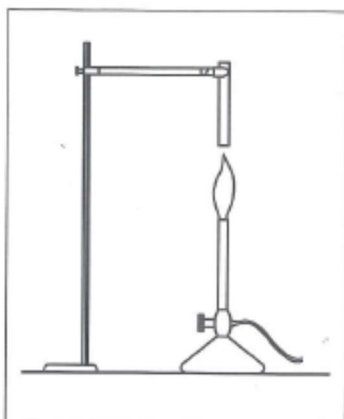


Figura 68. Illustrazione metodo UL 94

Dopo essere stati analizzati, i materiali vengono classificati con queste diciture:

V0 = se il tempo di combustione dopo ogni applicazione della fiamma non supera i 10 secondi e non si ha gocciolamento di particelle infiammate che incendiano il cotone idrofilo posto sotto il provino.

V1 = se il tempo di combustione dopo ogni applicazione della fiamma non supera i 30 secondi e non si ha gocciolamento di particelle infiammate che incendiano il cotone idrofilo posto sotto il provino.

V2 = se il tempo di combustione dopo ogni applicazione della fiamma non supera i 30 secondi ed è permesso che alcune gocce infiammate incendino il cotone idrofilo posto sotto il provino.

HB = quando non è classificabile come sopra e nella prova con provino orizzontale vengono rispettati i previsti requisiti riportati nella norma. Il materiale viene classificato HB se: la velocità di combustione è minore di 38 mm/min per provini con spessori compresi tra 3 e 12,7 mm; la velocità di combustione è minore di 76 mm/min per provini con spessori inferiori a 3 mm; il provino smette di bruciare prima dei 102 mm di riferimento.

In tabella 28 vengono riportate specifiche inerenti alla norma UL 94.

Criteria	94V-0	94V-1	94V-2
Tempo post-combustione per ogni singolo provino	≤10 s	≤30 s	≤30 s
Tempo totale di post-combustione per i 5 provini	≤50 s	≤250 s	≤250 s
Tempo post-combustione più incandescenza per ogni provino dopo la seconda applicazione	≤30 s	≤60 s	≤60 s
Post-combustione o incandescenza di ogni provino fino al morsetto	No	No	No
Accensione cotone provocata dalla caduta di gocce incendiate	No	No	Si

Tabella 28. Classificazione dei materiali secondo UL 94.



## Caratterizzazione chimica

### Contenuto di ceneri

La misurazione del contenuto di ceneri consente il controllo del contenuto inorganico in un composto plastico. Il test consiste nel posizionare 3-5 g del materiale campione in un crogiolo e riscaldare in un forno a temperature superiori alla temperatura di combustione del polimero di base. La maggior parte dei riempitivi sono stabili a una temperatura molto superiore a quella e rimangono residui o ceneri mentre il polimero brucia. La massa del residuo divisa per la massa dei campioni di plastica è espressa in percentuale (%) e indica la misura della carica nel composto.

Per effettuare questo test è stata utilizzata una stufa carbolite "GSM" e il metodo utilizzato è un metodo interno utilizzato dal laboratorio che ha effettuato il test. [30]

## Appendice 2- Schede tecniche materiale polimerico

### Scheda tecnica PA6

#### Scheda tecnica

#### Nylon/6 (PA6)

Proprietà	UM	Metodo	Valore
<b>PROPRIETA' TECNICHE GENERALI</b>			
Densità	G / cm <sup>3</sup>	ISO 1183-DIN53479-ASTM D 792	1,14
Conformità alimentare (USA)	-	FDA	SI
Conformità alimentare (CE)	-	1935/2004-10/2011	SI
Coefficiente di attrito dinamico su acciaio	-	-	0,42
<b>PROPRIETA' MECCANICHE</b>			
Resistenza a trazione, all rottura	N/mm <sup>2</sup>	ISO 527	80
Allungamento a rottura	%	ISO 527	60
Resistenza a trazione, alla rottura (provino umido)	N/mm <sup>2</sup>	ISO 527	54
Allungamento a rottura (provino umido)	%	ISO 527	180
Modulo elastico a trazione	N/mm <sup>2</sup>	ISO 527-DIN53455	3000
Modulo elastico a trazione (provino umido)	N/mm <sup>2</sup>	ISO 527-DIN53455 – ASTM D 150	1700
Resistenza alla penetrazione della biglia (brinell)	N/mm <sup>2</sup>	ISO 2039.1 – DIN 53456	155
Resistenza alla penetrazione della biglia (brinell) (umido)	N/mm <sup>2</sup>	ISO 2039.1 – DIN 53456	80
Durezza Rockwell HR	-	ISO 2039.2	M85
Resistenza all'urto Charpy, senza intaglio	KJ / m <sup>2</sup>	ISO 179 – DIN53453	N.B.
Resistenza all'urto Charpy, provino con taglio intaglio	KJ / m <sup>2</sup>	ISO 179 – 3C – DIN53453	5
Resistenza all'urto Charpy, provino con taglio intaglio (umido)	KJ / m <sup>2</sup>	ISO 179 – 3C - DIN53453	25
Creep: deformazione 1% in 1000h	N/mm <sup>2</sup>	ISO 899-1	18
Creep: deformazione 1% in 1000h (provino umido)	N/mm <sup>2</sup>	ISO 899-1	6
<b>PROPRIETA' TERMICHE</b>			
Temperatura minima di utilizzo	C°	-	-40
Temperatura di utilizzo continuo	C°	-	88
Temperatura di utilizzo per breve periodo senza carico	C°	-	150
Deformazione a temperatura HDT-A	C°	ISO 75	83
Deformazione a temperatura HDT-B	C°	ISO 75	180
Punto di fusione	C°	-	220
Conducibilità termica	W / Km	DIN 52612	0,25
Coefficiente di dilatazione termica lineare	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	ASTM E 831 DIN 53752 VDE 0304/1	90
<b>PROPRIETA' ELETTRICHE</b>			
Costante dielettrica (1 Mhz)	-	IEC 250 – DIN53483 – ASTM D 150	3,6
Costante dielettrica a 1 Mhz (provini umido)	-	IEC 250 – DIN53483 – ASTM D 150	7
Rigidità dielettrica	Kv / mm	IEC 243-1	25
Resistenza di volume	Ohm x cm	IEC93 DIN53482 VDE0303/3 ASTM D 257	10 <sup>12</sup>
Fattore di dissipazione (1Mhz)	-	IEC 250 – DIN53483 – ASTM D 150	0,06
<b>COMPORAMENTO AGLI AGENTI ESTERNI</b>			
Assorbimento all'umidità al 50%	%	ISO 62	2,8
Assorbimento d'acqua (a saturazione)	%	ISO 62	9
Indice di ossigeno (LOI)	%	ISO 5689	24
Comportamento alla fiamma	-	UL 94	V2

**PIBIFLEX® 3560 NAT**
**Description**

PIBIFLEX 3560 NAT is a nominal 38 Shore D thermoplastic polyester elastomer with medium modulus and improved flow for injection molding applications and use as a performance modifier for TPE compounding.

Physical properties	Value	Unit	Test Standard
Density	1110	kg/m <sup>3</sup>	ISO 1183
Melt flow rate, MFR	25	g/10min	ISO 1133
MFR temperature	220	°C	ISO 1133
MFR load	2,16	kg	ISO 1133
Molding shrinkage, parallel	1,2 - 1,4	%	ISO 294-4, 2577
Water absorption, 23°C-sat	0,6	%	ISO 62

Mechanical properties	Value	Unit	Test Standard
Tensile modulus	50	MPa	ISO 527-2/1A
Tensile stress at 50% strain, 50mm/min	7	MPa	ISO 527-2/1A
Tensile stress at break, 50mm/min	18	MPa	ISO 527-2/1A
Tensile strain at break, 50mm/min	>500	%	ISO 527-2/1A
Flexural modulus, 23°C	45	MPa	ISO 178
Flexural strength, 23°C	4	MPa	ISO 178
Flexural stress at 3.5% strain	2	MPa	ISO 178
Charpy impact strength, 23°C	NB	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eU
Charpy impact strength, -30°C	NB	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eU
Charpy notched impact strength, 23°C	NB	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eA
Charpy notched impact strength, -30°C	NB	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eA
Shore A hardness, 15s	88	-	ISO 868
Shore D hardness, 15s	36	-	ISO 868

Thermal properties	Value	Unit	Test Standard
Melting temperature, 10°C/min	195	°C	ISO 11357-1/-3
DTUL at 0.45 MPa	47	°C	ISO 75-1, -2
Vicat softening temperature, 50°C/h 10N	127	°C	ISO 306
Coeff. of linear therm expansion, parallel	2,4	E-4/°C	ISO 11359-2

Electrical properties	Value	Unit	Test Standard
Relative permittivity, 1MHz	5	-	IEC 60250
Dissipation factor, 1MHz	200	E-4	IEC 60250
Volume resistivity	2E12	Ohm*m	IEC 60093
Surface resistivity	2E15	Ohm	IEC 60093
Comparative tracking index	>600	-	IEC 60112

**Typical injection moulding processing conditions**

Pre Drying	Value	Unit	Test Standard
Necessary low maximum residual moisture content	0,05	%	-
Drying time	4	h	-
Drying temperature	100 - 120	°C	-
Temperature	Value	Unit	Test Standard
Hopper temperature	20 - 50	°C	-
Feeding zone temperature	185 - 200	°C	-
Zone1 temperature	185 - 200	°C	-
Zone2 temperature	185 - 210	°C	-
Zone3 temperature	185 - 210	°C	-
Zone4 temperature	185 - 215	°C	-
Nozzle temperature	190 - 215	°C	-
Melt temperature	190 - 215	°C	-
Mold temperature	20 - 55	°C	-
Hot runner temperature	190 - 215	°C	-
Speed	Value	Unit	Test Standard
Injection speed	medium-fast	-	-

---

**PIBIFLEX® 3560 NAT**

---

**Other text information**

---

**Pre-drying**

To avoid hydrolytic degradation during processing, PIBIFLEX TPC resins have to be dried to a moisture level equal to or less than 0.02%. Drying should be done in a dehumidifying hopper dryer capable of dewpoints <-40°F (-40°C) at 225°F (107°C) for 4 hours.

**Longer pre-drying times/storage**

---

For subsequent storage of the material in the dryer until processed (<- 24h) it is necessary to lower the temperature to 80° C.

**Characteristics**

---

**Special Characteristics**

High flow

**Delivery Form**

Pellets

**Product Categories**

Unfilled

**Regional Availability**

North America, Europe, Asia Pacific, South and Central America, Near East/Africa

**Processing**

---

Film extrusion, Injection molding



# 100-GA12

## Product Technical Information

Polypropylene-Homopolymer

100-GA12 is a versatile general purpose grade intended for injection-moulding applications.

### Benefits & Features

- Good processability and MFR consistency
- Good dimensional stability
- High degree of cleanliness
- Low odour level
- Low catalyst residue

### Applications

- Rigid packaging
- Thin wall containers
- Caps and closures
- Garden furniture - housewares
- Staple for needlepunched geotextiles

Properties	Conditions	Test Methods	Values	Units
<b>Rheological</b>				
Melt Flow Rate	230°C/2.16kg	ISO 1133-1	12	g/10min
<b>Mechanical*</b>				
Flexural Modulus	23°C	ISO 178	1400	MPa
Tensile Strength at Yield	23°C	ISO 527-1,-2	34	MPa
Izod Impact Strength, notched	23°C	ISO 180/A	3.7	kJ/m <sup>2</sup>
Charpy Impact Strength, notched	23°C	ISO 179-1/1eA	3	kJ/m <sup>2</sup>
<b>Thermal</b>				
Heat Deflection Temperature	0.45 MPa	ISO 75-2	90	°C
Data should not be used for specification work				



# 100-GA12

## Storage

The product should be stored in a dry and dust free environment at temperature below 50°C. Exposure to direct sunlight should be avoided as this may lead to product deterioration.

It is advised to process the product within maximum one year after delivery.

---

### Regulatory Information

The product and uses described herein may be subject to specific requirements or limitations for use in certain applications like food contact, drinking water or medical devices. Further information may be obtained from the website [www.ineos.com](http://www.ineos.com) where a specific Regulatory Certificate is available for each grade under the heading "SDS & Regulatory Certificate".

Unless specifically indicated, the product mentioned herein is not suitable for applications in the medical or pharmaceutical sectors.

### Health and Safety Information

The product described herein may require precautions in handling. The available product health and safety information for this material is contained in the Safety Data Sheet (SDS) that may be obtained from the website [www.ineos.com](http://www.ineos.com). Before using any material, a customer is advised to consult the SDS for the product under consideration for use.

### Exclusion of Liability

Although INEOS O&P Europe endeavours to ensure that all information and advice relating to our materials or other materials howsoever provided to you by INEOS O&P Europe is accurate and up to date, no representation or warranty, express or implied is made by INEOS O&P Europe as to its accuracy or completeness. All such information and advice is provided in good faith and INEOS O&P Europe is not, to the maximum extent permitted by law, liable for any action you may take as a result of relying on such information or advice or for any loss or damage, including any consequential loss, suffered by you as a result of taking such action.

In addition data and numerical results howsoever provided to you by INEOS O&P Europe are given in good faith and are general in nature. Data and numerical results are not and shall not be regarded as specifications and as such INEOS O&P Europe is not, to the maximum extent permitted by law, liable for any action that you take as a result of relying on such data and results or for any loss or damage, including any consequential loss, suffered by you as a result of taking such action.

It remains at all times your responsibility to ensure that INEOS O&P Europe materials are suitable for the particular purpose intended and INEOS O&P Europe shall not be responsible for any loss or damage caused by misuse of INEOS O&P Europe products. To the maximum extent permitted by law, INEOS O&P Europe accepts no liability whatsoever arising out of the application, adaptation or processing of the products described herein, the use of other materials in lieu of INEOS O&P Europe materials or the use of INEOS O&P Europe materials in conjunction with such other materials.

February, 2016

Published by  
**INEOS** Olefins & Polymers Europe

## Bibliografia

- [1] G. M. P. F. L. M. L. D. L. M. M. R. S. I. D. S. Bruckner, *Scienza e Tecnologia dei Materiali Polimerici*, Napoli: EdISES s.r.l., 2016.
- [2] AIM, "Macromolecole-Scienza e Tecnologia", Pacini.
- [3] D. G. R. William D. Callister, *Scienza e Ingegneria dei Materiali*, EdISES, 2012.
- [4] S. H., *Manuale delle Materie Plastiche*, Ed. Tecniche Nuove, 2006.
- [5] Parker S.P, *Dictionary of Engineering*, Ed. McGraw-Hill Companies, 2003.
- [6] R. S. (Ed), *Water in Polymers*, Washington: American Chemical Society, 1996.
- [7] D. B. C., *Principi di Chimica Organica*, Ed. Decibel, 2001.
- [8] J. R. E. M. M. Harold F. Giles, *Extrusion: the Definitive Processing Guide and Handbook*, *Plastics Design Library*, 2005.
- [9] M. G. M. P. N. L. Cotugno S, *Water Sorption and Transport in Polymers*, Torino: *Proceedings of the Conference of Nylon and Ropes for Mountaineering and Caving*, 2002.
- [10] C. V. Bertolotti G, *Dizionario delle Materie Plastiche*, Tecniche Nuove, 2007.
- [11] [Online]. Available: <https://www.xpolymers.it/polari.html>.
- [12] [Online]. Available: <https://www.xpolymers.it/polarit%C3%A0.html>.
- [13] S. O. Z. G. Iordanskii A. L., *Water Transport in Synthetic Polymers*, Ed. Nova Science, 2003.
- [14] S. W. L. E. N. Bird R. B., *Transport Phenomena*, New York: Ed. Wiley, 2002.
- [15] C. J., *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford , 1975.
- [16] H. R. e. J. T. G.B. Awuah, *Radio-Frequency Heating in Food Processing*, CRC Press, 2015.
- [17] "O. d. C. S.p.A.", «Sistema a RF per il trattamento termico di materiali dielettrici e metodo di gestione di tale sistema». Brevetto P021008IT-01, 2021.
- [18] [Online]. Available: <https://www.mp-refrigerazione.it/cosa-come-funziona-chiller/>.
- [19] [Online]. Available: <https://weidmann-optocon.com/products/fiber-sensors-probes/>.
- [20] K. M., *Nylon Plastics Handbook*, New York: Ed. Hanser Gardner Publication Inc., 1995.
- [21] C. J. P. J. G. S. F. Carrascal I., *Absorption and Diffusion of Humidity in Fiberglass-Reinforced Polyamide, Polymer Composites*, 2005.
- [22] [Online]. Available: <https://www.sipol.com/tecnopolimeri-sipolprene/>.
- [23] M. d. Acquatràc-V.

[24] M. d. e. Duran.

[25] M. Marin, *Tesi di Laurea "Caratterizzazione delle proprietà fisico-meccaniche in funzione dell'umidità residua di polimeri trattati in sistemi di deumidificazione innovativi ad alto contenuto tecnologico"*, Università degli studi di Padova, 2011/2012.

[26] A. Gennaro, *Materie plastiche:testing fisico-meccanici*, Hoepli.

[27] A. V. S. S. G. N. M. R. k. T. H. M. Elnaz Esmizadeh, *Tailoring the properties of PA6 into high-performance thermoplastic elastomer: simultaneous reinforcement and impact property modification*.

[28] [Online]. Available: <http://www.xpolymers.it/mfi.html>.

[29] [Online]. Available: <https://www.xpolymers.it/vicat.html>.

[30] [Online]. Available: <https://www.xpolymers.it/ceneri.html>.



## Ringraziamenti

Ringrazio "Officine di Cartigliano S.p.A." per avermi dato la possibilità di sviluppare questo progetto di tesi all'interno dell'azienda. Ringrazio il Dott. Polato, l'A.D. Bertacco, l'Ing. Bressan per aver sempre creduto nelle mie capacità e avermi spronato a fare sempre del mio meglio insegnandomi un approccio "tecnico e professionale".

Ringrazio tutti i ragazzi del reparto Ricerca e Sviluppo per essere stati sempre pazienti, gentili e disponibili nei miei confronti oltre ad avermi sempre aiutata in qualsiasi momento di difficoltà.

Ringrazio la prof. Canton per avermi guidata in questo progetto e avermi sempre dato consigli utili.

Ringrazio la mia grande famiglia, per aver sempre creduto nelle mie capacità e per avermi dato la possibilità di continuare a studiare e realizzare i miei obiettivi. A nonna per tutto l'Amore che mi dà ogni giorno.

Ringrazio tutte le persone che conosco e che mi hanno sempre supportata/sopportata nei miei studi e mi hanno sempre spronato a continuare a credere un po' di più in me stessa.

Grazie Cartigliano per esserci sempre.

Grazie a tutti voi.