

Materiali Polimerici e Compositi

7 – Proprietà Funzionali

PROPRIETA' FUNZIONALI

- Termiche
- Elettriche
- Magnetiche
- Ottiche
- Acustiche
- Diffusione

PROPRIETA' FUNZIONALI

- **Termiche**
- Elettriche
- Magnetiche
- Ottiche
- Acustiche
- Diffusione

Temperatura di transizione vetrosa T_g

- Se il polimero è in soluzione con polimero compatibile, con solventi, con stabilizzanti, con plasticizzanti compatibili la T_g si abbassa:

$$Tg_{mix} = \frac{\phi_p \alpha_{tp} Tg_p - (1 - \phi_p) Tg_x}{\phi_p \alpha_{tp} + (1 - \phi_p) \alpha_{tx}}$$

Soluzione! 1 fase

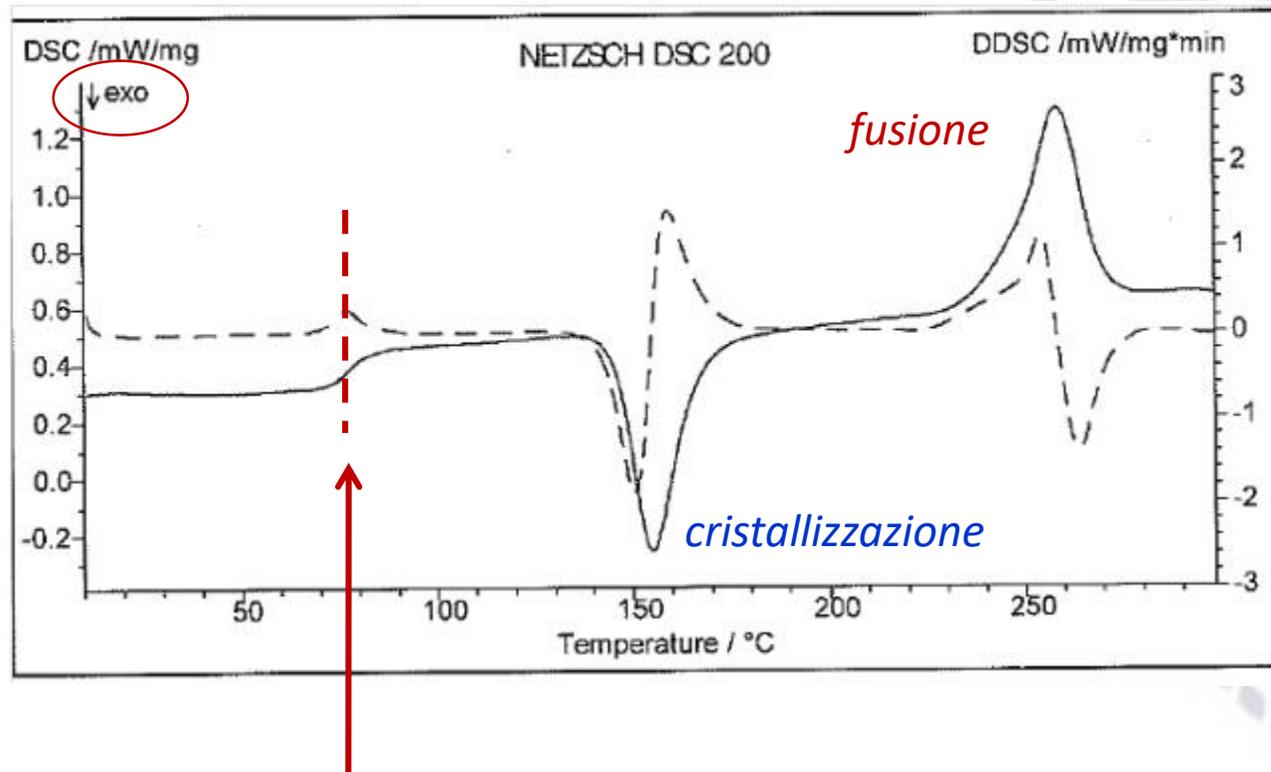
1%Vol. di plasticizzante riduce la T_g di 2°

- Se miscele tra 2 polimeri incompatibili (blend):
esistono 2 T_g

Miscela! 2 fasi

Temperatura di transizione vetrosa T_g

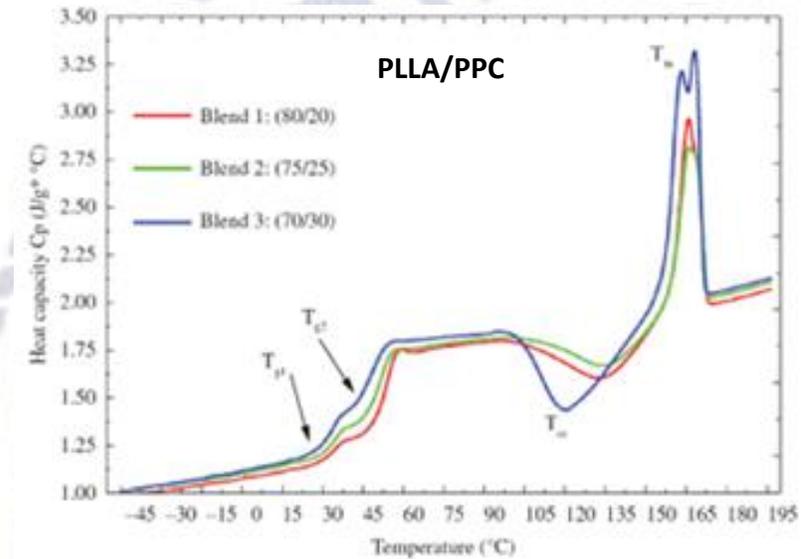
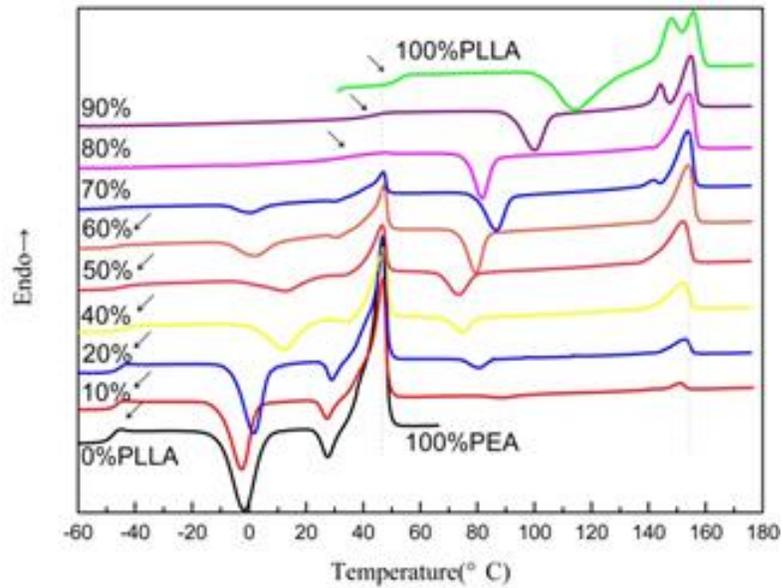
- Determinazione con DSC



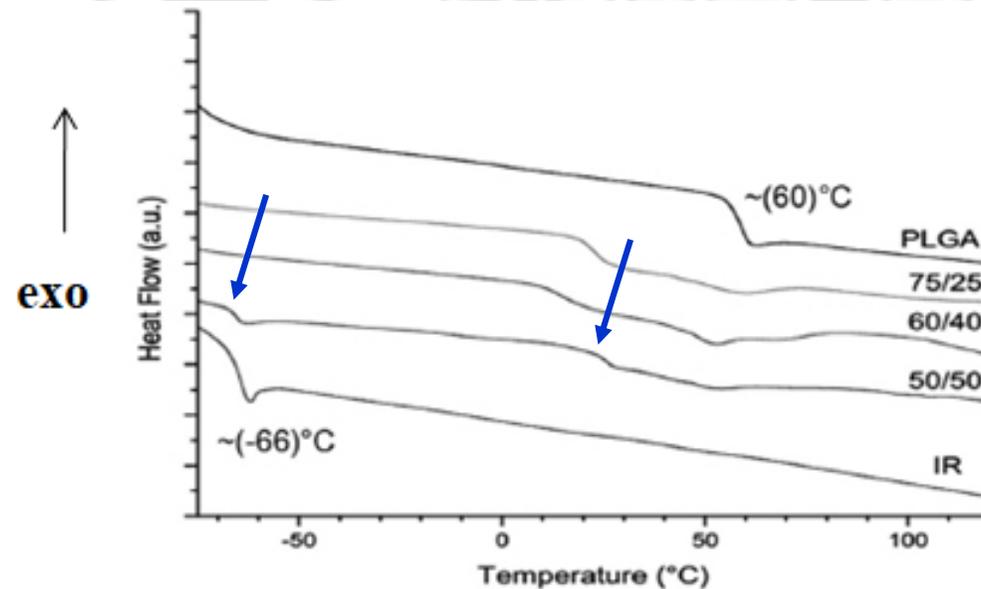
La transizione vetrosa è indicata da una drastica variazione del calore specifico c_p , picco della derivata della DSC

Post crystallization is a change in the physical structure which leads to an increase in the degree of crystallization and the lamella thickness as well as to the perfection of the crystal structure. During post crystallization (cold crystallization), at the transition zone between the existing crystalline structures and the amorphous regions, new ordered structures (crystallites) grow.

- miscele tra 2 polimeri incompatibili: esistono 2 T_g



PLLA: acido polilattico
 PEA: polietilene adipato
 PPC: polipropilene carbonato
 PLGA: acido polilattico co-glicolico
 IR: gomma isoprenica (isoprene rubber)



Temperatura di fusione T_m

Per polimeri semicristallini, è la T sopra la quale il polimero è un liquido viscoso o un liquido viscoelastico

In genere vale la:

$$\frac{T_g}{T_m} \cong \frac{2}{3} \quad [T] = [K]$$

Calore specifico

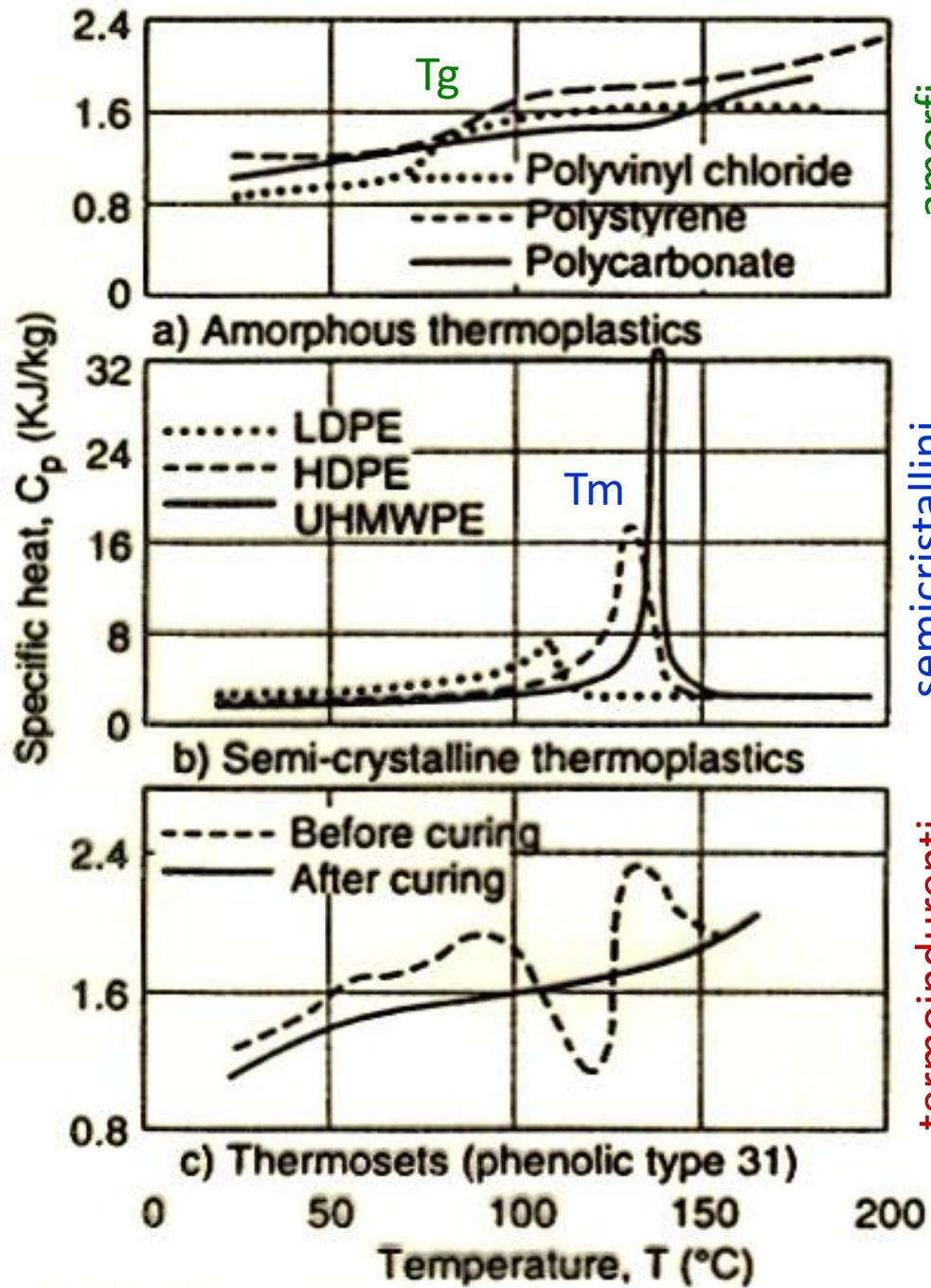
Per i polimeri $C_p \approx C_v$

La variazione volumetrica con la T ha un effetto trascurabile sul calore specifico.

C_p varia molto poco nei campi di temperatura di utilizzo, MA

i polimeri semicristallini mostrano una discontinuità alla T_m dovuta al calore di fusione

⇒ C_p è funzione della cristallinità



amorfi

semicristallini

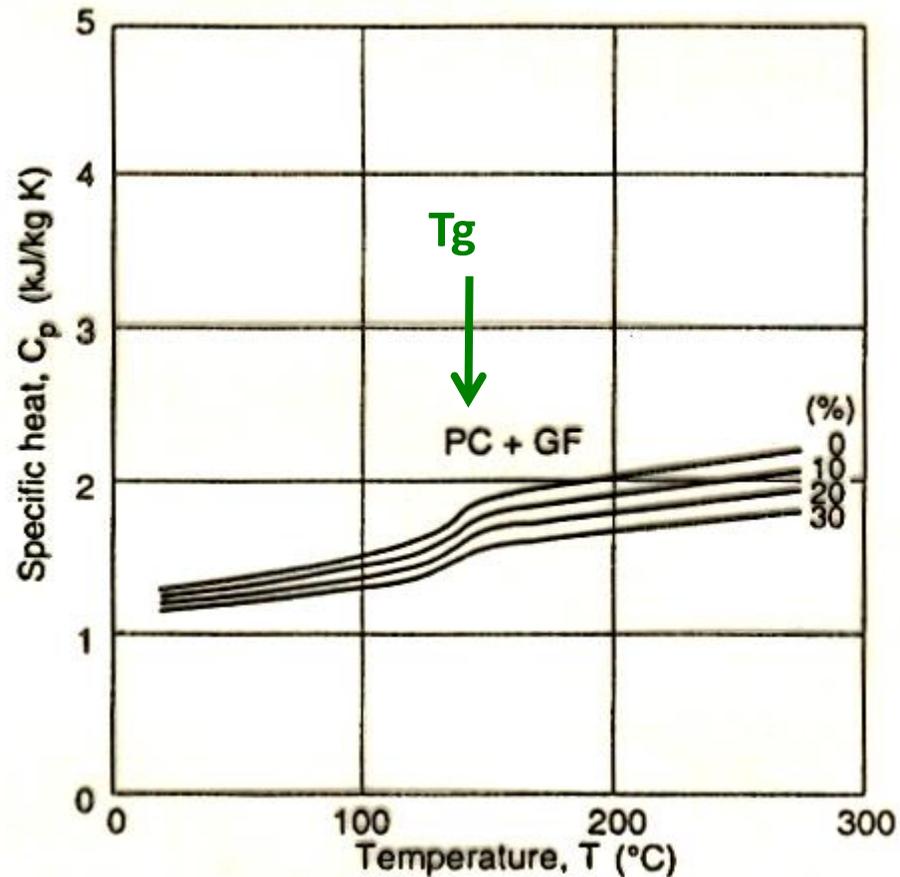
termoindurenti

Calori di fusione per alcuni termoplastici semicristallini

polimero	Calore di fusione I [kJ/kg]	T_m [$^{\circ}$ C]
PE	268 - 300	141
PP	209 - 259	183
PVC	181	285
PB (polibutadiene)	170 - 187	148
PA6	193 - 208	223
PA66	205	265

Per sistemi caricati vale la regola della miscela se le cariche sono in forma di *polveri*

$$C_p(T) = (1 - \phi_f) C_{pm}(T) + \phi_f C_{pf}(T)$$



Approssimazioni della dipendenza con T
 $c_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^3$

$$C_{p_{mix}} = C_{p_{pol}} - f_{carica} (C_{p_{pol}} - C_{p_{carica}}) \quad C_{p_{mix}} < C_{p_{pol}}$$

1 - 2
kJ/kgK

Vetro: 0,8
kJ/kgK

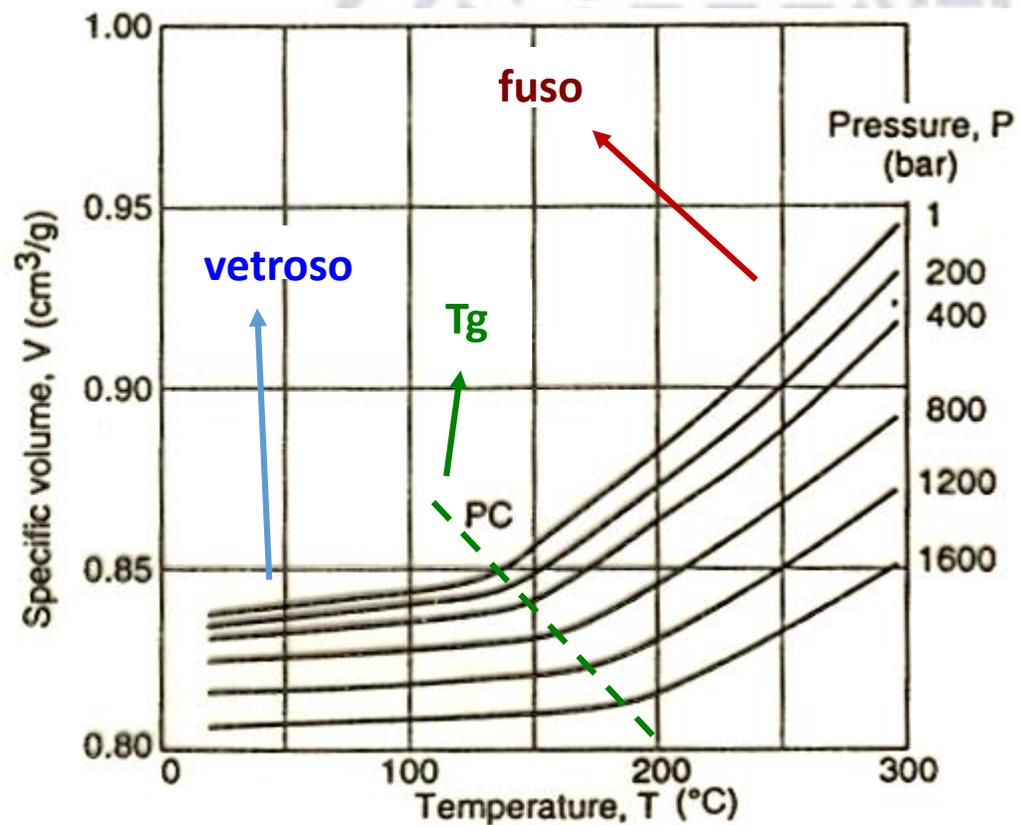
Per copolimeri, X_i = frazione molare del componente i

$$C_{p_{copolimero}} = X_1 C_{p1} + X_2 C_{p2}$$

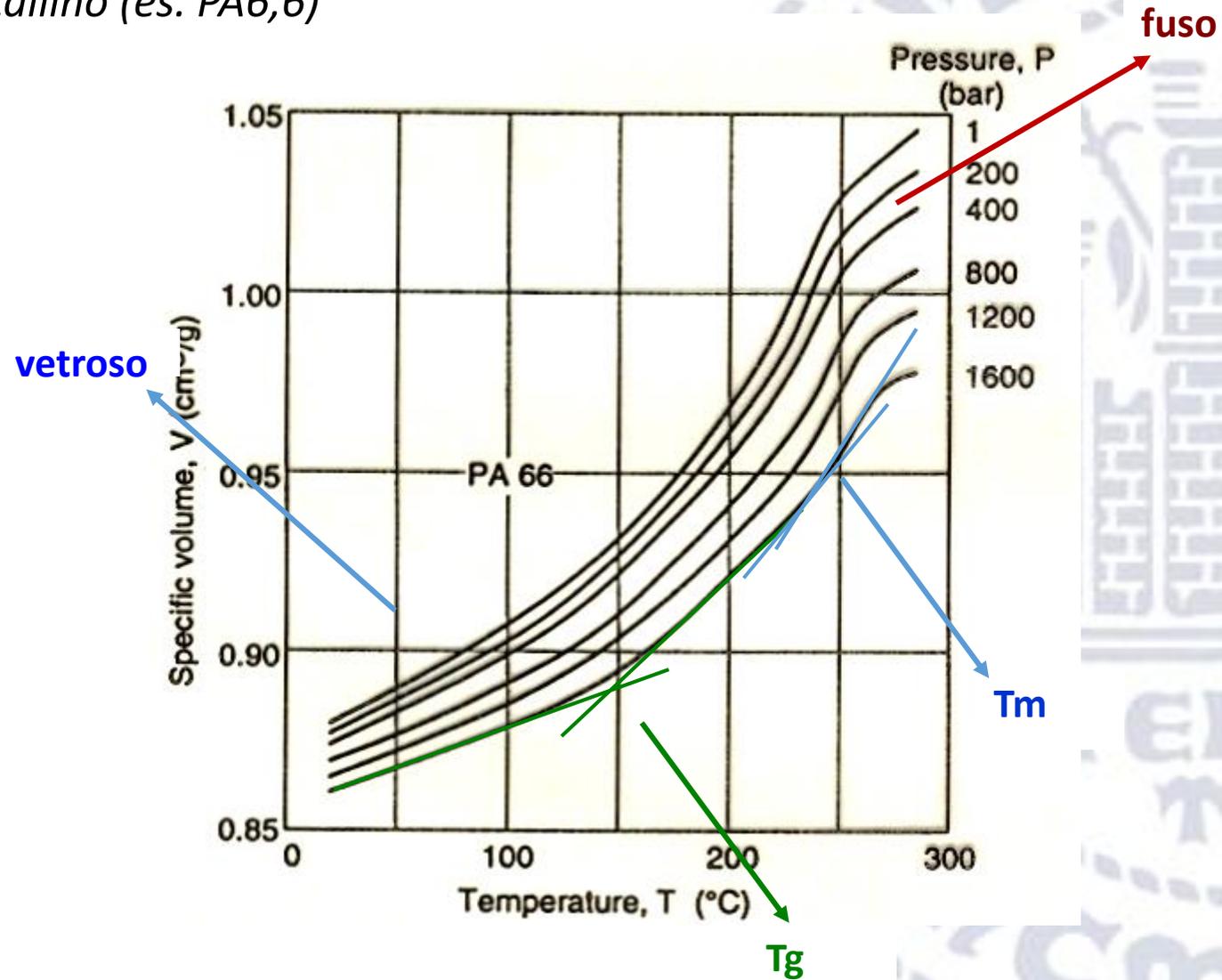
Densità o Volume specifico $1/\rho$

È funzione di P e T
→ diagrammi P-V-T

*polimero amorfo
(es. PC)*



polimero semicristallino (es. PA6,6)



A P costante, per polimero PURO la densità è funzione della temperatura:

$$\rho(T) = \rho_0 \frac{1}{1 + \alpha_t (T - T_0)}$$

α_t coefficiente di espansione termica

valida per polimeri amorfi: a $T < T_g$ o $T > T_g$ nel tratto lineare (gommoso)

per polimeri semicristallini: a $T > T_m$

Per polimeri caricati vale la regola della miscela

$$\rho_c(T) = \frac{\rho_m(T) \rho_f}{\phi_f \rho_m(T) + (1 - \phi_f) \rho_f}$$

m: matrice

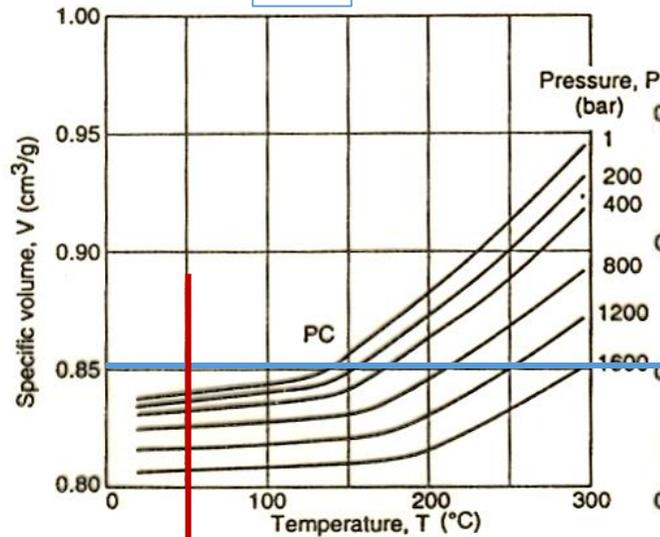
f: filler

c: caricato

$$\rho_m < \rho_c$$

Polimeri caricati

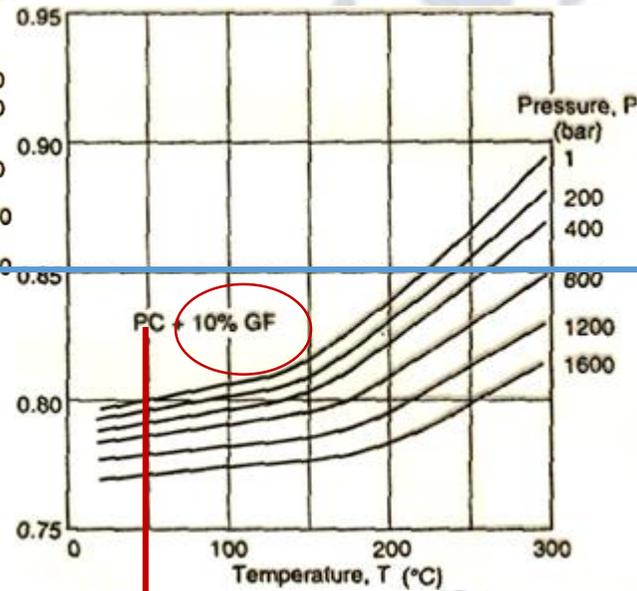
PC



$$V_{sp} = 0,84 \text{ cc/g}$$
$$\rho = 1,19 \text{ g/cc}$$

$T=50^{\circ}\text{C}$ e $P = 1\text{bar}$

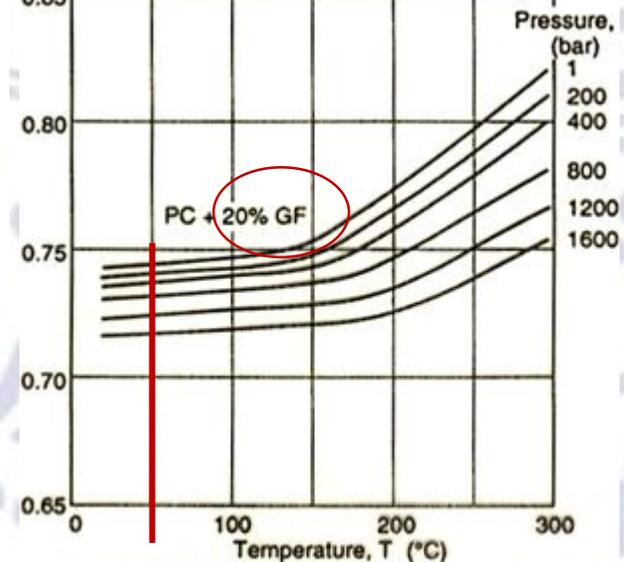
PC+GF 10%



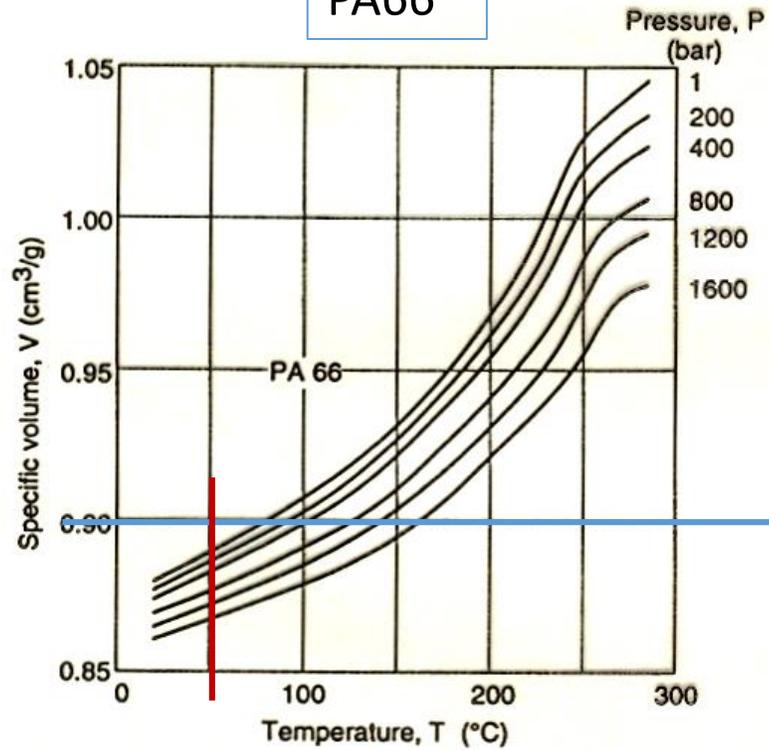
$$V_{sp} = 0,80 \text{ cc/g}$$
$$\rho = 1,25 \text{ g/cc}$$

$$V_{sp} = 0,74 \text{ cc/g}$$
$$\rho = 1,35 \text{ g/cc}$$

PC+GF 20%



PA66

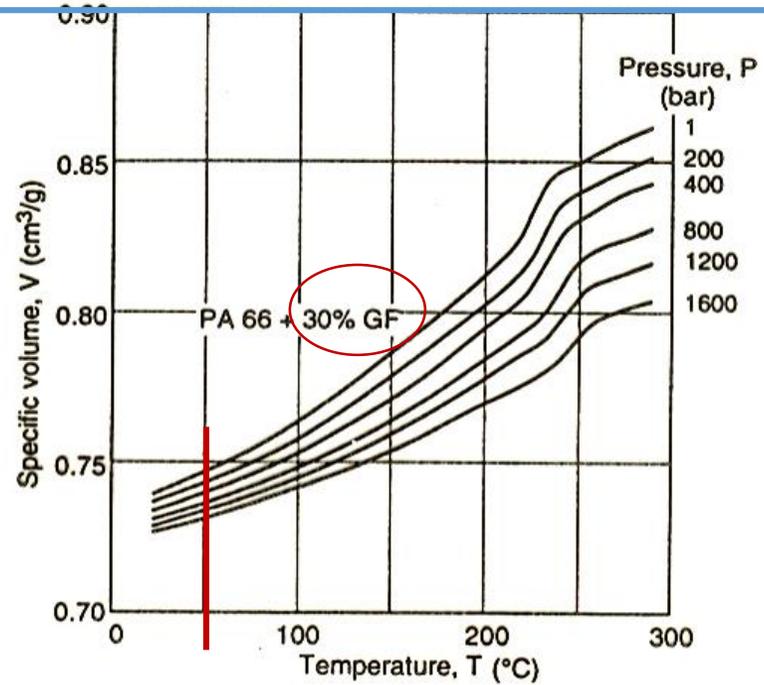


$$V_{sp} = 0,859 \text{ cc/g}$$
$$\rho = 1,16 \text{ g/cc}$$

$T=50^\circ\text{C}$ e $P = 1\text{bar}$

$$V_{sp} = 0,749 \text{ cc/g}$$
$$\rho = 1,33 \text{ g/cc}$$

PA66+GF 30%



Coefficiente di espansione termica

$$\alpha_t = f(T)$$

Per i polimeri, ai fini della progettazione è considerato costante (ΔT bassi).

E' molto elevato per le poliolefine: $1,5 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-4} \text{ [K}^{-1}\text{]}$

L'aggiunta di fibre o di altri filler fa diminuire α_t

$$\alpha_{tc} = \alpha_p (1 - \phi_f) + \alpha_f \phi_f$$

Con

c: composito, p: polimero, ϕ_f : frazione volumetrica carica, f: carica (filler)

Se le fibre sono lunghe e/o orientate → COMPOSITI

Valori: 200 (LDPE) \div 22 (r. fenoliche) $\text{mm} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ Acciaio $\alpha_t = 1,2 \cdot 10^{-5}$ ovvero = 12 $\text{mm} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Attenzione agli accoppiamenti!

Conduktivität termica (conducibilità)

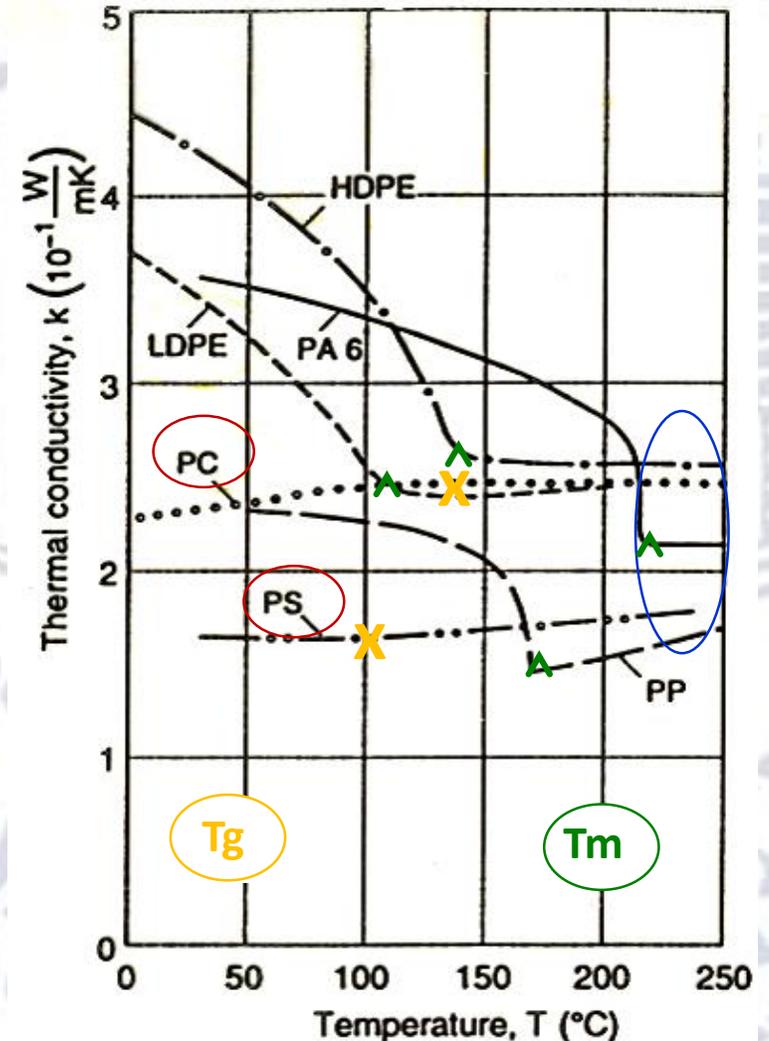
$$k \quad [\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$$

Quanto più «impaccato» è un polimero, tanto maggiore sarà la sua conducibilità (a parità di altri fattori) -> cristallinity, side groups, H-bonds, etc.

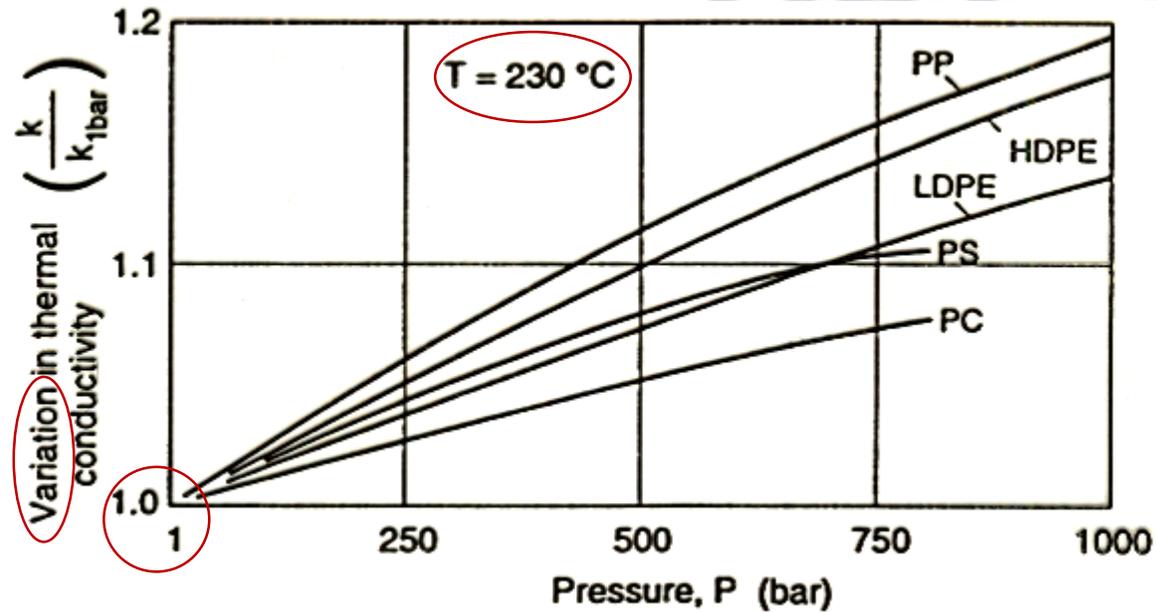
polimeri amorfi:

Variatione di k arrivati a T_g

Polimeri *semicristallini* e polimeri *amorfi* hanno k_{fuso} simile



k_{fuso} è funzione della pressione idrostatica



Importanza nella formatura (es. estrusione) per evitare fenomeni di riscaldamento e degrado locale!

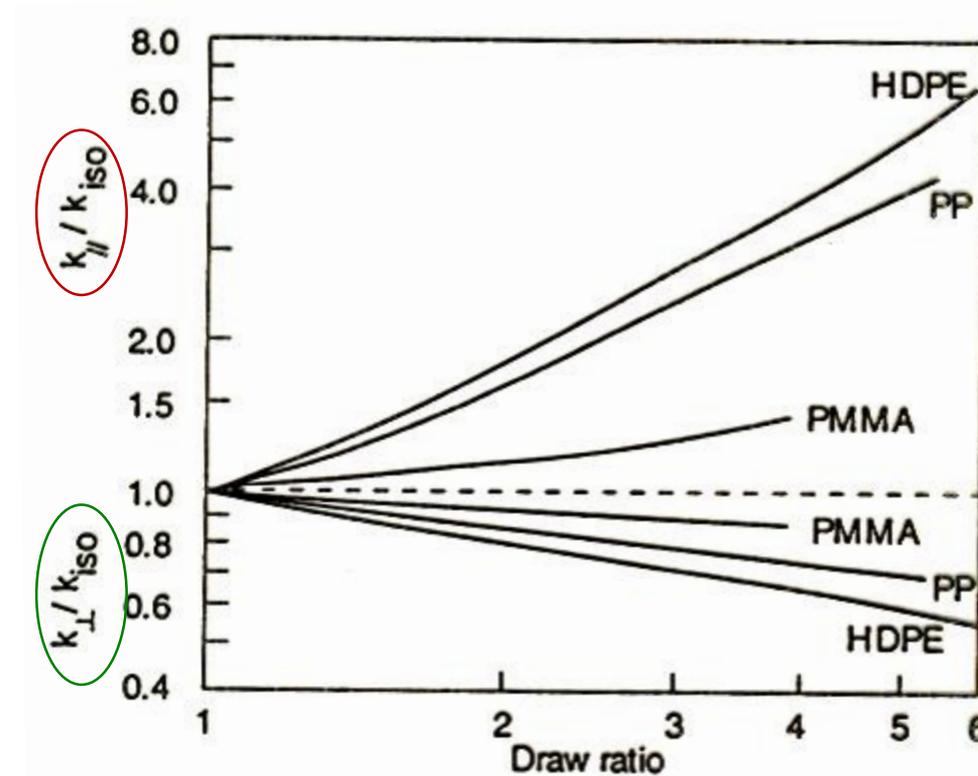
se si è in presenza di anisotropia (p.es. fili):

semicristallini

amorfi

$$\begin{aligned} k_{\parallel} &\gg k_{\text{isotropo}} \\ k_{\parallel} &= \text{al max } 2 \cdot k_{\text{isotropo}} \end{aligned}$$

$$\frac{1}{k_{\parallel}} + \frac{2}{k_{\perp}} = \frac{3}{k_{\text{isotropo}}}$$

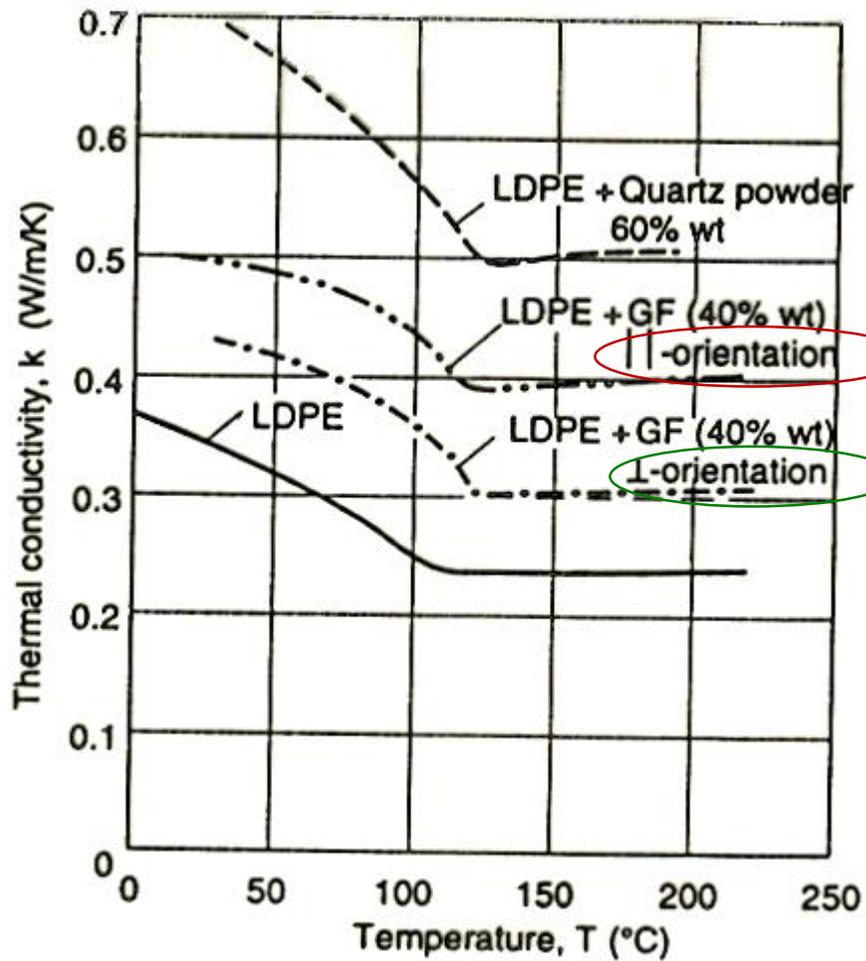


Draw ratio = Drawing is an essential fabrication process to achieve well-oriented structures with appropriate mechanical properties. The main parameter of the drawing process is the drawing ratio, defined as the ratio of drawn fiber length l to the starting length l_0 . $\lambda = l/l_0$

Per polimeri caricati, vale la regola della miscela di Knappe:

$$k_c = \frac{2k_m + k_f - 2\phi_f(k_m - k_f)}{2k_m + k_f + \phi_f(k_m - k_f)} \cdot k_m$$

c: composito
 m: matrice
 f: filler
 ϕ_f : frazione volumetrica



Diffusività termica

α = diffusione del calore nel tempo [m^2s^{-1}]

$$\alpha = \frac{k}{\rho \cdot C_p}$$

α è una misura dell'abilità di un materiale a condurre energia termica (k)
rispetto alla sua abilità ad immagazzinarla (C_p)

polimeri amorfi e semicristallini

$$\alpha \propto \frac{1}{T}$$

α cresce con il grado di cristallinità \Rightarrow dipende dalla velocità di raffreddamento

<i>materiale</i>	<i>diffusività termica [m²/s]</i>	<i>diffusività termica [mm²/s]</i>
Rame a 25°C	$1,11 \times 10^{-4}$	111,000
Alluminio	$8,418 \times 10^{-5}$	84,180
Acciaio, 1% C	$1,172 \times 10^{-5}$	11,720
Acciaio inox 304 a 27°C	$4,2 \times 10^{-6}$	4,200
PC a 25°C	$0,144 \times 10^{-6}$	0,144
PTFE a 25°C	$0,124 \times 10^{-6}$	0,124
Resina fenolica	1×10^{-7}	0,100
PP a 25°C	$0,096 \times 10^{-6}$	0,096
Nylon	9×10^{-8}	0,090
PVC	8×10^{-8}	0,080

Penetrazione termica

In aggiunta alla diffusività termica si utilizza anche il numero di penetrazione termica: $b = \sqrt{k \cdot Cp \cdot \rho}$ b è funzione di T : $b = a_b T + b_b$

Noto b , si può calcolare la T_c di equilibrio a seguito del contatto di due corpi A e B a diversa temperatura T_A e T_B

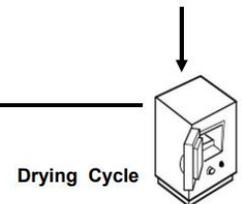
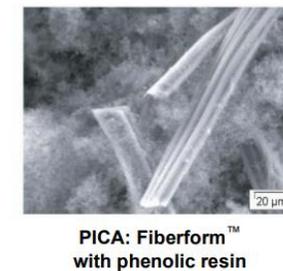
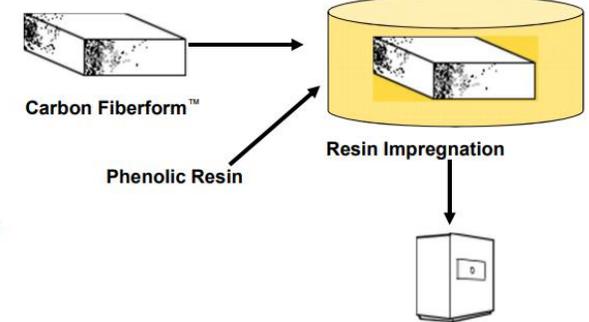
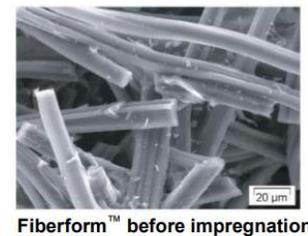
$$T_c = \frac{b_A \cdot T_A + b_B \cdot T_B}{b_A + b_B}$$

Parametro importante per:

- ▶ Processing – calcolo delle T per utensili e stampi
- ▶ Utilizzo - p.es. manici di pentole / tazze / isolanti termici in industria aerospaziale



PICA Processing



coefficienti di penetrazione termica

Plastic	Coefficients to calculate the thermal penetration $b = a_b T + b_b$ ($W/s^{1/2}/m^2K$)	
	a_b	b_b
HDPE	1.41	441.7
LDPE	0.0836	615.1
PMMA	0.891	286.4
POM	0.674	699.6
PP	0.846	366.8
PS	0.909	188.9
PVC	0.649	257.8

Valori di b per alcuni materiali a T ambiente [$W/s^{0,5}/m^2K$]

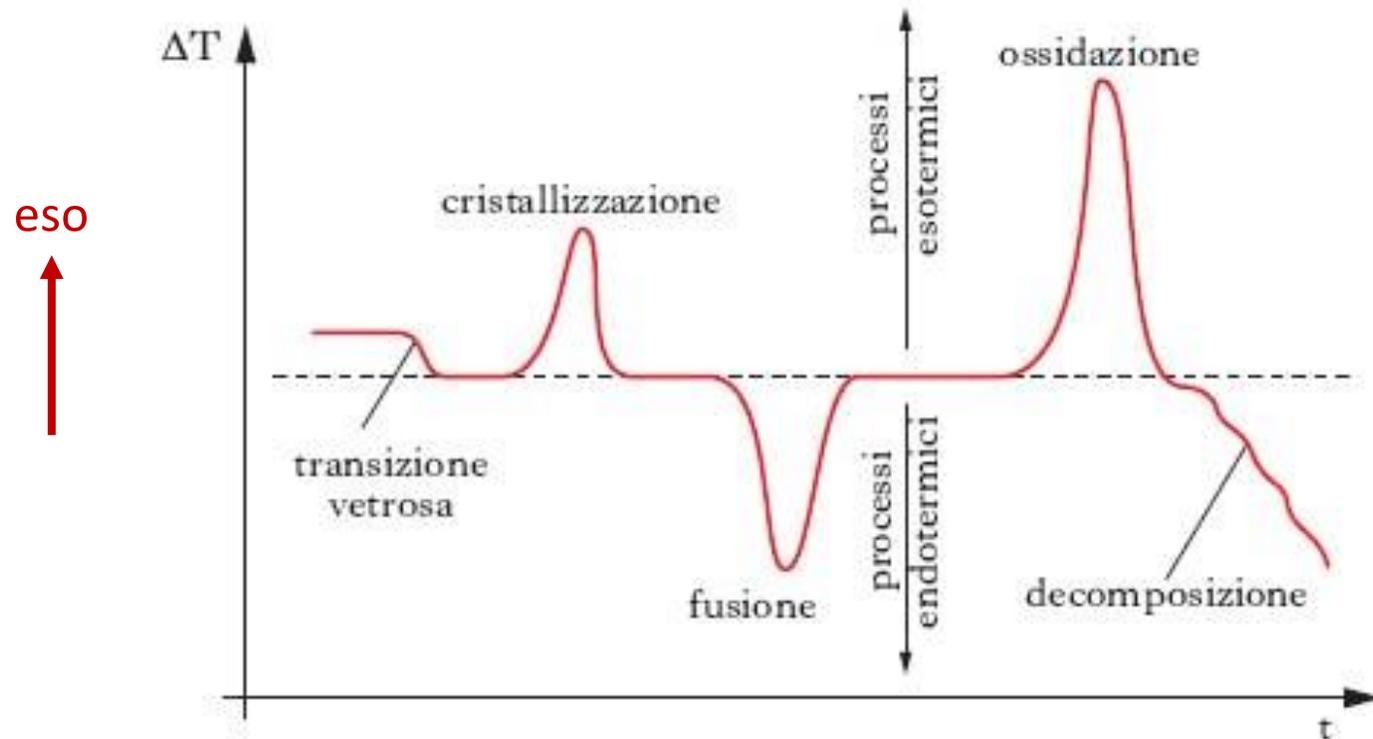
PVC	600
Quarzo	1500
Inox	7800
Rame	36900

Metodi di misura delle proprietà termiche

- DTA analisi termica differenziale
transizioni e reazioni che coinvolgono effetti termici
- DSC calorimetria differenziale a scansione
T_g, calore di fusione ⇒ grado di cristallinità
- TGA analisi termogravimetrica
variazioni di peso $f(T, t)$
- TMA analisi termomeccanica
misura la stabilità di forma ad alta T
- DIL dilatometria
misura la dilatazione/contrazione termica

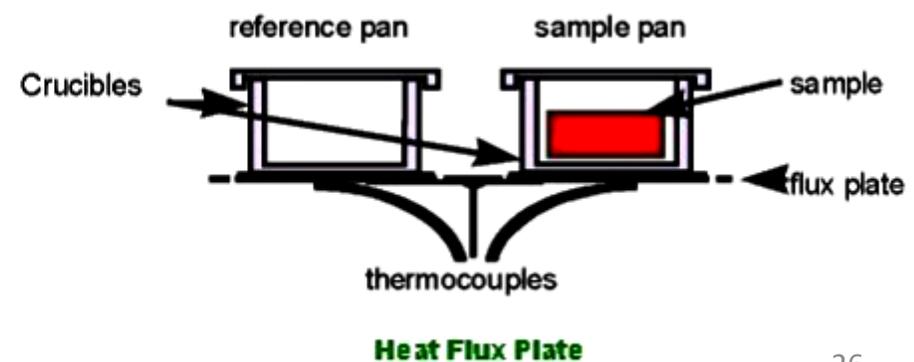
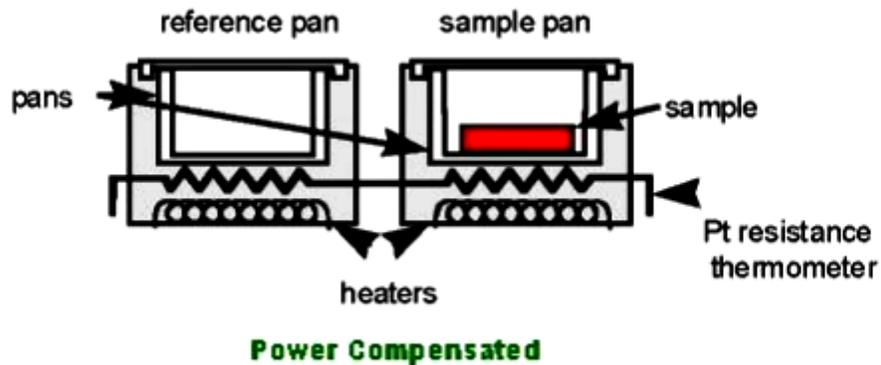
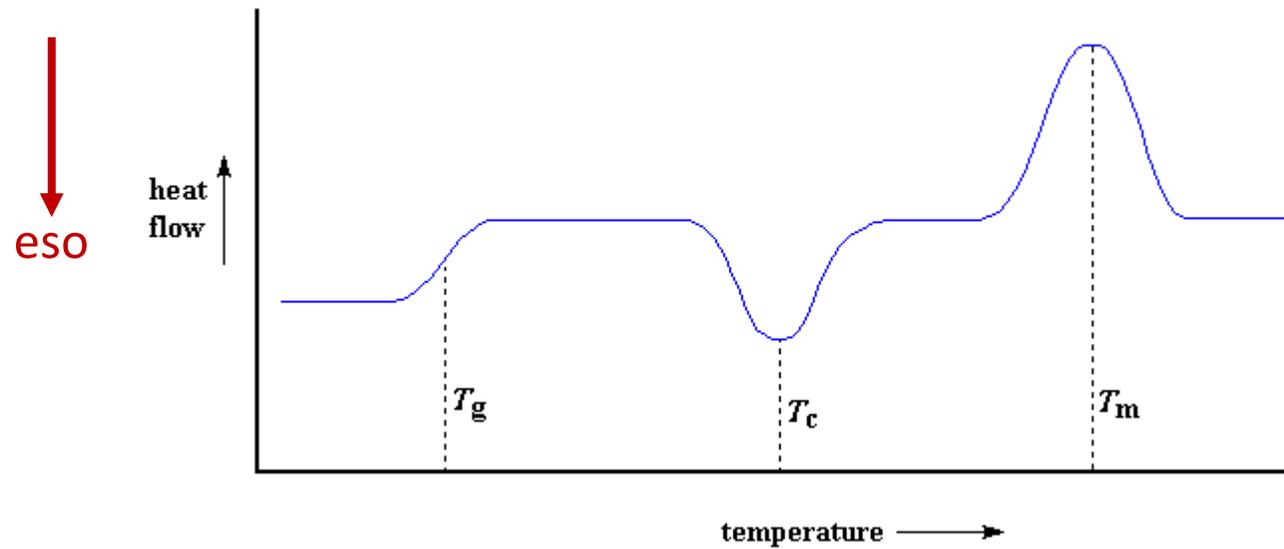
- DTA analisi termica differenziale

transizioni e reazioni che coinvolgono effetti termici



- DSC calorimetria differenziale a scansione

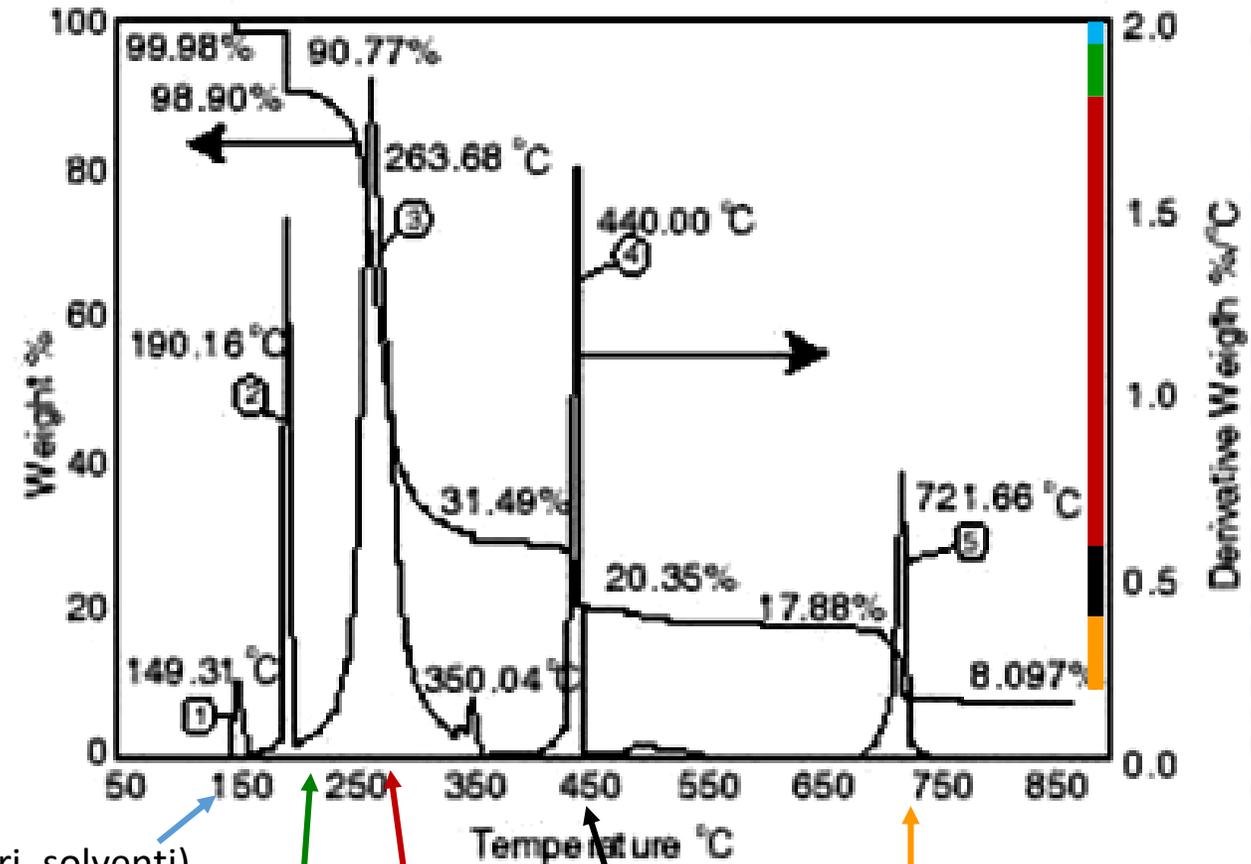
T_g , calore di fusione \Rightarrow grado di cristallinità



- TGA analisi termogravimetrica

variazioni di peso $f(T, t)$

PVC



1 volatili (umidità, monomeri, solventi)

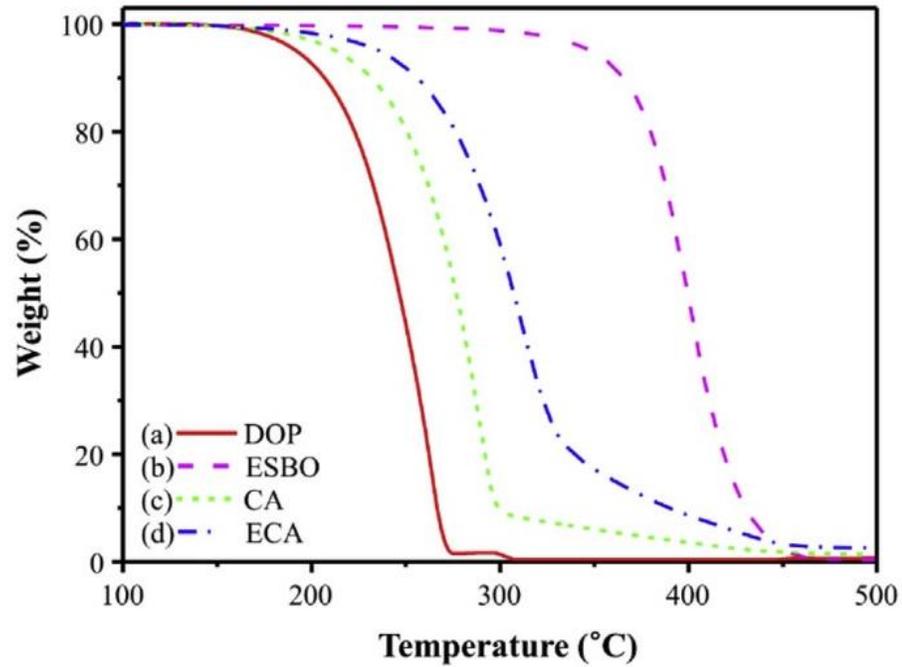
2 plasticizzante DOP

3 formazione HCl

4 rottura C-C

5 formazione CO₂

● TGA



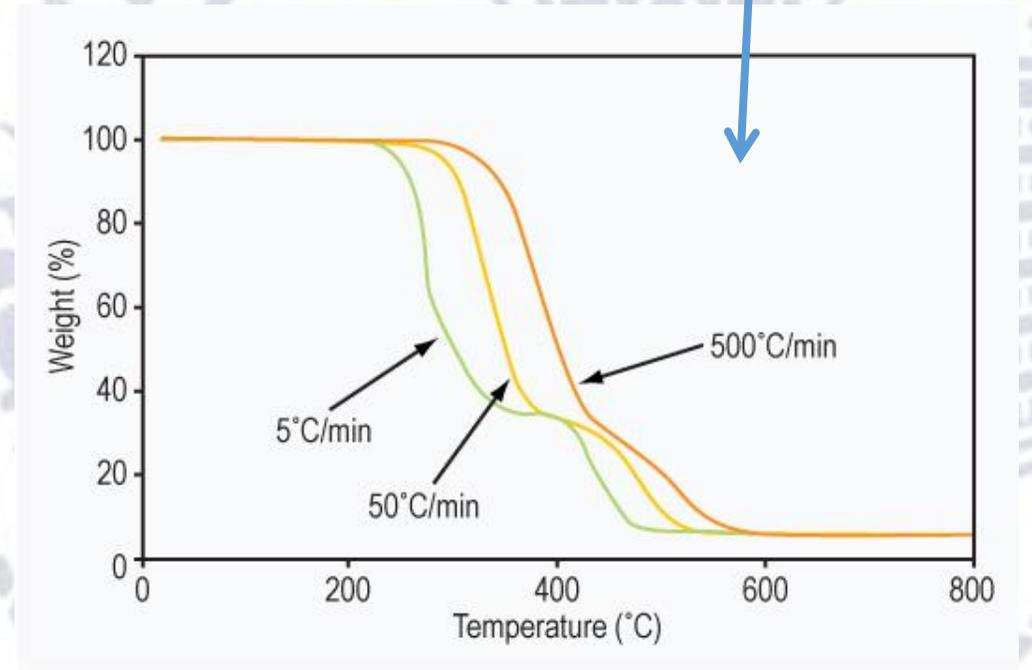
TGA di PVC con diversi plasticizzanti (30phr):

- DOP
- ESBO olio di soia epossidato
- CA acetato di cardanolo
- ECA acetato di cardanolo epossidato

} Bio-based

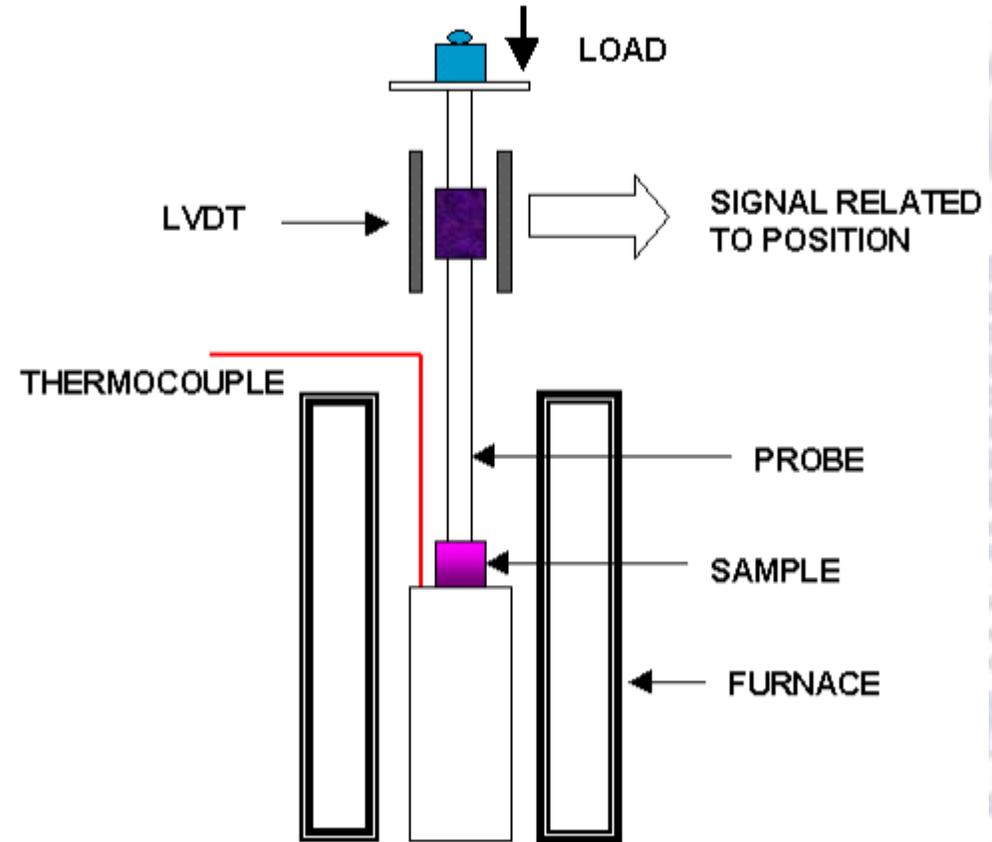
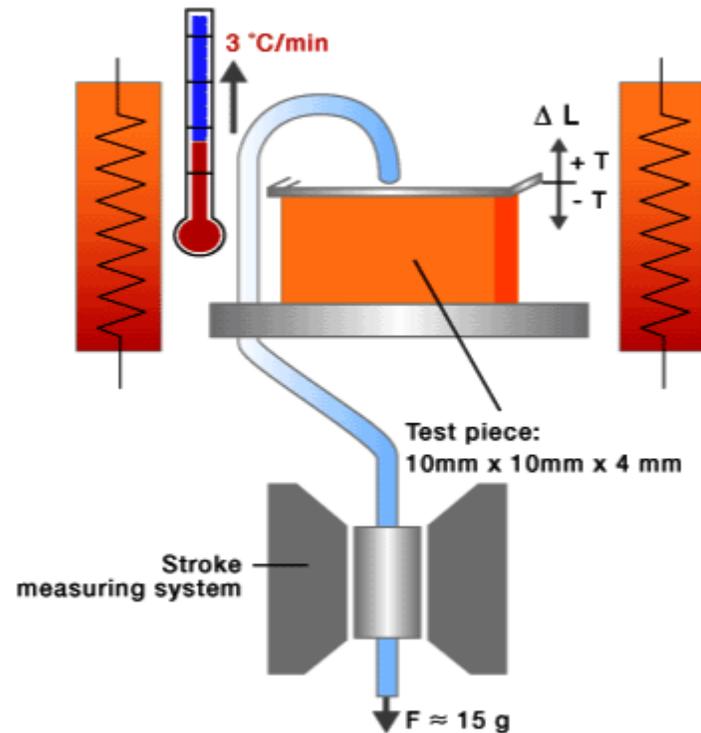
Sangjun Lee et al., Effect of the individual and combined use of cardanol-based plasticizers and epoxidized soybean oil on the properties of PVC, Polymer Degradation and Stability 147 (2018) 1–11

variazioni di peso $f(T, t)$



- TMA analisi termomeccanica

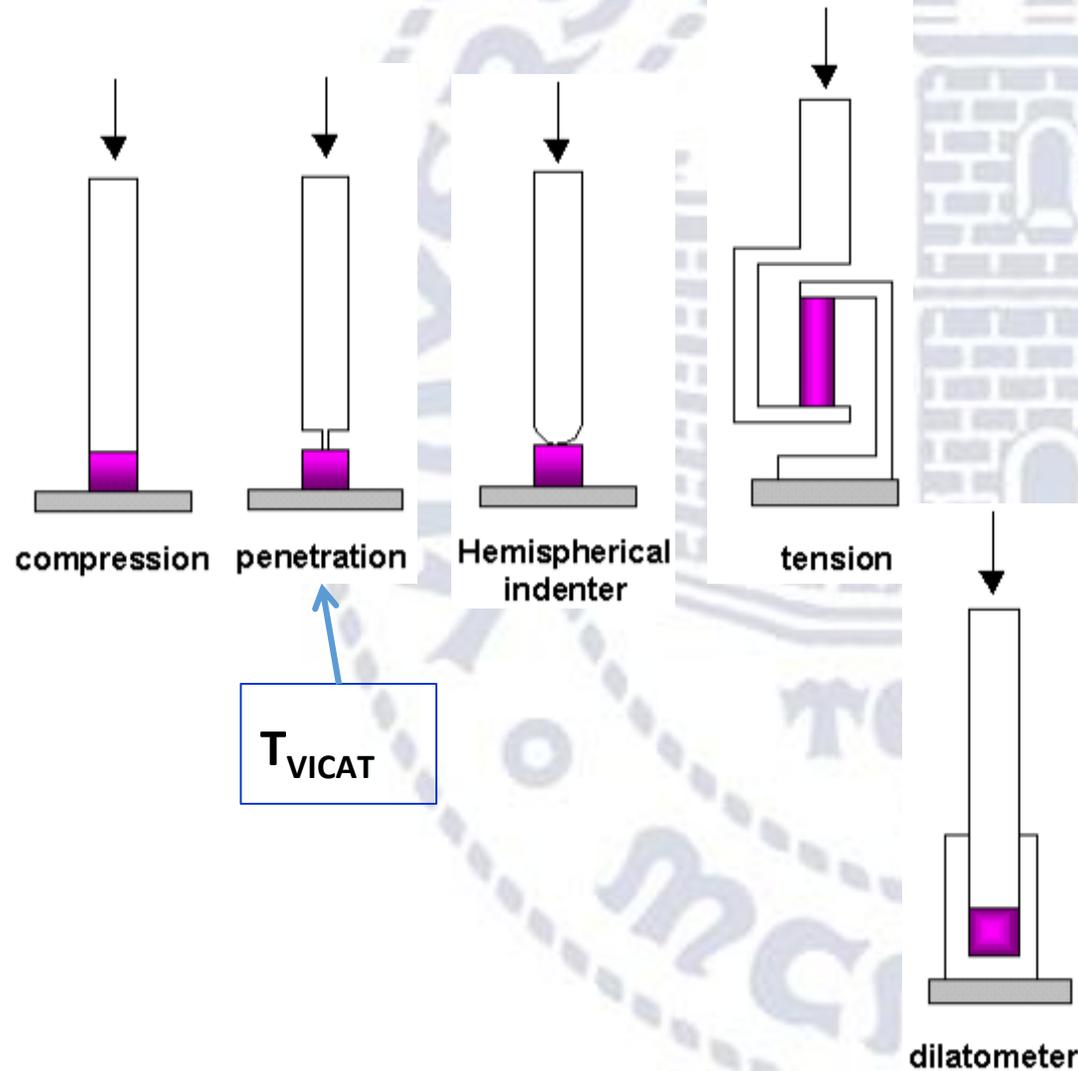
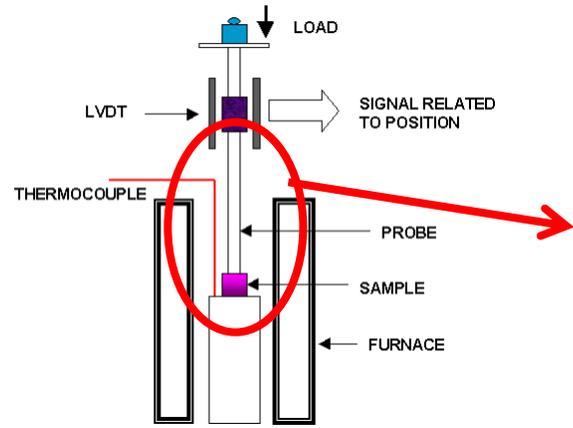
misura la stabilità di forma ad alta T



... pendolo torsionale determinazione di modulo di taglio e $\tan \delta$

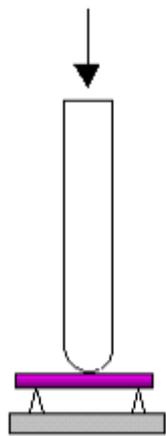
- TMA analisi termomeccanica

misura la stabilità di forma ad alta T



T_{VICAT}

HDT



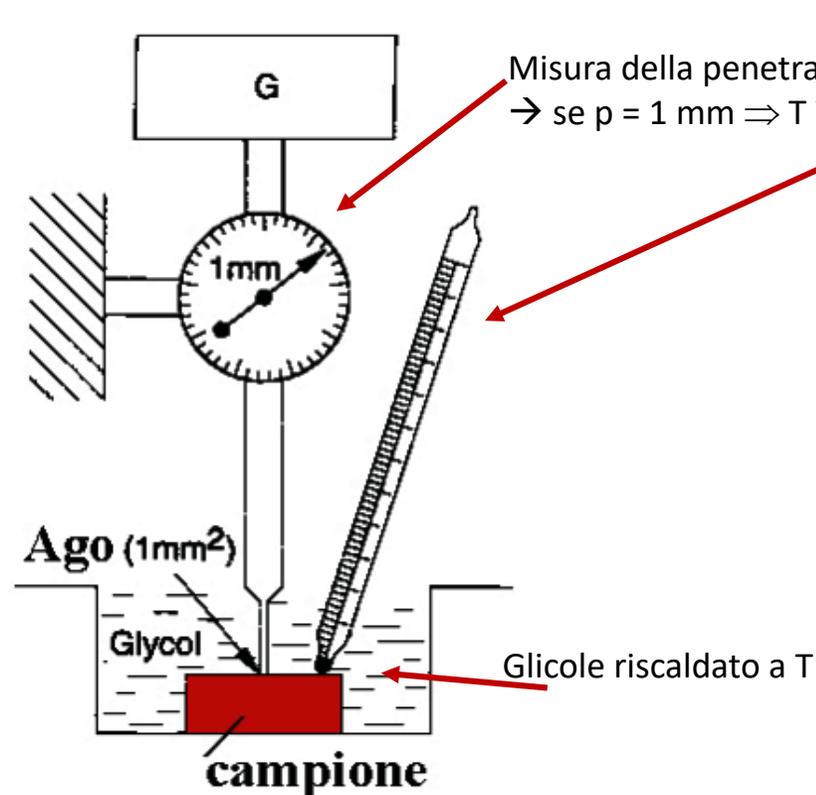
flexure



- TMA analisi termomeccanica - Stabilità meccanica al calore

Determinazione della T_{limite} (**MASSIMA**) di utilizzo sotto carico con deformazioni moderate

- T Vicat (DIN 53460 – ISO 306)
- T distorsione al calore (HDT) (ASTM D 648-72 - ISO 75)



T_{VICAT}

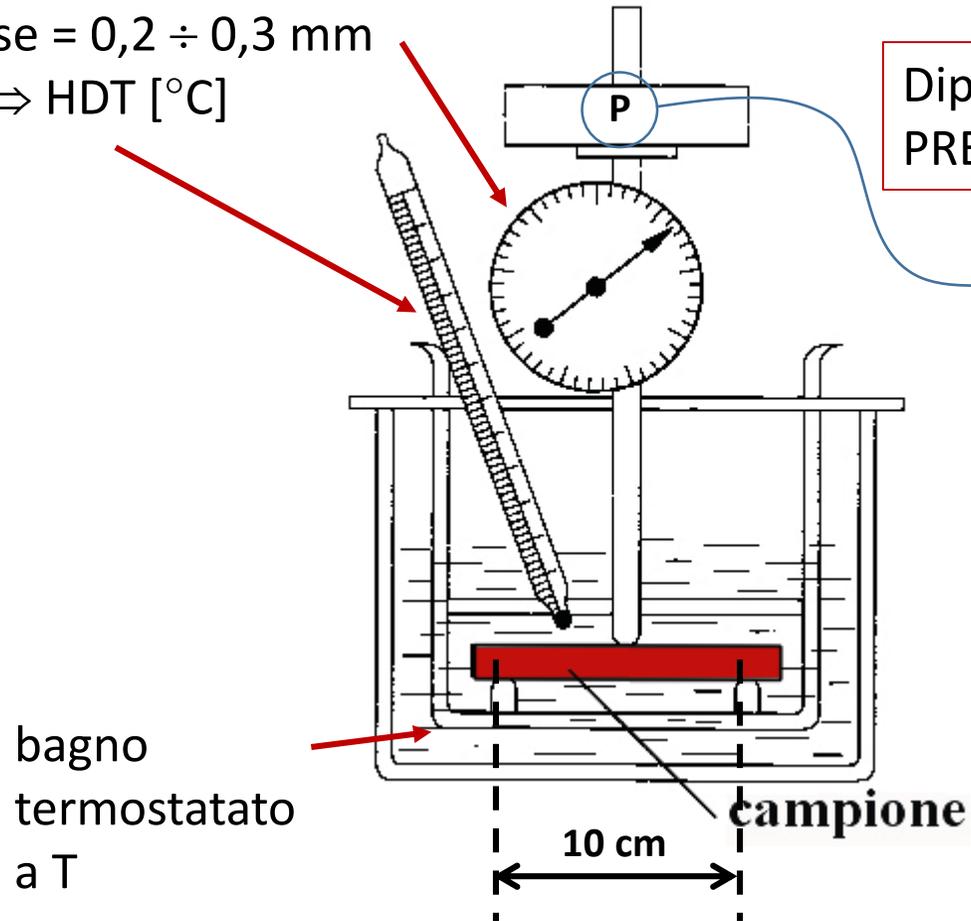
E' indipendente dalla forma del campione

Per termoplastici, il limite pratico di temperatura è quello per cui non si ha deformazione sotto il proprio peso:

$$T_{\text{MAX}} \leq T_{\text{VICAT}} - 15^{\circ}\text{C}$$

- TMA analisi termomeccanica - Stabilità meccanica al calore

Misura della freccia
 $se = 0,2 \div 0,3 \text{ mm}$
 $\Rightarrow \text{HDT } [^{\circ}\text{C}]$



HDT (Heat Deflection Temperature)

Dipende dalle DIMENSIONI e dal PRETRATTAMENTO del campione

<i>polimero</i>	<i>HDT [°C]</i>	
	<i>P = 1,86 MPa</i>	<i>P = 0,45 MPa</i>
HDPE	50	50
PP	45	120
uPVC	60	82
PMMA	60	100
PA66	105	200
PC	130	145

270 psi

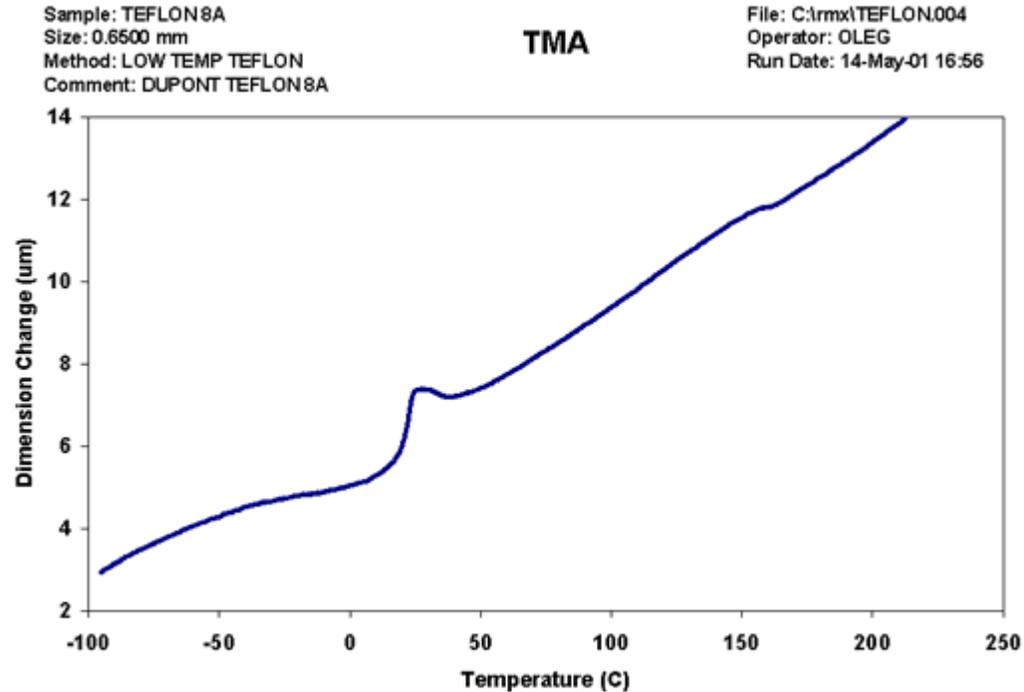
65 psi

- DIL dilatometria

misura la dilatazione/contrazione termica

$$\alpha_t = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

Per materiali isotropi la contrazione volumetrica è = 3α



Material	Density (kg/m ³)	Specific heat	Thermal conductivity (W/m/K)	Coeff. of therm exp ($\mu\text{m}/\text{m}/\text{K}$)	Thermal diffusivity (m ² /s) $\times 10^{-7}$	Max. operating Temp (°C)
ABS (high impact)	1040	0.35	0.3	90	1.7	70
Acetal (homopolymer)	1420	0.35	0.2	80	0.7	85
Acetal (copolymer)	1410	0.35	0.2	95	0.72	90
Acrylic	1180	0.35	0.2	70	1.09	50
Cellulose acetate	1280	0.36	0.15	100	1.04	60
CAB	1190	0.35	0.14	100	1.27	60
Epoxy	1200	—	0.23	70	—	130
Modified PPO	1060	—	0.22	60	—	120
Nylon 66	1140	0.4	0.24	90	1.01	90
Nylon 66 (33% glass)	1380	0.3	0.52	30	1.33	100
PEEK	1300	—	—	48	—	204
→ PEEK (30% carbon)	1400	—	—	14	—	255 ←
PET	1360	—	0.14	90	—	110
PET (36% glass)	1630	—	—	40	—	150
→ Phenolic (mineral filled)	1690	—	—	22	—	185 ←
→ Polyamide-imide	1400	—	—	36	—	260 ←
Polycarbonate	1150	0.3	0.2	65	1.47	125
Polyester	1200	—	0.2	100	—	—
Polyetherimide	1270	—	0.22	56	—	170
Polyethersulphane	1370	—	1.18	55	—	180
→ Polyimide	1420	—	—	45	—	260 ←
Polyphenylene sulfide (30% carbon)	1460	—	—	16	—	200
Polypropylene	905	0.46	0.24	100	0.65	100
Polysulphane	1240	—	—	56	—	170
Polystyrene	1050	0.32	0.15	80	0.6	50 ←
Polythene (LD)	920	0.55	0.33	200	1.17	50 ←
Polythene (HD)	950	0.55	0.63	120	1.57	55 ←
→ PTFE	2100	—	0.25	140	0.7	250 ←
PVC (rigid)	1400	0.24	0.16	70	1.16	50 ←
PVC (flexible)	1300	0.4	0.14	140	0.7	50 ←
SAN	1080	0.33	0.17	70	0.81	60
DMC (polyester)	1800	—	0.2	20	—	130
SMC (polyester)	1800	—	0.2	20	—	130
Polystyrene foam	32	—	0.032	—	—	—
PV foam	32	—	0.032	—	—	—
→ Stainless steel	7855	—	90	10	—	800 ←
Nickel chrome alloy						900
Molybde.num						1000

PROPRIETA' FUNZIONALI

- Termiche
- **Elettriche**
- Magnetiche
- Ottiche
- Acustiche
- Diffusione



Proprietà elettriche

Capacità di un dielettrico (condensatore)

Si definisce come l'incremento di carica accumulata per un corrispondente aumento di potenziale

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta V}$$

unità di misura: Farad [F] = capacità di un conduttore isolato che aumenta il suo potenziale di 1V se subisce un aumento di carica di 1c
sottomultipli:

pF = 10^{-12} F nF = 10^{-9} F μ F = 10^{-6} F

$$[F] = [C/V]$$

Costante dielettrica statica (campo elettrico applicato NON VARIA nel tempo)

nel vuoto $\epsilon_0 = 8,86 \cdot 10^{-12} [F \cdot m^{-1}]$

$$\epsilon_0 = C_0 \frac{d}{A}$$

in un dielettrico: *costante dielettrica relativa*

è ADIMENSIONALE

costante dielettrica assoluta $\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$

$$\epsilon_r = \frac{E_0}{E}$$

→ Intensità del campo elettrico nel vuoto
→ Intensità del campo elettrico nel dielettrico

Legge di Coulomb:

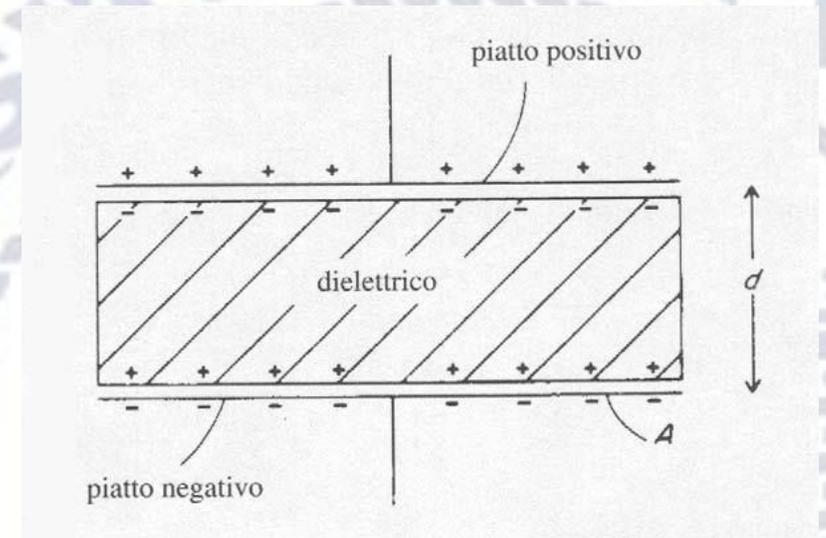
forza che si esercita NEL VUOTO tra 2 cariche elettriche (q e q') poste a distanza r

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q \cdot q'}{r^2}$$

Se dielettrico:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q \cdot q'}{r^2}$$

q: [c] [V·c] = [J]
r: [m] [J] = [N·m]
F: [N]



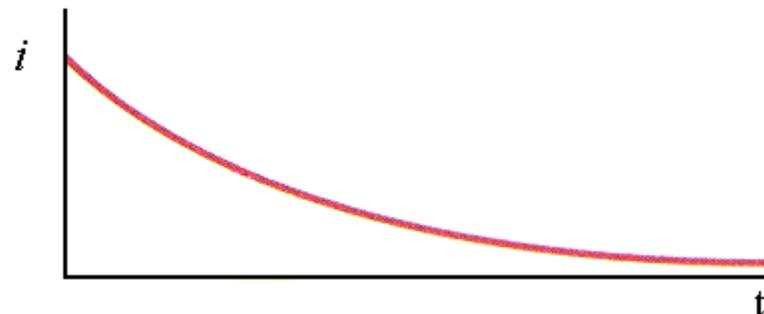
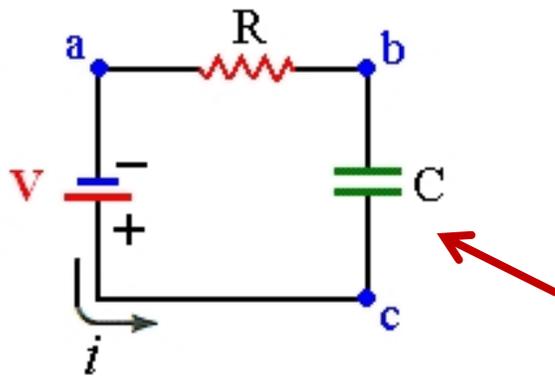
Intensità del campo elettrico:
 $E = V/d$

I polimeri sono cattivi conduttori elettronici → dielettrici

Le proprietà elettriche dipendono da

composizione *struttura* *conformazione* *configurazione*

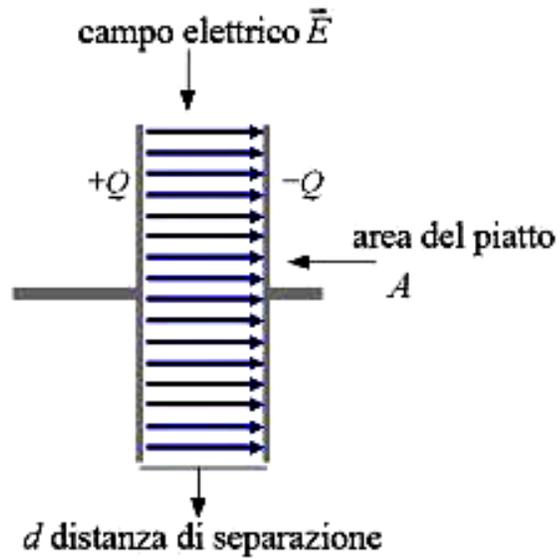
comportamento dielettrico



$$Q = C \cdot V$$

con Q: carica accumulata

C: capacitanza / capacità



Per un condensatore a disco in vuoto (\approx aria),
 ϵ_0 : coefficiente dielettrico nel vuoto

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad Q_0 = C_0 \cdot V$$

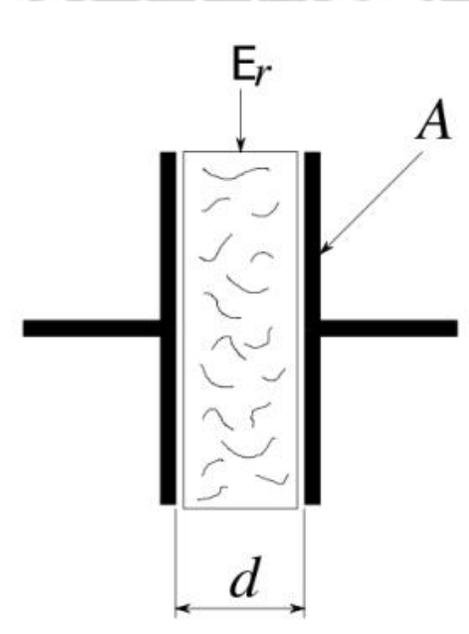
Se al vuoto (aria) si sostituisce un dielettrico reale:

ϵ_r : coefficiente dielettrico relativo

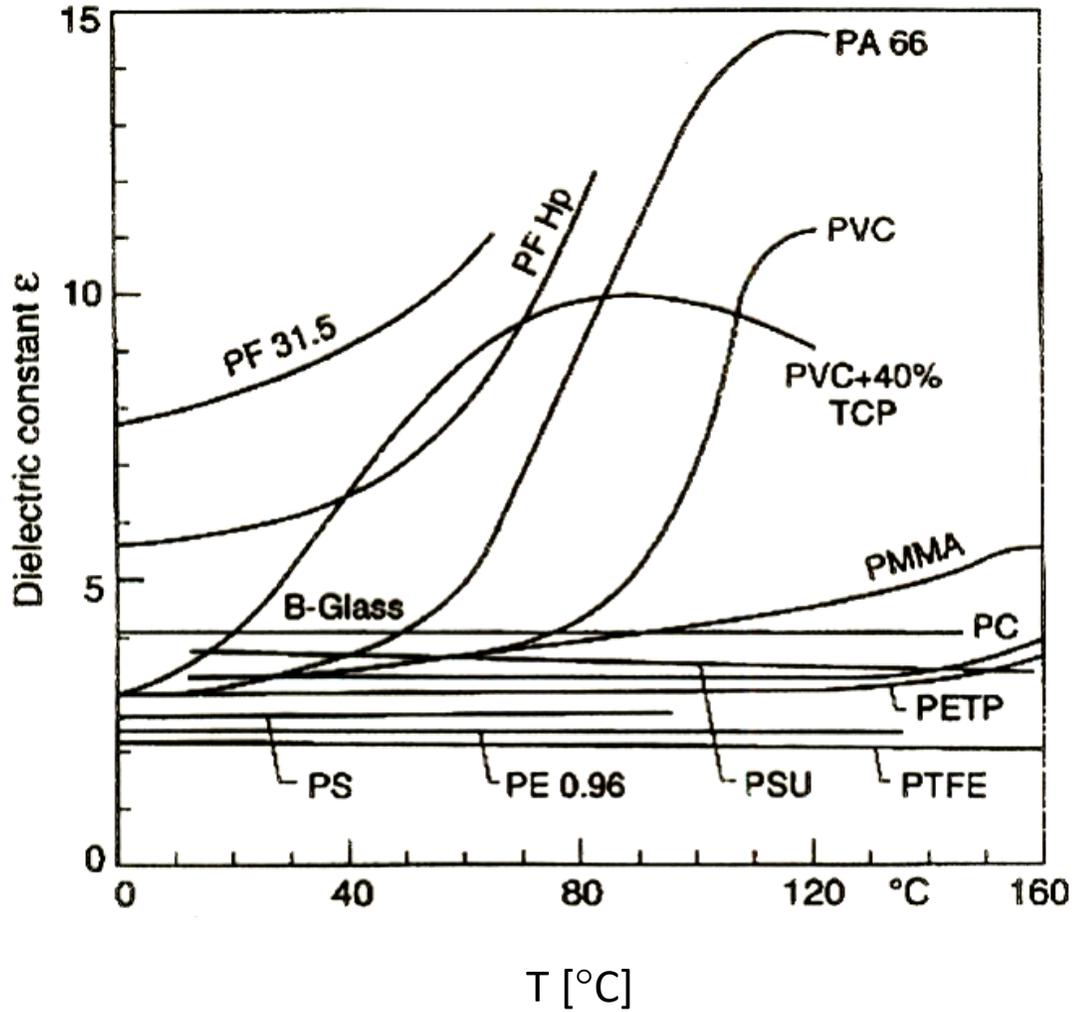
$$Q = \epsilon_r \cdot Q_0 \quad C = \epsilon_r \cdot C_0 = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

$\epsilon_r \epsilon_0 = \epsilon$ costante dielettrica assoluta

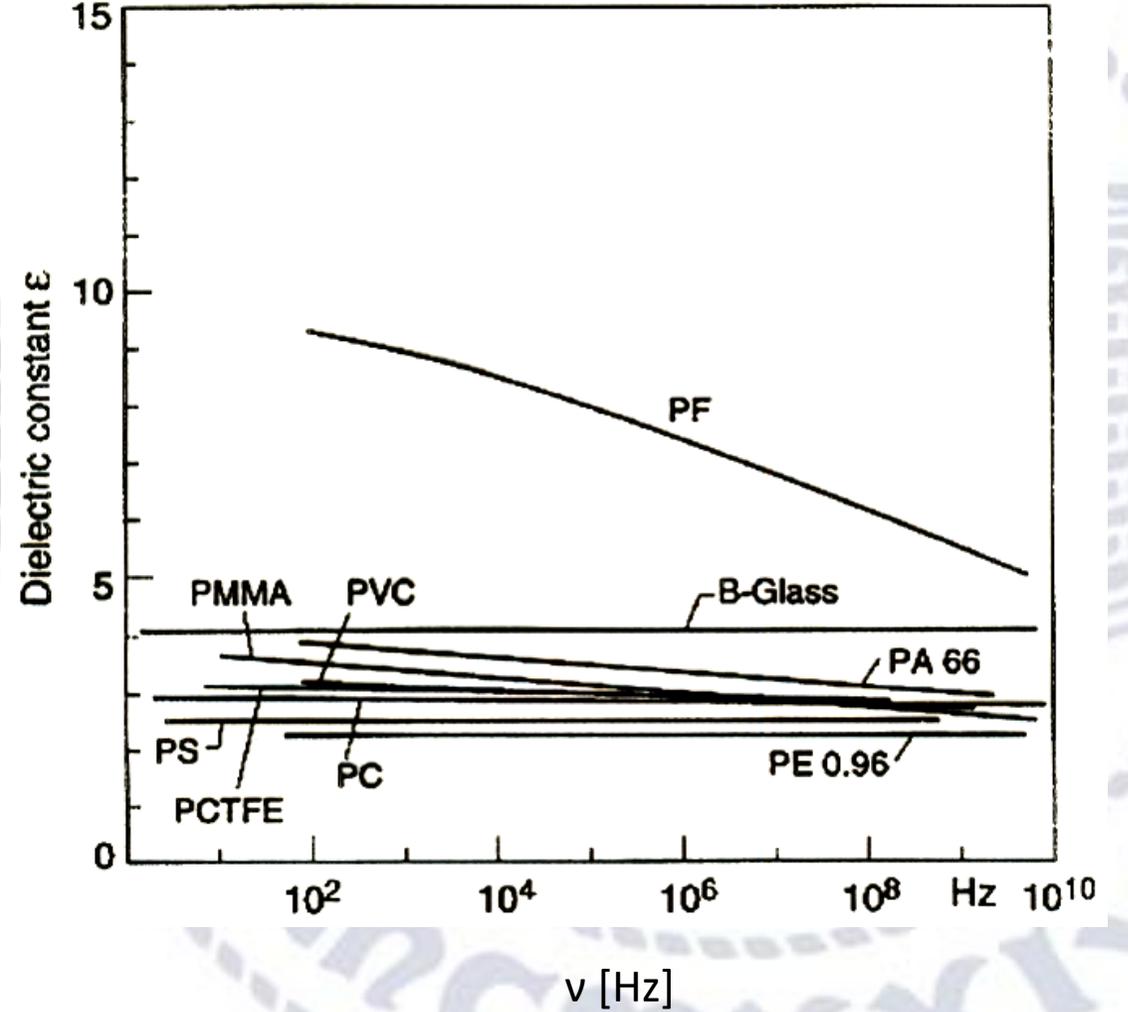
ϵ_r dipende da: *materiale* T *frequenza*



$\epsilon_r \text{ è } f(T)$



$\epsilon_r \text{ è } f(\nu)$



$$\epsilon_r \text{ è } f(\nu)$$

Polymer	Relative dielectric coefficient, ϵ_r	
	800 Hz	10^6 Hz
Expanded Polystyrene	1.05	1.05
Polytetrafluorethylene	2.05	2.05
Polyethylene (density dependent)	2.3–2.4	2.3–2.4
Polystyrene	2.5	2.5
Polypropylene	2.3	2.3
Polyphenylenether	2.7	2.7
Polycarbonate	3.0	3.0
Polyethyleneterephthalate	3.0–4.0	3.0–4.0
ABS	4.6	3.4
Celluloseacetate, type 433	5.3	4.6
Polyamide 6	3.7–7.0	
<u>(moisture content dependent)</u>		
Polyamide 66	3.6–5.0	
<u>(moisture content dependent)</u>		
Epoxy resin (unfilled)		2.5–5.4
Phenolic type 31.5	6.0–9.0	6.0
Phenol type 74	6.0–10.0	4.0–7.0
Harnstoffmasse type 131.5	6.0–7.0	6.0–8.0
Melamine type 154	5.0	10.0

poliureici

Un dielettrico può polarizzarsi

Se ci può essere polarizzazione del dielettrico
la carica totale sarà data da: $Q = Q_0 + Q_p$

- vuoto

$$Q_0 = C_0 V = \varepsilon_0 (A/d) V = \varepsilon_0 \cdot A \cdot E$$

E: intensità del campo elettrico

- dielettrico

$$Q = \varepsilon_r Q_0 = \varepsilon_r \varepsilon_0 (A/d) V = \varepsilon_r \varepsilon_0 A E$$

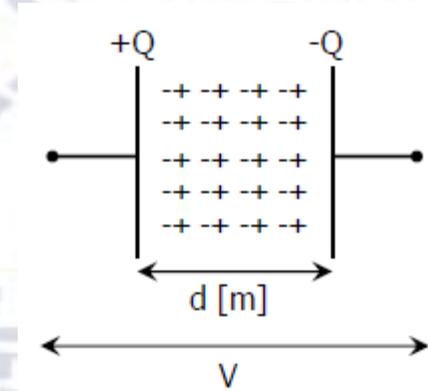
- dielettrico polarizzato $Q = Q_0 + Q_p \rightarrow Q_p = \varepsilon_r \varepsilon_0 A E - \varepsilon_0 A E = \varepsilon_0 A E (\varepsilon_r - 1)$

definita P la densità di carica per unità di superficie polarizzata:

$$P = Q_p / A = (\varepsilon_r - 1) \varepsilon_0 E = \chi \varepsilon_0 E$$

χ : suscettività dielettrica

è la misura della capacità del materiale a venir polarizzato

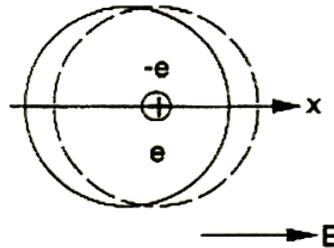


Esistono 2 meccanismi di polarizzazione

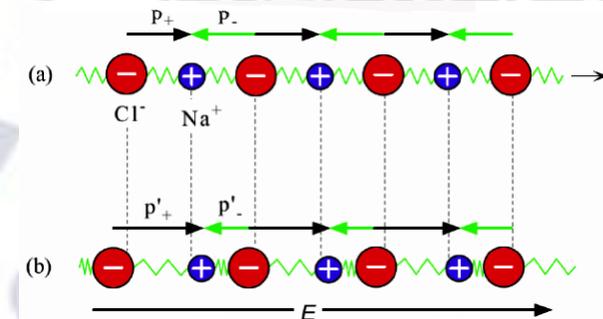
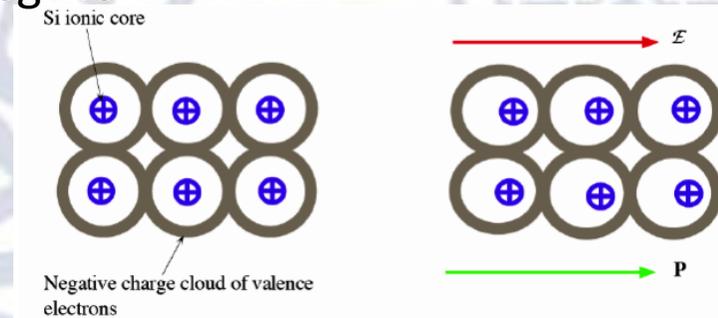
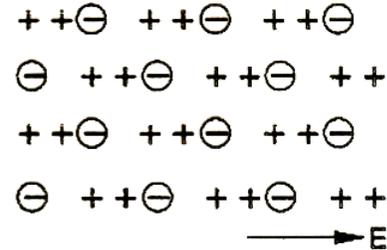
- Polarizzazione di spostamento

allineamento con E dei nuclei atomici o degli ioni

✓ Elettronico



✓ Ionico



è un processo veloce, è sufficiente la luce

N : indice di rifrazione, si misura

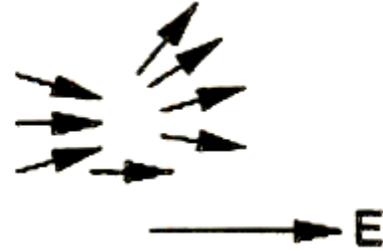
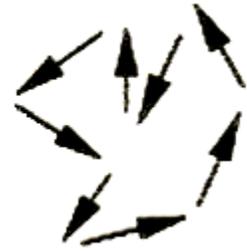
ϵ_v : componente dovuta allo spostamento

$$N = \sqrt{\epsilon_v}$$

Esistono 2 meccanismi di polarizzazione

- Polarizzazione di orientazione

Se esistono dipoli nelle molecole, questi si orientano con E



è funzione della *viscosità*: ci vuole tempo per spostare dei dipoli molecolari e ancora più tempo per orientarli con E

In un campo alternato ad alta frequenza i movimenti dei dipoli saranno in ritardo (sopra una certa frequenza)

⇒ si ha un *rilassamento dielettrico* con conseguente *riscaldamento dielettrico*

Dipoli permanenti

p. es. il PVC e i gruppi C=O

i polimeri contenenti questi gruppi presentano perdite dielettriche in campi alternati

Polimeri caricati

$$\epsilon_c = \epsilon_m \left(1 - 3\phi \frac{\epsilon_m - \epsilon_f}{2\epsilon_m + \epsilon_f} \right)$$

c: caricato m: matrice f: filler

ϕ : frazione vol. della carica

se la carica è *aria* \Rightarrow SCHIUME

$$\epsilon_f = \epsilon_{\text{aria}} = 1$$

$$\epsilon_{\text{schiuma}} = \epsilon_m \left(1 - 3\phi \frac{\epsilon_m - 1}{2\epsilon_m + 1} \right)$$

ϵ_m : 2÷10

ϵ_f : 3,8(vetro); 2,5-3 (nerofumo); 2-6 (legno); 4,5-10 (mica); 4,5 (Al₂O₃); 6-9 (CaCO₃)

se la carica è *metallo* \Rightarrow

$$\epsilon_f = \epsilon_{\text{metallo}} = \infty$$

$$\epsilon_c = \epsilon_m (1 + 3\phi)$$

In un *campo alternato*, la frequenza di risonanza di una molecola dipende dal suo tempo di rilassamento che dipende dalla viscosità (η), dalla temperatura (T) e dalla sua dimensione (r):

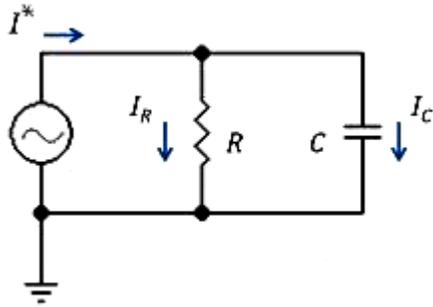
$$\lambda_m \approx \frac{\eta r^3}{T}$$

λ_m è il tempo che serve a una molecola a tornare alla forma originale dopo una piccola deformazione \Rightarrow la frequenza di risonanza

$$f_m = \frac{\omega_m}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\lambda_m}$$

Durante la polarizzazione in campo alternato i movimenti delle molecole portano a frizioni interne ovvero a **riscaldamento**

Considerando il circuito equivalente

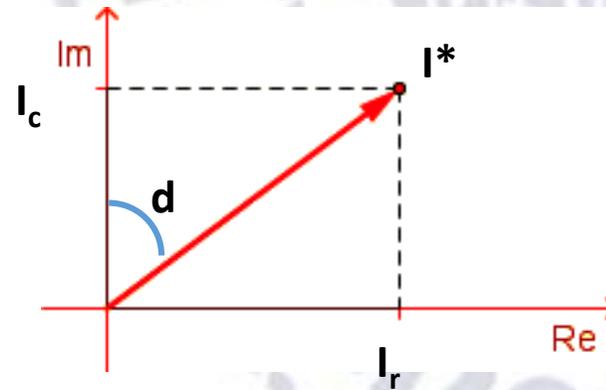


frequenza angolare $\omega = 2 \pi \nu$ ν in Hz

$$I^* = I_r + i I_c \quad \text{con}$$

$$I_r = V/R \quad \text{e} \quad I_c = \omega C V$$

$$\Rightarrow I^* = (V/R) + i \omega C V$$



fattore di dissipazione elettrica

$$\text{tg} \delta = I_r / I_c$$

fattore di dissipazione elettrica $\text{tg}\delta = I_r/I_c$

Se non ci sono componenti dissipative (condensatore puramente capacitivo)

$$\text{tg}\delta = 0$$

Se invece $\text{tg}\delta > 0 \Rightarrow$ si forma una corrente resistiva I_r che porta a riscaldamento

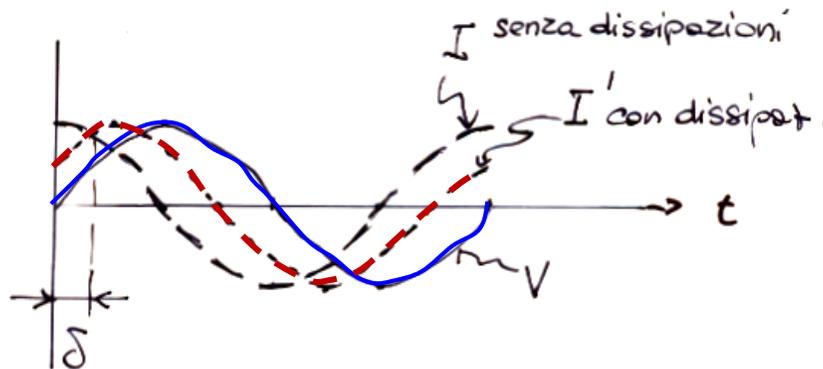
$$P_{\text{risc.}} = \frac{1}{2} V I_{\text{eff}} \text{tg}\delta \quad I_{\text{eff}}: \text{ modulo } I^*$$

Da un punto di vista della capacitanza

Si definisce una parte reale $C' = \epsilon_0 \epsilon_r'(A/d) = C_0 \epsilon_r'$

ed una immaginaria $C'' = \epsilon_0 \epsilon_r''(A/d) = C_0 \epsilon_r''$

da cui risulta $\text{tg}\delta = I_r/I_c = \epsilon_r''/\epsilon_r' = \text{energia dissipata/energia immagazzinata}$



$$G''/G' = \text{tan}\delta \rightarrow \text{fattore di perdita}$$

tgδ dipende da

T

frequenza

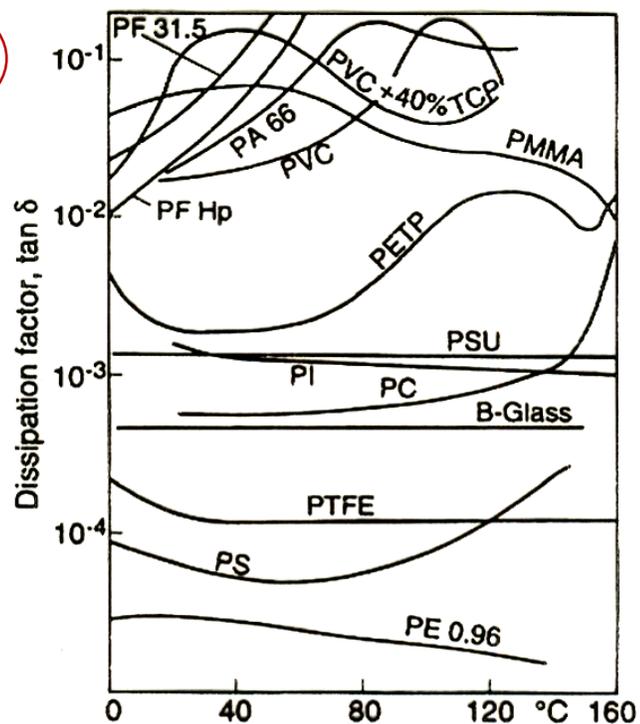
stato di deformazione meccanica

polimeri non polari (PS, PE, PTFE) $tg\delta < 0.0005$

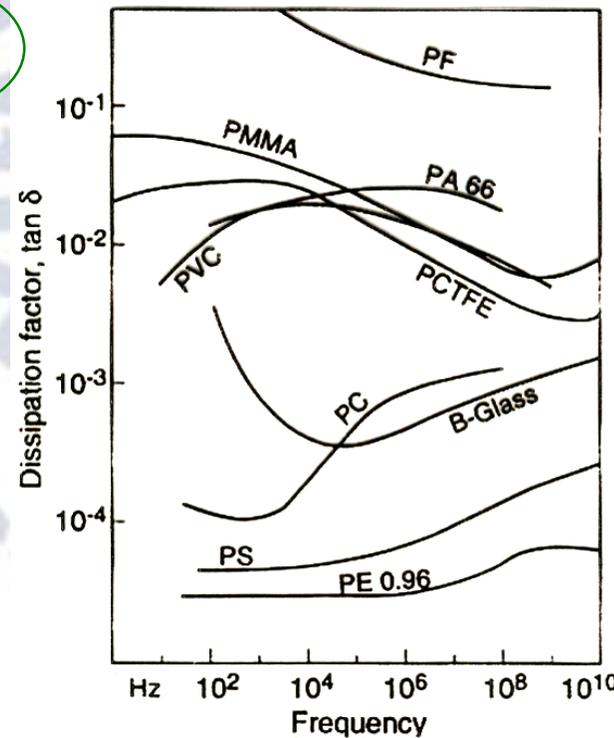
polimeri polari (PVC) $0.001 \leq tg\delta \leq 0.02$

resine termoindurenti caricate $0.02 \leq tg\delta \leq 0.5$

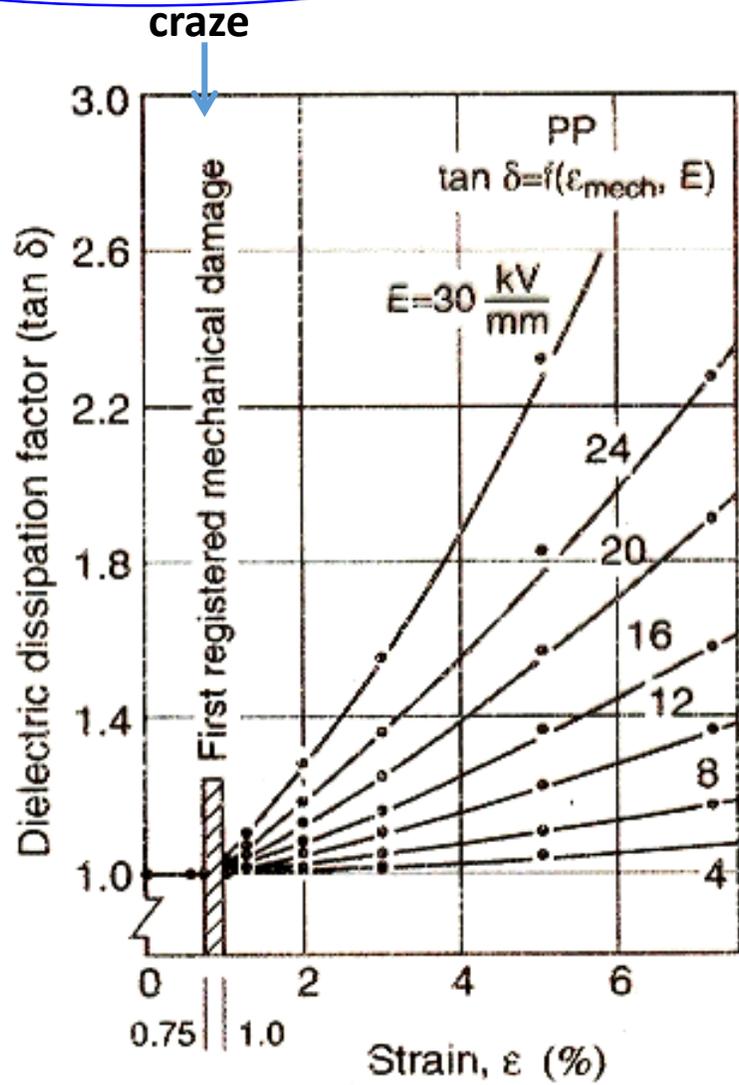
$tg\delta = f(T)$



$tg\delta = f(v)$



$\tan \delta = f(\text{deformazione meccanica})$



$E = V/d$

$V = 4\text{kV}$ costante

- $d=0,16\text{mm}$
- $d=0,2\text{mm}$
- $d=0,25\text{mm}$
- $d=0,33\text{mm}$
- $d=0,5\text{mm}$
- $d=1\text{mm}$

si ha >variazione $\tan \delta$ con $\epsilon\%$ se gli spessori (d) sono minori!!!

A parità di $\epsilon\%$, si ha $\tan \delta$ \uparrow con \downarrow spessori (d) ($E \uparrow$)

Fogli di PP di diverso spessore



APPLICAZIONI

Isolanti per fili ad HF (antenne)

Le perdite dielettriche attraverso l'isolante devono essere le PIU' BASSE possibili essendo

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{d}{A} = \omega \epsilon_0 \epsilon_r'' = \omega \epsilon_0 \epsilon_r' \operatorname{tg} \delta$$

conducibilità elettrica

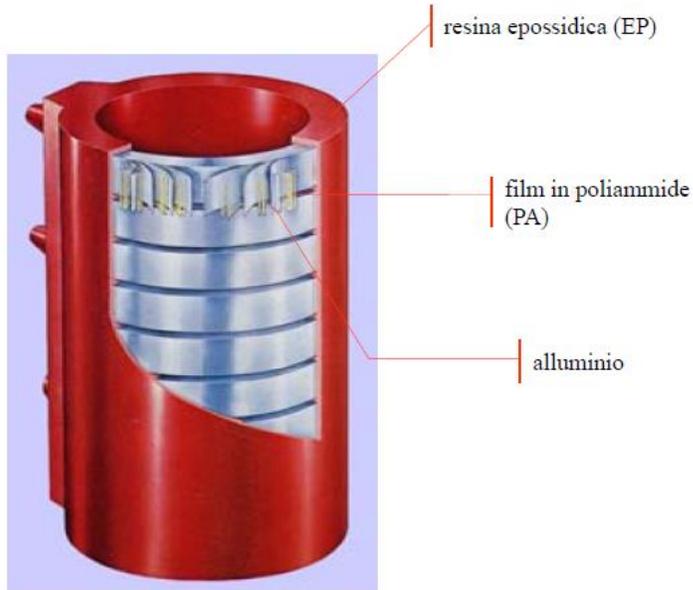
resistenza elettrica

dev'essere $\epsilon_r' \operatorname{tg} \delta < 10^{-3}$ → PE, PS

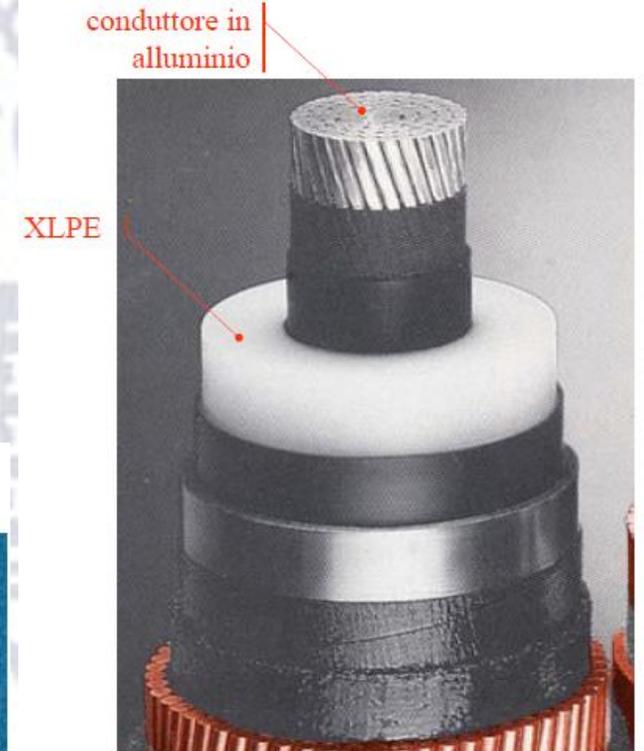
Generazione calore con HF (es. sigillatura termica di polimeri polari con HF)

dev'essere $\epsilon_r' \operatorname{tg} \delta > 10^{-2}$ → PA66, PF

Avvolgimenti di trasformatori isolati in resina epossidica – EP



Cavi isolati in polietilene



**Cavo sottomarino per 400 kV
isolato in XLPE**

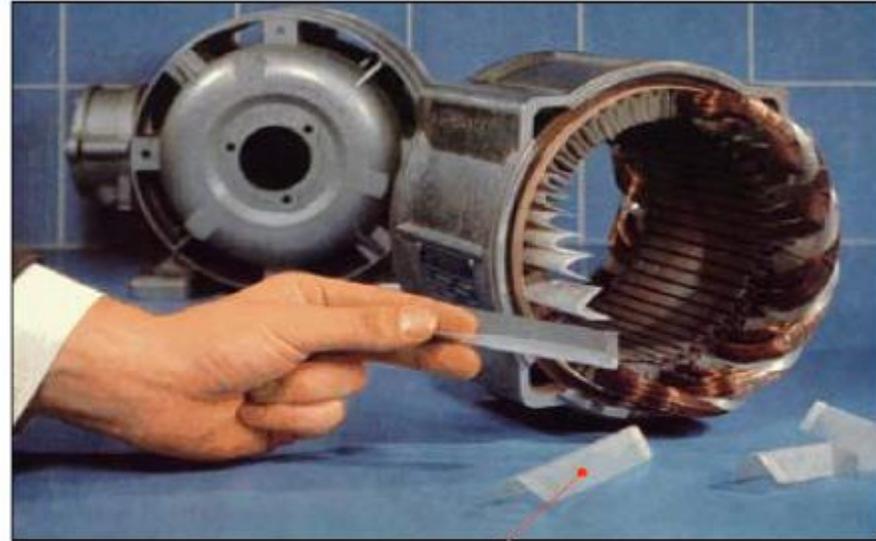
conduttore in alluminio

PE



**Cavo isolato in PE per
245 kV**

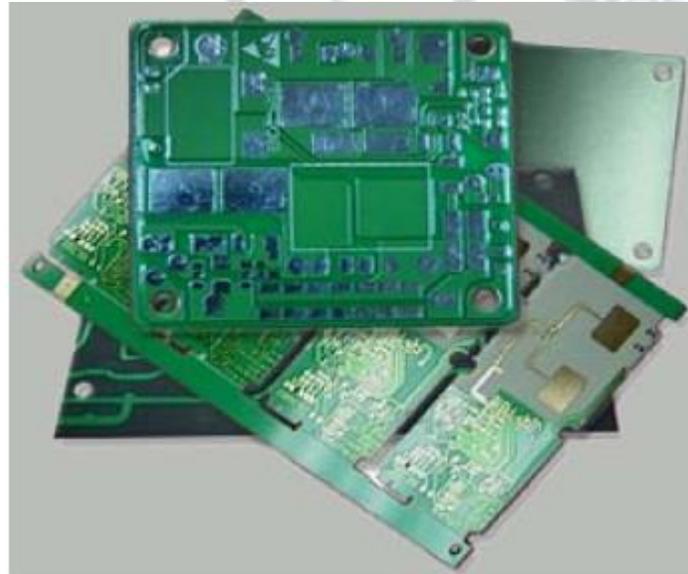
Avvolgimenti isolati in poliammidi - PA



film di carta
poliammidica

Politetrafluoroetilene - PTFE

Supporti per circuiti stampati



termoplastici

Polimero	Resistività elettrica di volume $\Omega \cdot m$	Costante dielettrica 60 Hz	Costante dielettrica 10^6 Hz	Fattore di dissipazione 10^3 60 Hz	Fattore di dissipazione 10^3 10^6 Hz	Rigidità elettrica kV/mm
Poliammide 6 (PA 6)	$6 \cdot 10^{11}$	6,0	4,0	30,0	70,0	16,3
Poliammide 6 6 (PA 6 6)	$1,5 \cdot 10^{13}$	4,1	3,4	14,0	40,0	16,5
Policarbonato (PC)	$4 \cdot 10^{13}$	3,0	3,0	0,5	0,9	100,0
Polietilene b.d. (PEB)	10^{13}	2,3	2,4	0,2 \ 0,5	< 0,5	18,0
Polietilene a.d. (PEA)	10^{13}	2,3	2,4	0,2 \ 0,5	< 0,5	40,0
Polietilentereftalato (PET)	10^{17}	3,2	3,0	2,0	2,0	-
Polimetilmetacrilato (PMMA)	10^{12}	3,5 \ 5,4	2,0 \ 3,2	40 \ 60	40 \ 60	-
Polipropilene (PP)	$1,2 \cdot 10^{14}$	2,2	2,1	< 0,5	< 0,5	30 \ 35
Polistirolo (PS)	$10^{15} \ \ 10^{17}$	2,5 \ 2,6	2,4 \ 2,6	0,1 \ 0,5	0,1 \ 0,5	20 \ 28

Elastomero	Resistività elettrica di volume $\Omega \cdot m$	Costante dielettrica 1000 Hz
Copolimero butadiene-acrilonitrile	10^8	10,0
Copolimero butadiene-stirolo	10^{13}	2,9
Copolimero isobutilene-butadiene	10^{15}	2,4
Policloroprene	10^9	9,0
Gomma siliconica	10^{12}	3,1
Poliisoprene <i>cis</i>	10^{15}	2,7
Poliisoprene <i>trans</i>	10^{14}	3,0

termoindurenti

Polimero (o resina) e carica	Resistività elettrica di volume $\Omega \cdot m$	Costante dielettrica 60 Hz	Costante dielettrica 10^6 Hz	Fattore di dissipazione 10^3 60 Hz	Fattore di dissipazione 10^3 10^6 Hz	Rigidità elettrica kV/mm
Fenolica da stampaggio (PF) (carica: cellulosa)	$10^7 \ \ 10^8$	5,0 \ 9,0	4,0 \ 7,0	40 \ 300	30 \ 70	8
Fenolica da stampaggio (PF) (carica: fibre di vetro)	10^{10}	6,0	5,0	90,00	30,00	15
Fenolica (PF) (non caricata)	$1 \ \ 7 \cdot 10^{10}$	6,5 \ 7,5	4,0 \ 5,6	100 \ 150	40 \ 50	-
Melamina-formaldeide (MF) (carica: cellulosa)	$10^{10} \ \ 10^{12}$	8,9 \ 9,4	5,6 \ 5,8	52 \ 83	34 \ 45	-
Poliestere ins.stirolo (UP) (carica: fibre di vetro)	$10^9 \ \ 10^{10}$	3,4 \ 6,0	3,4 \ 5,6	10 \ 40	10 \ 30	-
Urea-formaldeide (UR) (carica: cellulosa)	$10^{10} \ \ 10^{11}$	7,7 \ 7,9	6,4 \ 6,9	36 \ 43	28 \ 32	-
Eposidica (EP) (non caricata)	$10^{10} \ \ 10^{14}$	3,5 \ 5,0	3,4 \ 4,4	1 \ 15	15 \ 35	-

Conduzione elettrica

Dalla legge di Ohm:	$R = V/I$	
R: resistenza	$R = \rho(d/A)$	ρ : resistenza specifica
G: conduttanza	$G = 1/R$	
Conducibilità:	$\sigma = 1/\rho$	

La tensione V è raramente stabile, varia ciclicamente tra 10^{-1} e 10^{11} Hz

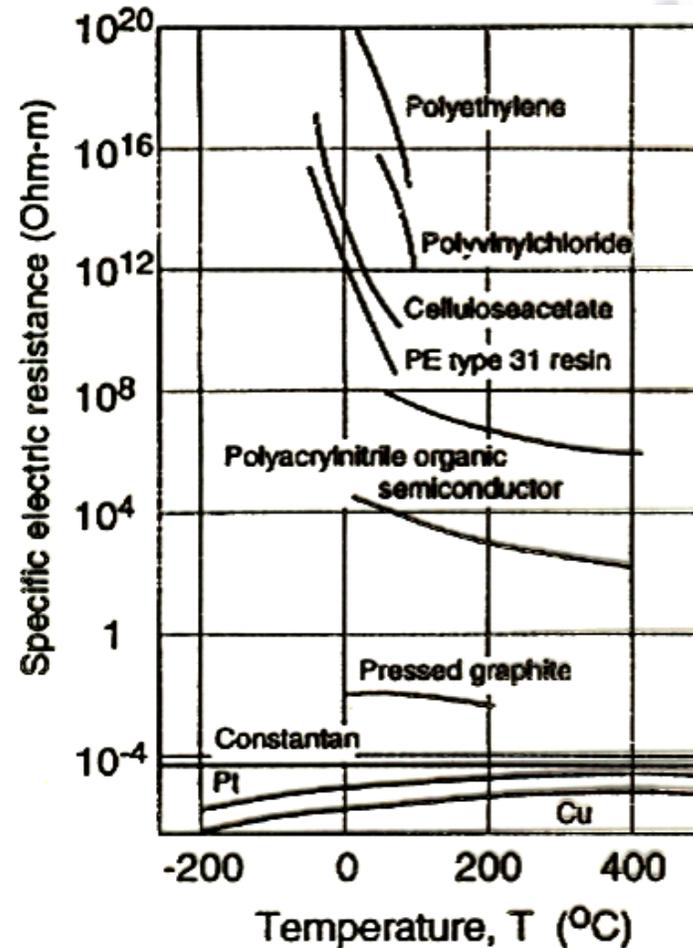
Le equazioni di cui sopra sono raramente utilizzate nel caso di polimeri

→ si parla di *conducibilità volumetrica*, **misurata 1min dopo l'applicazione** d.c. (DIN 53482)

Indicare il tempo è fondamentale visto che il fenomeno della polarizzazione causa una diminuzione di R : per alcuni polimeri ancora NON SI CONOSCE il valore finale di R

La superficie dei polimeri può avere resistività diversa da quella di bulk causa contaminazioni (polvere – umidità) \Rightarrow si parla anche di *conducibilità superficiale*

ρ dipende da T



conduttori ionici?

la resistività diminuisce con T

(la conducibilità cresce con T)

Per metalli la resistività cresce con T

conduttori elettronici

- I polimeri, a causa del tipo di legame (omeopolare, gli elettroni sono tutti appaiati) non hanno elettroni liberi: *non sono conduttori elettronici*
 - a causa della loro struttura non ci si aspetta nemmeno siano conduttori ionici, **MA** la bassissima conducibilità a T_{amb} e il suo rapido aumento con l'aumentare di T indica il contrario: gli ioni si muovono!
- ▶ costituenti a basso M agiscono come portatori di carica
è un *processo diffusivo*: gli ioni saltano da un buco di potenziale all'altro attivati da T ; una densità minore accelera questo processo diffusivo.
- A seguito dell'assorbimento di H_2O la conducibilità ionica cresce.

NOTA: ci possono essere fenomeni di polarizzazione indotta da T (aumento mobilità e.: cambio conformazione e.: spostamento di doppi legami....) con un bilancio globale di spostamento di carica LUNGO la catena

Polimeri conduttori

Si distinguono due tipologie di polimeri conduttori:

Estrinsecamente conduttori ECP

Intrinsecamente conduttori ICP

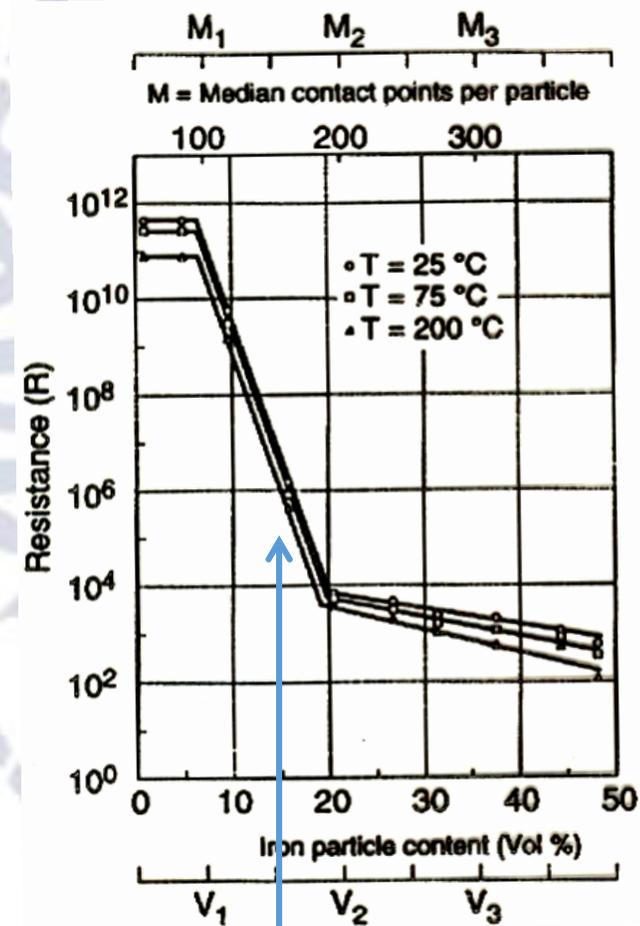
Estrinsecamente conduttori ECP

L'aggiunta di particelle conduttive (metalli: Cu, Ag, Au; grafite) fa diminuire la R

→ *limite di percolazione* (circa il 15% vol)

Resistenza di polimeri caricati con polvere metallica (Fe)

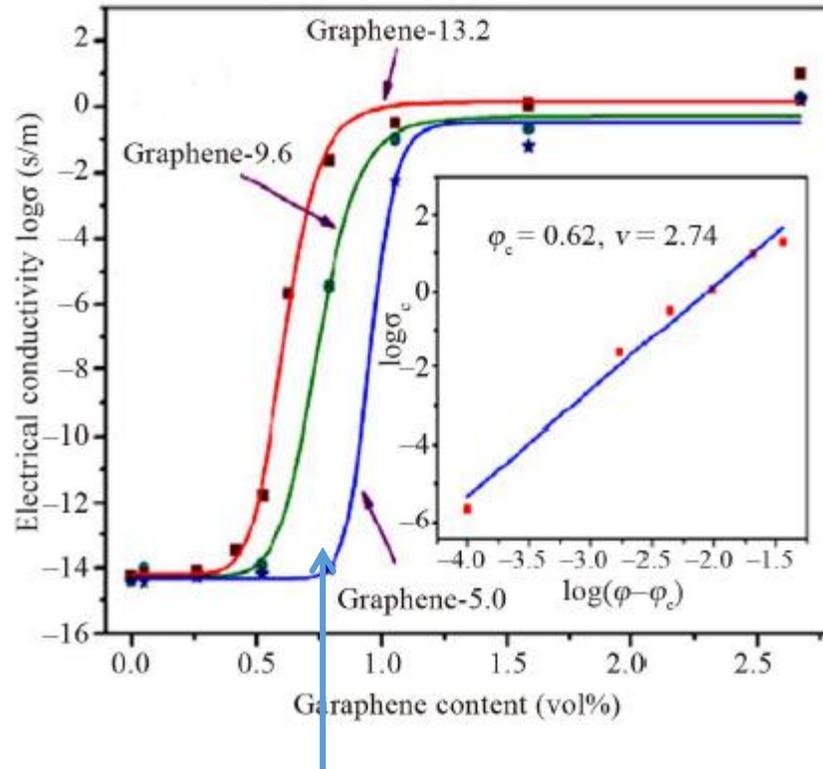
NOTA: con cariche nano basta molto meno <1%vol!



limite percolazione ~ 15% vol

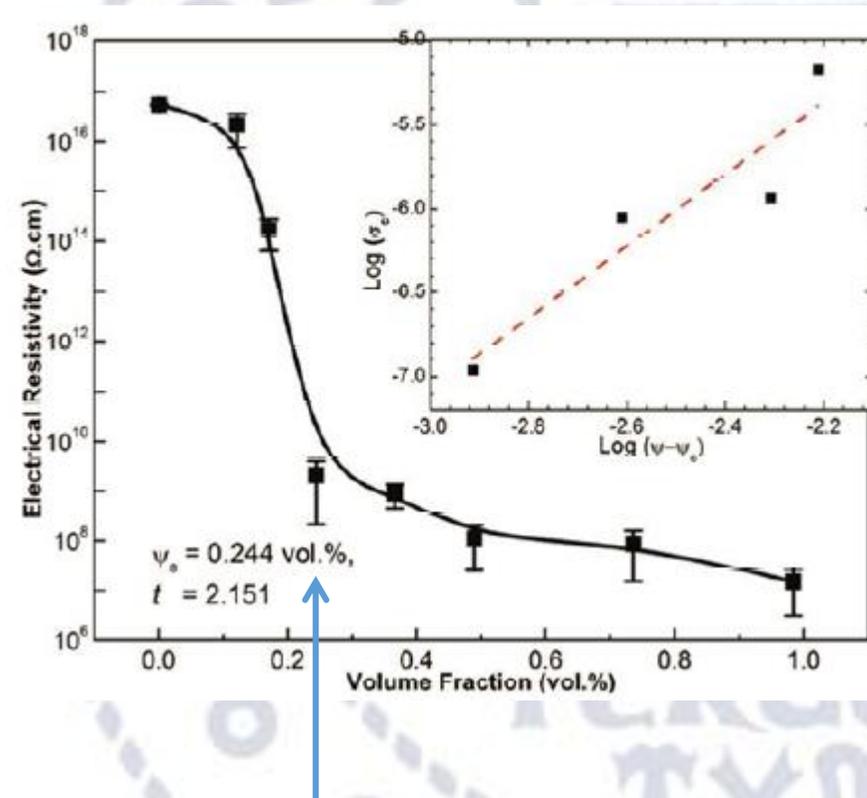
NOTA: con cariche nano basta molto meno <1%vol!

Conducibilità di PMMA caricato con grafene



limite percolazione ~ 0.2 - 1% vol

Resistenza di epossidica caricata con grafene



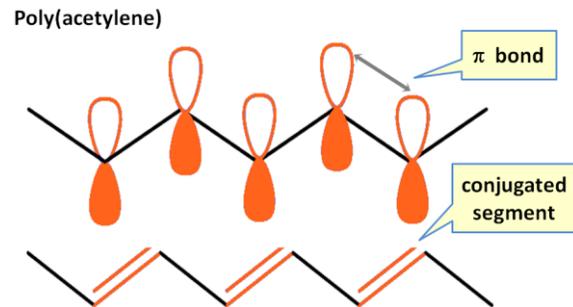
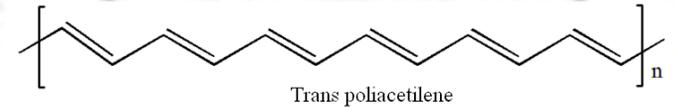
limite percolazione ~ 0.2% vol

Dilini Galpaya et al. «Recent Advances in Fabrication and Characterization of Graphene-Polymer Nanocomposites», Graphene, 2012, 1, 30-49

Intrinsecamente conduttori ICP

I polimeri conduttori sono stati scoperti agli inizi degli anni settanta (esattamente nel 1971, da Shirakawa).

Il capostipite di questi materiali è il trans-poliacetilene e la sua capacità conduttiva deriva dalla struttura altamente coniugata della sua catena principale, composta da un alternarsi di legami semplici e doppi.



Molecole insature che hanno doppi legami adiacenti (capaci di sovrapporsi ulteriormente) sono dette coniugate e i doppi legami si dicono coniugati

Il poliacetilene nella sua forma normale però non conduce (è un isolante, con alcune caratteristiche di semiconduttore): perché sia possibile la conduzione occorre "*drogarlo*", cioè aggiungere al polimero delle sostanze che creino le premesse per il trasporto di carica lungo la catena principale.

Intrinsecamente conduttori ICP

Costituiti da molecole con legami coniugati

I droganti possono essere elettron-accettori (droganti positivi) o elettron-donatori (droganti negativi) e in pratica creano nella macromolecola coniugata una carenza o un eccesso di cariche negative, che vengono trasportate lungo la catena con un meccanismo *polaronico* (polarone = radical-catione)

Il drogaggio di un semiconduttore organico è a tutti gli effetti un processo redox che non comporta l'introduzione nel reticolo cristallino di atomi di natura diversa, quindi è reversibile!

Si dividono per tipologia di polimero

Intrinsecamente conduttori ICP

Polimeri neutri

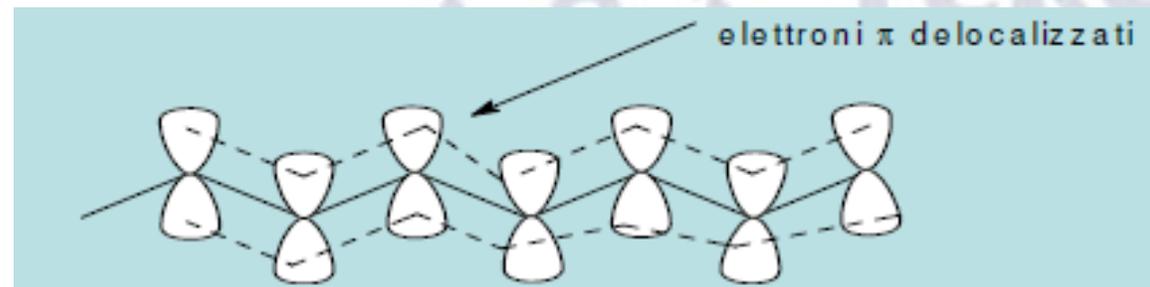
- Poliacetilene
- Poli-p-fenilene
- Poli-p-fenilene vinilene
- Poli-p-fenilen solfuro

Devono essere drogati per via chimica successivamente alla loro preparazione

Polimeri per polimerizzazione elettrochimica

- Polipirrolo (*e simili*)
- Politiofene (*e simili*)
- Polianilina (*e simili*)
- Poliazulene

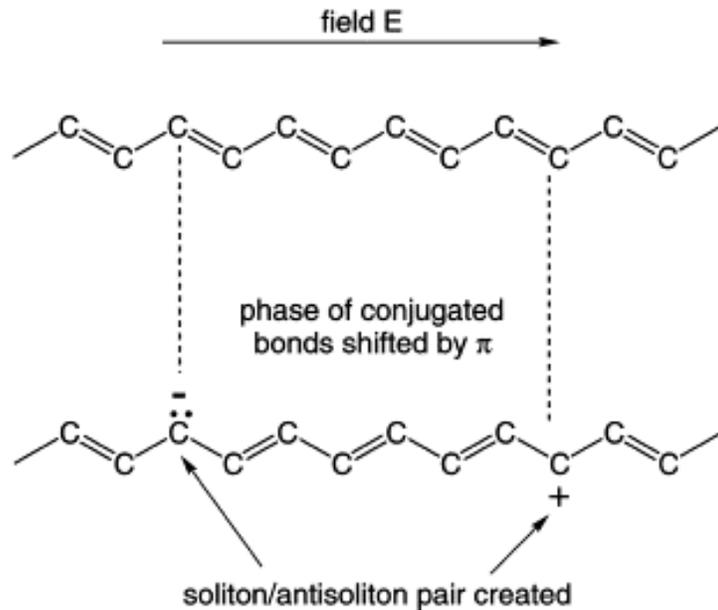
Polimerizzazione e simultaneo drogaggio



Intrinsecamente conduttori ICP

Possono essere drogati → il drogaggio crea elettroni spaiati

L'elettrone spaiato salta da un atomo all'altro



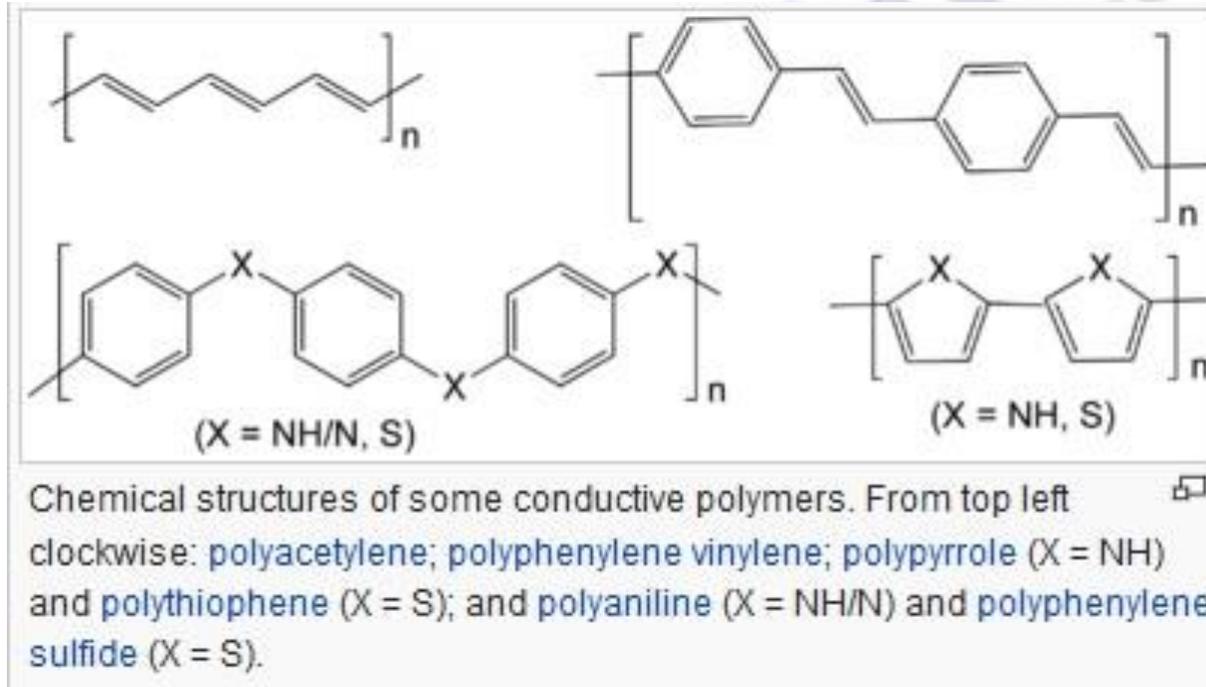
Se si aumenta il doping si aumentano i controioni e le cariche \Rightarrow e quindi si aumenta la conducibilità

Il drogaggio può essere p o n , di tipo redox o acido/base

Il dopante può essere sale inorganico o molecola organica

es: I_2 , Br_2 , Na , AsF_5 , $FeCl_4^-$, PF_6^-

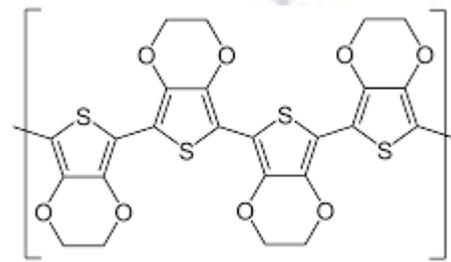
Intrinsecamente conduttori ICP



Polianilina: PANI

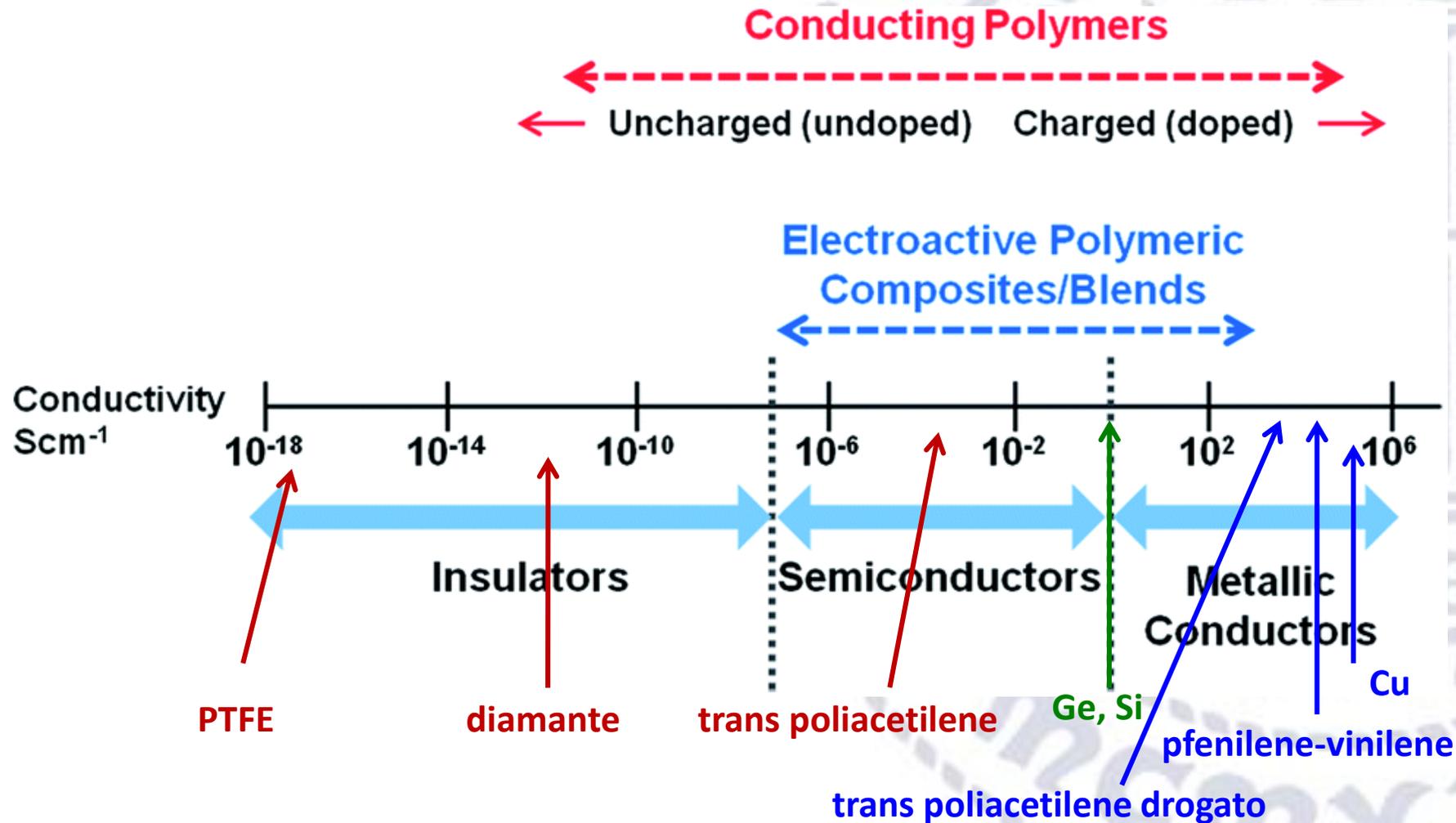


Poli etilene diossi tiofene: PEDOT

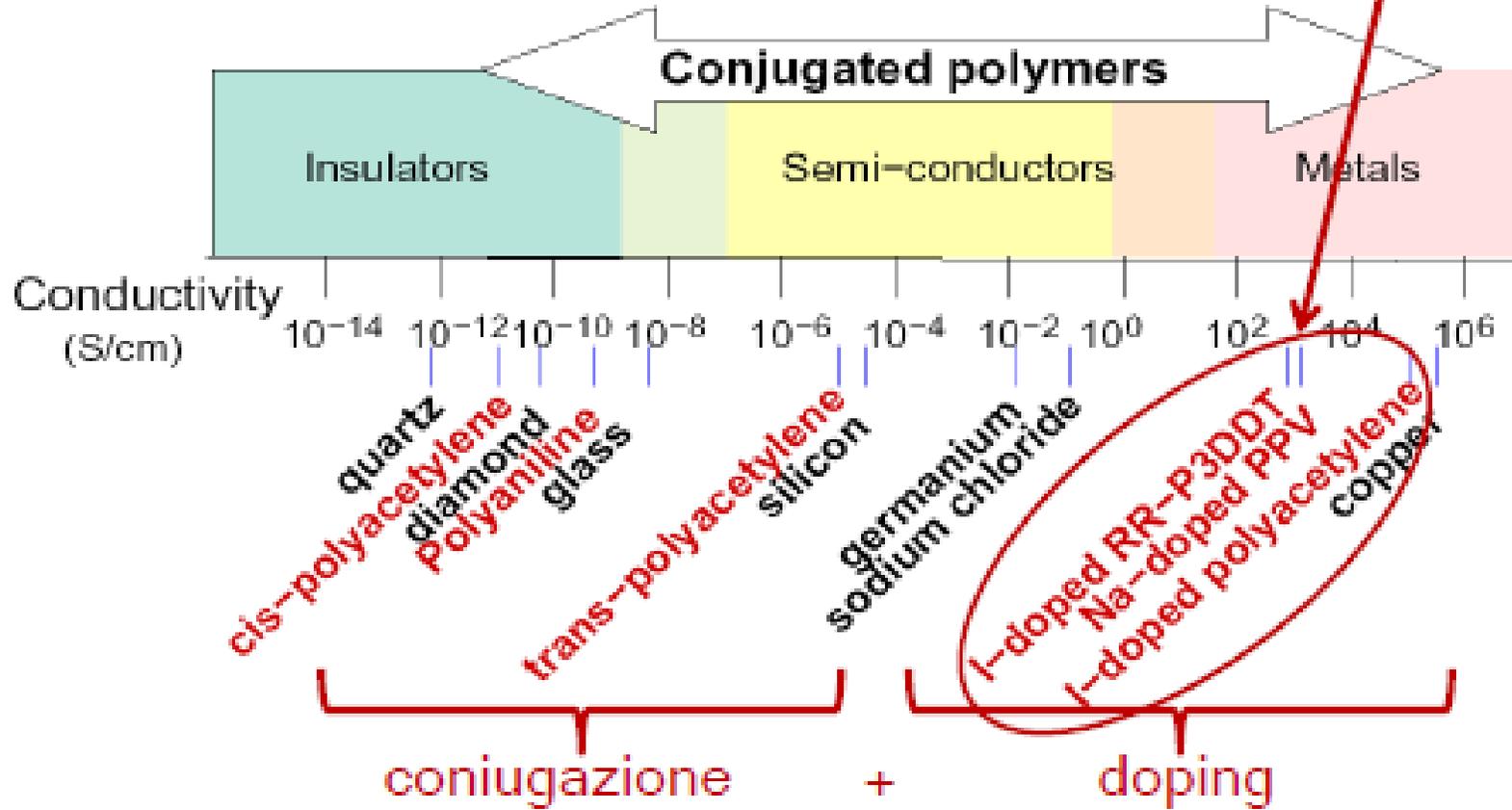


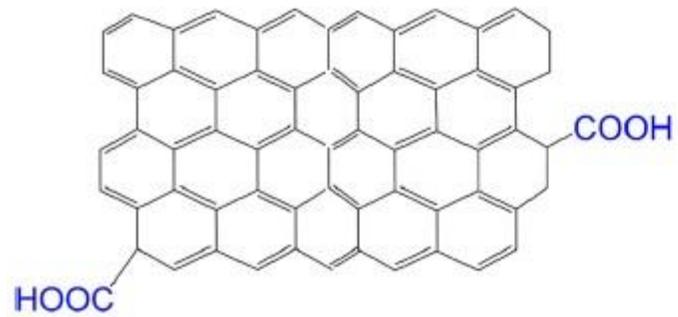
Intrinsecamente conduttori ICP

Possono avere conduttività metallica o essere semiconduttori

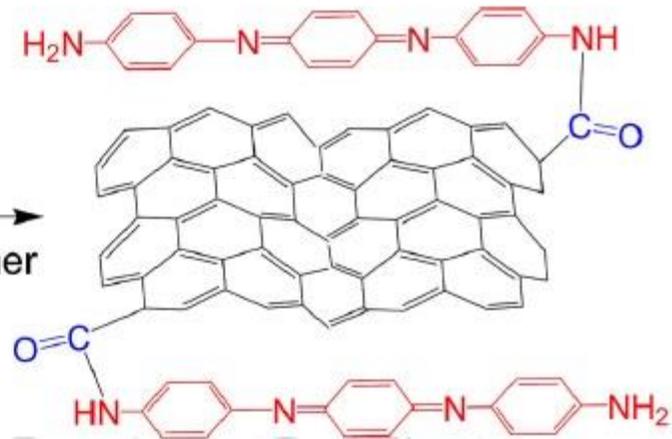


SYNTHETIC METALS

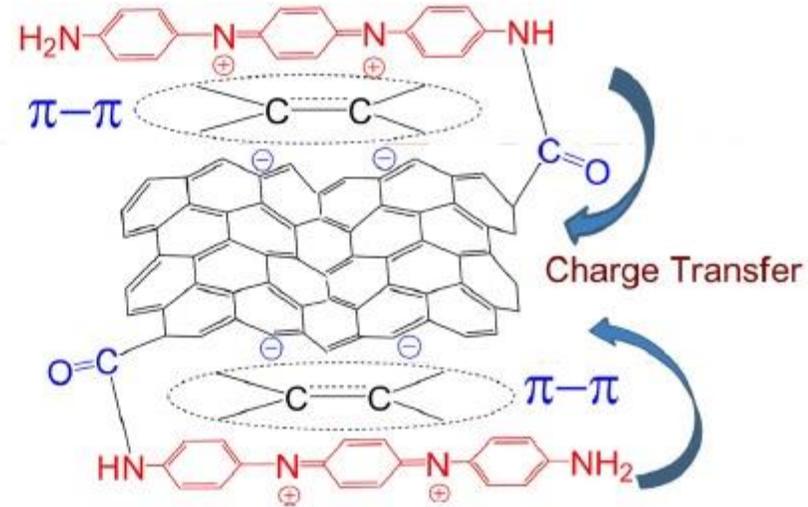




(1) SOCl_2
(2) Tetramer

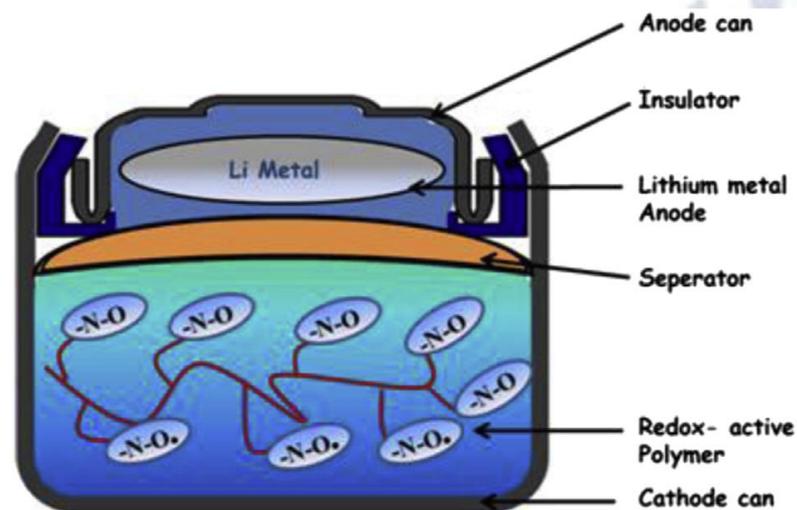
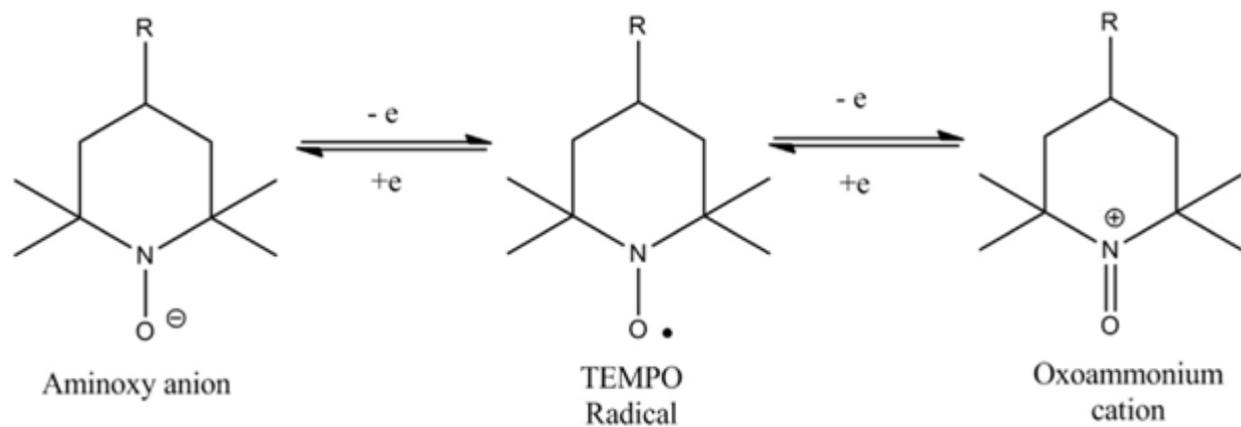


Conduktività:
Grafene: 5,8 S/cm
AOAG: 41,7 S/cm



AOAG (Aniline Oligomer Attached Graphene) schema di preparazione e trasferimento di carica tra il grafene e il tetramero anilina per interazioni π - π .

TEMPO (TEtra Metil Piperidin Ossido) - coppie radicaliche redox

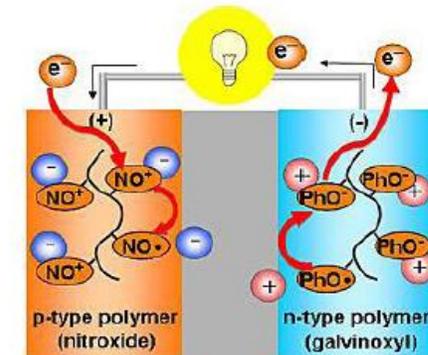
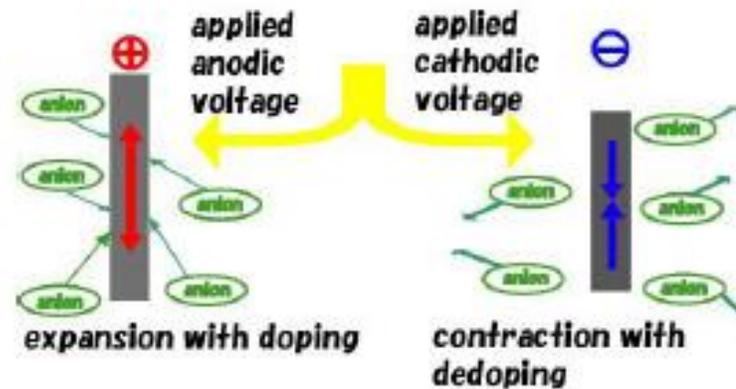
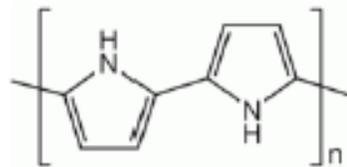


Derivato Poliaccetilenico con pendenti TEMPO per batterie ricaricabili. Capacità maggiore di batterie al Litio.

Applicazioni

La prima applicazione di massa dei polimeri conduttori è nella preparazione di batterie ricaricabili (anche per i telefonini):

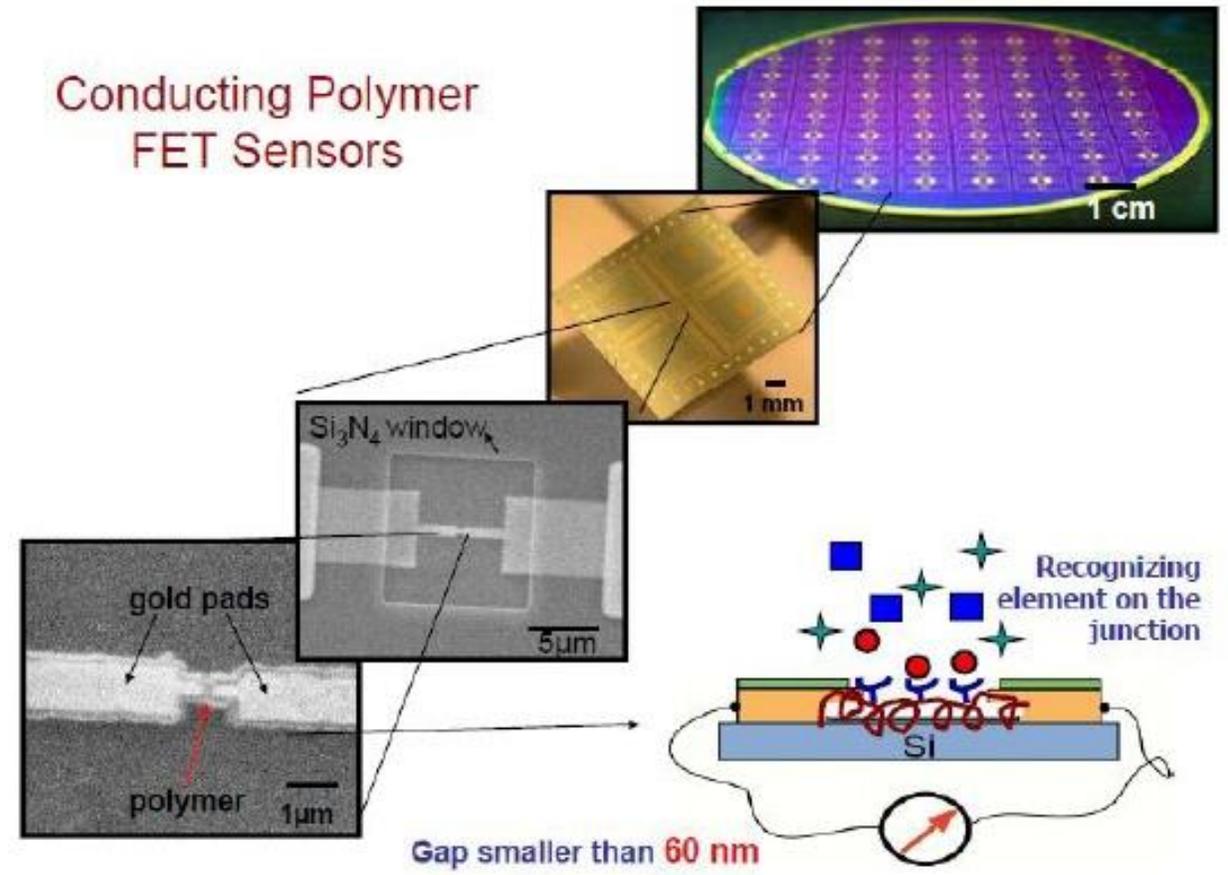
polipirrolo, *polianiline* sono usati come elettrodi, ottima conducibilità + facilità di formatura + resistenza meccanica + elevata ciclabilità (= risposta uniforme nei cicli di carica/scarica): queste pile sono già state realizzate da Seiko e Basf.



Batterie ricaricabili

I polimeri conduttori possono avere resistenza inferiore a quella dei metalli, quindi scaldare meno, e soprattutto sono più facilmente sagomabili e filmabili, → ulteriore miniaturizzazione dei dispositivi elettronici

Accoppiati a semiconduttori tradizionali (inorganici) o polimerici
→ celle fotovoltaiche, dispositivi elettronici (LEDs, diodi, transistor, ecc.) o optoelettronici



→ celle fotovoltaiche

→ Stampabili a getto di inchiostro

→ Abbigliamento fotovoltaico



Schermatura elettromagnetica



Laser a polimeri



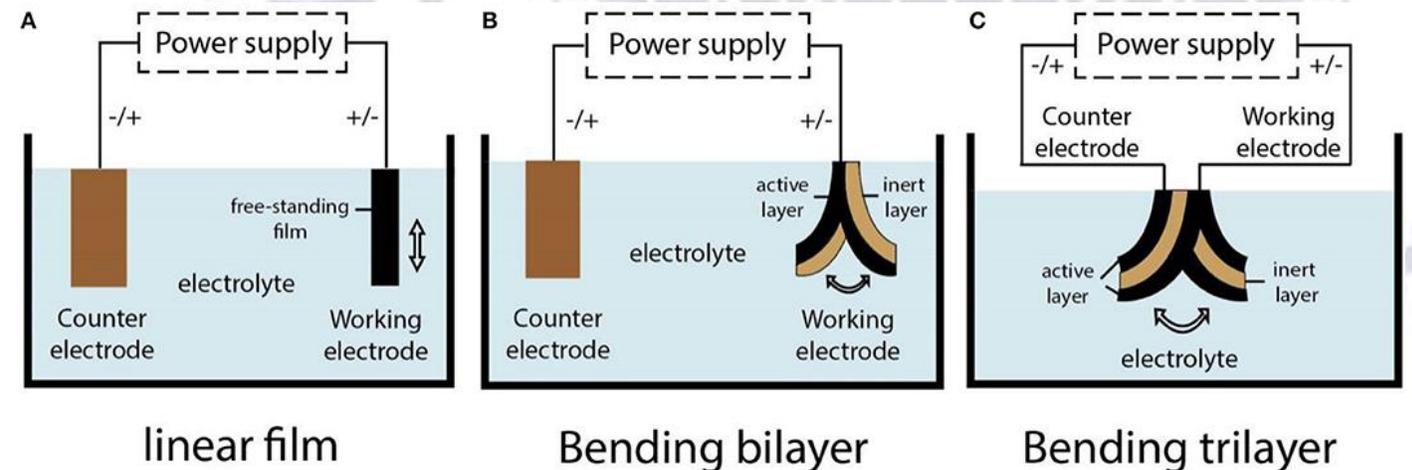
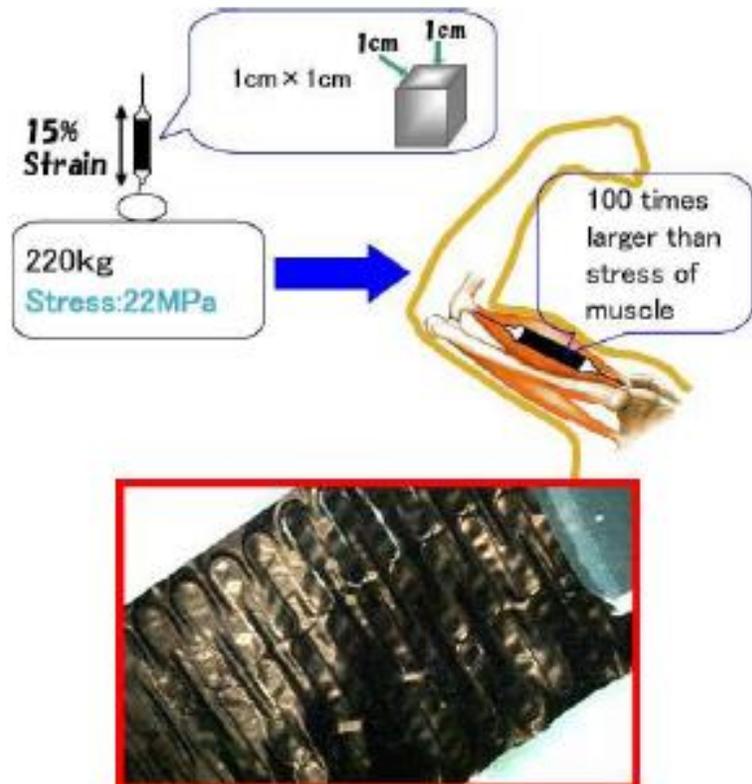
Display



“Smart” windows

In fase di studio innumerevoli applicazioni biotecnologiche e industriali (biosensori, catalizzatori, tessuti conduttori, sensori di gas, ecc.), così come applicazioni biomediche (ricrescere i nervi danneggiati mediante applicazioni di polimeri conduttori in cui si fa passare una debole corrente...)

→ muscoli artificiali



Front. Robot. AI, 19 November 2019 | <https://doi.org/10.3389/frobt.2019.00114>

Rottura del dielettrico – breakdown

Esiste una tensione (V di rottura) che porta alla scarica nel dielettrico

!! danneggiamento, rottura di componenti elettrici – pericolo incendi!!

→ si deve conoscere il carico critico del materiale isolante

La resistenza elettrica alla scarica o resistenza (*forza*) dielettrica dipende da

- ▶ t
- ▶ T
- ▶ condizione del materiale (struttura e processing)
- ▶ velocità di applicazione del carico
- ▶ frequenza
- ▶ forma delle piastre
- ▶ spessore del dielettrico

Per tempi di utilizzo molto lunghi si è *sicuri* se il carico applicato è al massimo il 10% di quello critico

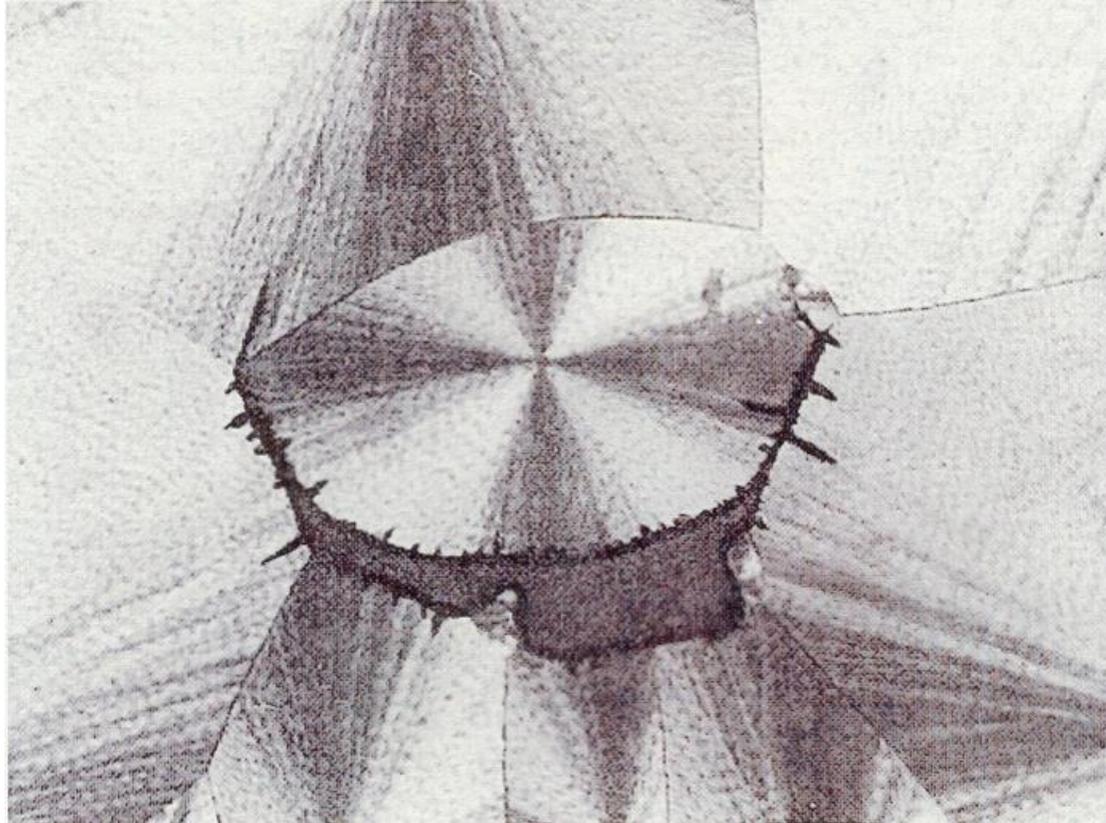
!!!! Particolare attenzione se esiste anche un **carico meccanico !!!!**
la formazione di cricche diminuisce drammaticamente la resistenza dielettrica (decresce proporzionalmente all'aumento di σ o ε ; mentre $\text{tg}\delta$ cresce con σ o ε)

stress o deformazione

gli amorfi hanno resistenza dielettrica maggiore dei semicristallini

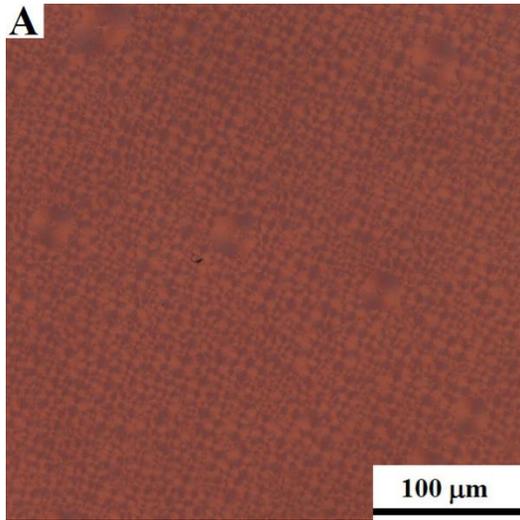
Stabilizzanti di voltaggio:

- ✓ idrocarburi aromatici che diffondono nelle imperfezioni riempiendo lo spazio
- ✓ materiali isolanti (principalmente LDPE)

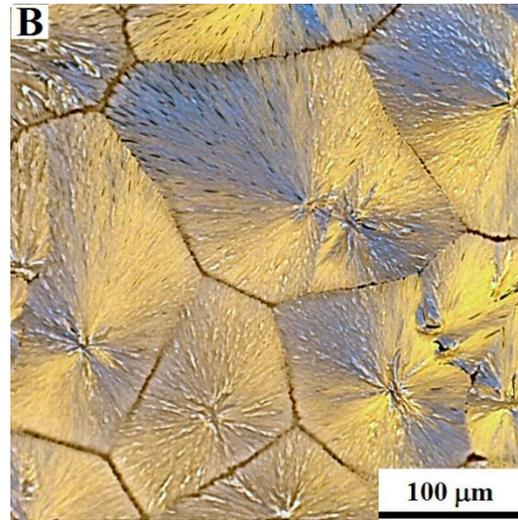


Canale di rottura al
bordo di sferulite di PP

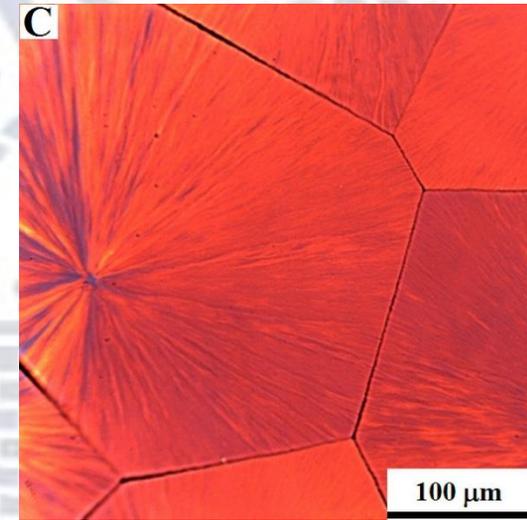
I bordi delle sferuliti sono le zone di debolezza dei semicristallini



iPP temprato
 $E_b = 183 \pm 7,8 \text{ kV/mm}$



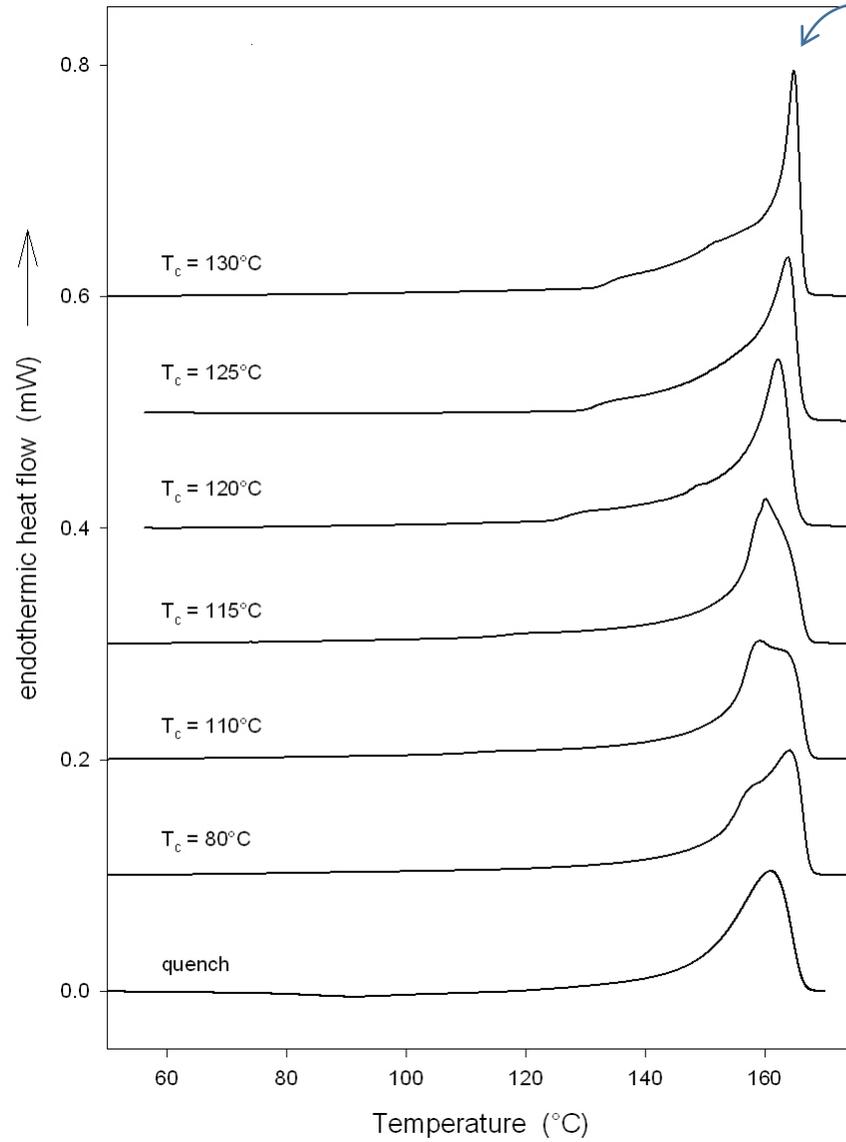
iPP cristallizzato a 115°C
 $E_b = 111 \pm 14 \text{ kV/mm}$



iPP cristallizzato a 125°C
 $E_b = 74 \pm 16 \text{ kV/mm}$

All'aumentare della cristallinità diminuisce E_b

DSC



fusione

iPP cristallizzato a $125^\circ\text{C} \rightarrow X_c=54,1\%$

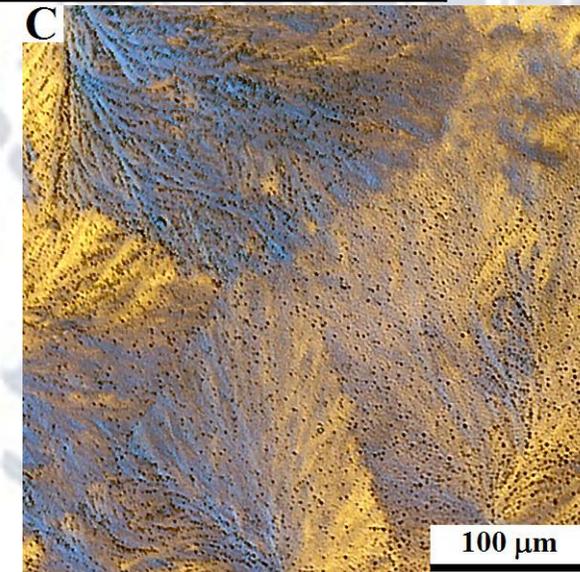
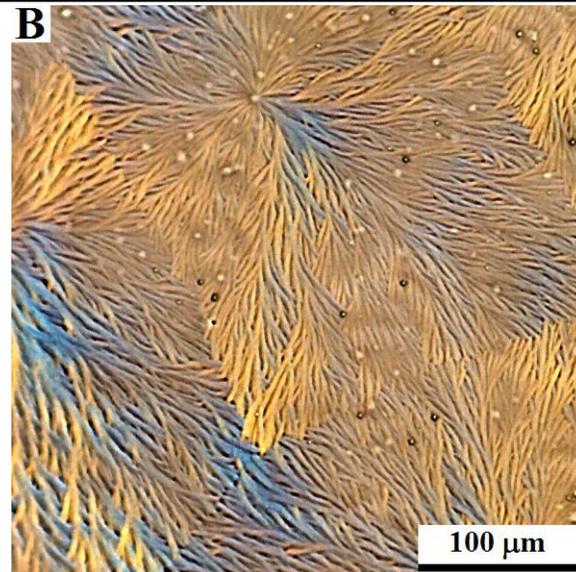
iPP cristallizzato a $115^\circ\text{C} \rightarrow X_c=52,2\%$

iPP temprato $\rightarrow X_c=42,8\%$

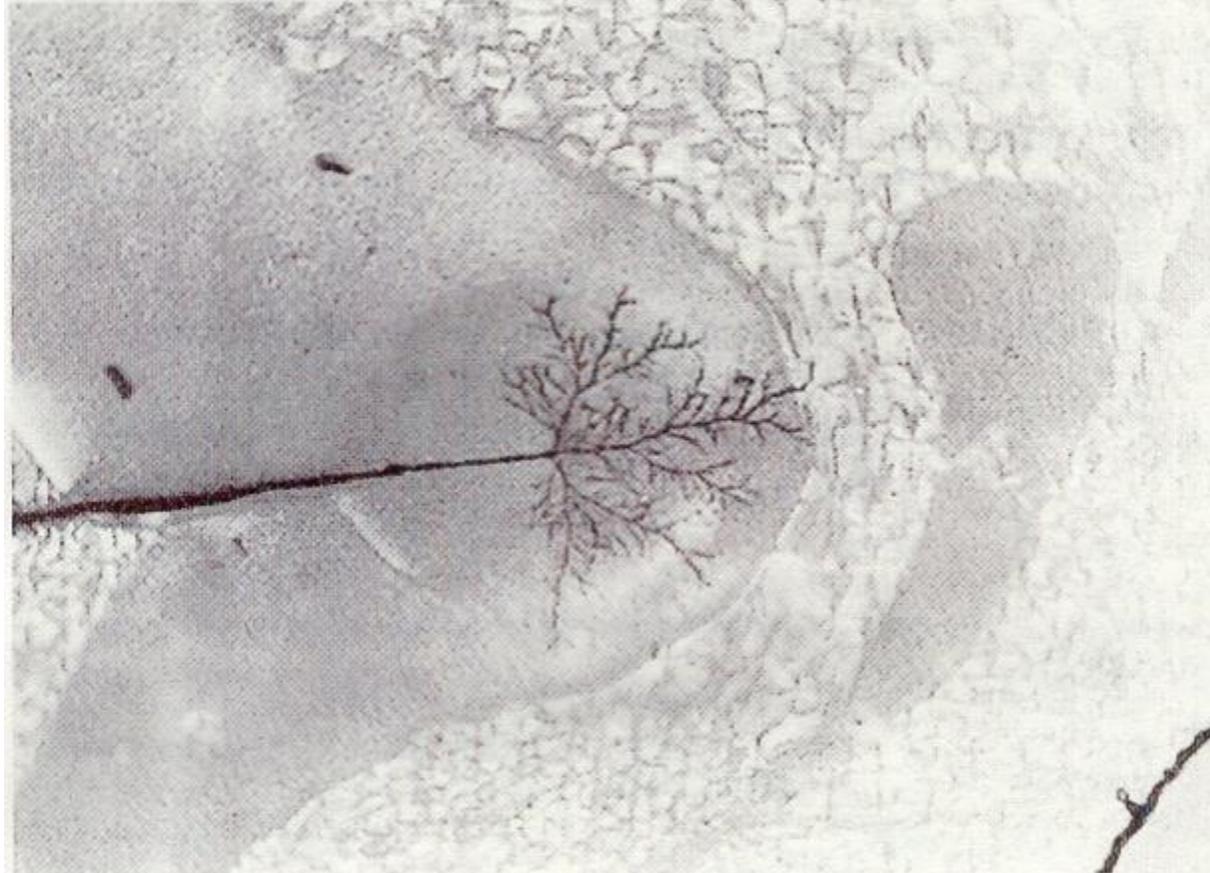
Per aumentare la resistenza dielettrica:

→ copolimero iPP-PE

	Breakdown voltage [kV / mm]		
	<i>quench</i>	$T_c = 115 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_c = 125 \text{ }^\circ\text{C}$
iPP	183 ± 7.8	111 ± 14	74 ± 16
Co iPP+2.2%PE	182 ± 5.8	186 ± 11	144 ± 14
Co iPP + 3.4% PE	181 ± 8.3	178 ± 5.5	166 ± 5.0
Co iPP + 4.9%PE	179 ± 11	185 ± 9.8	147 ± 11
Co iPP + 10%PE	177 ± 11	179 ± 8.7	160 ± 16



Canale di rottura ad albero in PP



Polymer	Dielectric strength MV/m	Resistivity Ohm-m
ABS	25	10 ¹⁴
Acetal (homopolymer)	20	10 ¹³
Acetal (copolymer)	20	10 ¹³
Acrylic	11	10 ¹³
Cellulose acetate	11	10 ⁹
CAB	10	10 ⁹
Epoxy	16	10 ¹³
Modified PPO	22	10 ¹⁵
Nylon 66	8	10 ¹³
Nylon 66 + 30% GF	15	10 ¹²
PEEK	19	10 ¹⁴
PET	17	10 ¹³
PET + 36% GF	50	10 ¹⁴
Phenolic (mineral filled)	12	10 ⁹
Polycarbonate	23	10 ¹⁵
Polypropylene	28	10 ¹⁵
Polystyrene	20	10 ¹⁴
LDPE	27	10 ¹⁴
HDPE	22	10 ¹⁵
PTFE	<u>45</u>	<u>10¹⁶</u>
uPVC	14	10 ¹²
pPVC	30	10 ¹¹
SAN	25	10 ¹⁴



Carica elettrostatica

E' il risultato delle eccellenti proprietà isolanti.

Essendo cattivi conduttori lo spostamento di carica di corpi sollecitati (sfregamento) non può equilibrarsi:

ci sarà un surplus di elettroni su una superficie ed una mancanza sull'altra – si arriva a centinaia di Volts.



La scarica si ha solo per contatto con un corpo che ha carica opposta o un materiale conduttivo (metallo).

Se $\rho > 10^9 - 10^{10} \Omega\text{cm}$ ($\rho_{\text{aria}} = 10^9 \Omega\text{cm}$) si forma un arco con rischio di esplosioni / incendi.

La presenza di carica elettrostatica attira la polvere → contaminazione superficiale

⇒ per diminuire la ρ del polimero a valori $< 10^9 \Omega\text{cm}$

- aggiunta di filler conduttivi (grafite)
- aggiunta di filler igroscopici

⇒ per **diminuire** la ρ dell'aria

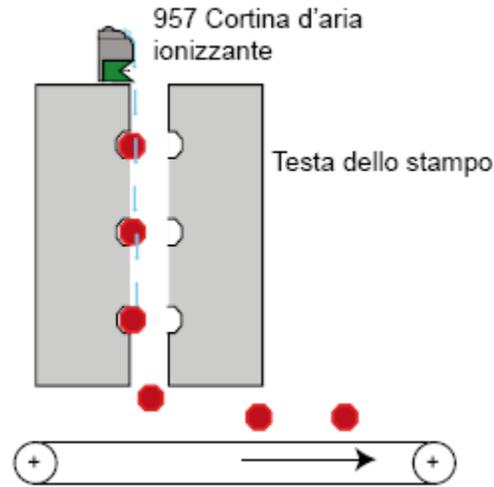
- ionizzazione
- radiazioni radioattive

I principali problemi causati da alti livelli di carica statica sono:

- ✓ Attrazione della polvere e contaminazione
- ✓ Problemi legati al controllo e alla qualità
- ✓ Shock elettrico dell'operatore

Processi dove la carica elettrostatica può essere un problema

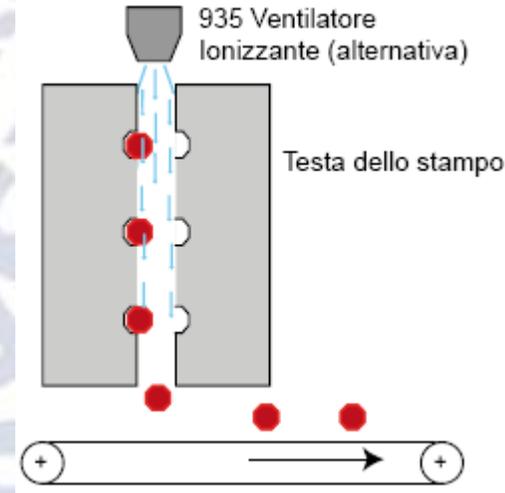
Stampaggio a iniezione



Problematica:

Oggetti piccoli e leggeri stampati a iniezione possono **aderire alla superficie dello stampo** a causa della carica elettrostatica. Ciò può provocare:

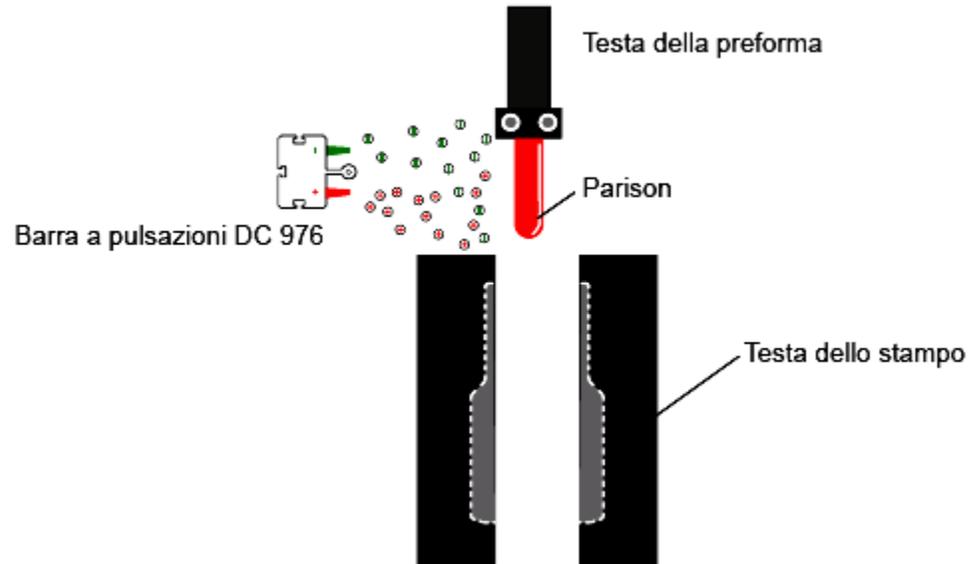
1. Danni allo stampo.
2. La frantumazione dei pezzi.
3. Il rallentamento della velocità di produzione.



Soluzione:

Una cortina **d'aria ionizzante** collocata sopra o a fianco della zona interessata serve a neutralizzare la carica elettrostatica e permette così di rimuovere i pezzi. E' possibile soffiare l'aria attraverso questa lama d'aria solo quando lo stampo è aperto. In alternativa è possibile installare un ventilatore ionizzante.

Soffiaggio di preforme



Problematica:

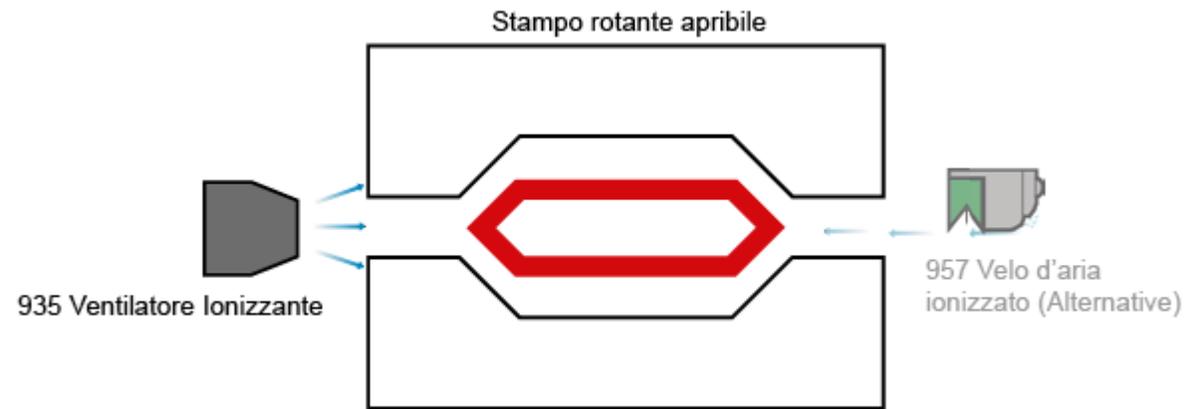
Quando le preforme di plastica fusa scivolano verso uno stampo aperto, alte cariche elettrostatiche possono causare problemi:

1. Le **preforme si respingono** le une con le altre.
2. Un' unica preforma può **aderire allo stampo**.

Soluzione:

L'utilizzo di un sistema a **pulsazioni DC** a lungo raggio è in grado di distribuire un ampio **flusso ionizzante**, senza dover ricorrere ad un sistema di diffusione d'aria. Questo sistema è ideale quando si lavora con un passo molto ridotto tra le preforme, che potrebbero essere raffreddate troppo presto oppure essere spinte nella direzione sbagliata anche dal flusso d'aria più leggero.

Stampaggio rotazionale



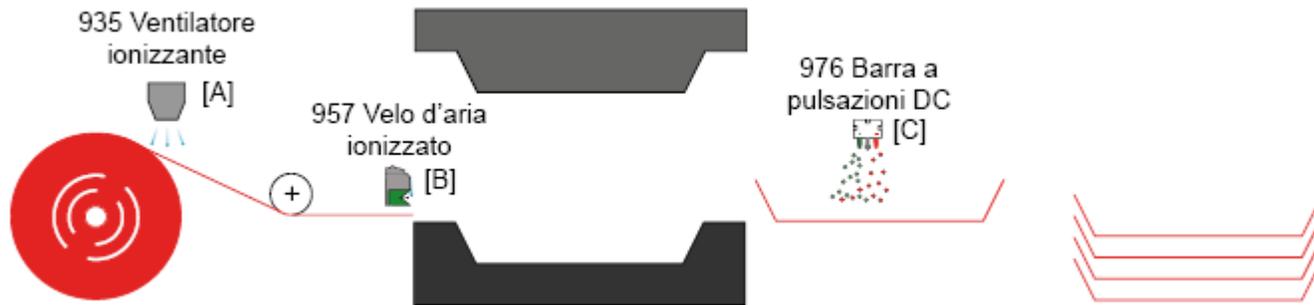
Problematica:

Stampi molto grandi per bidoni della spazzatura, accessori di plastica per tosaerba, giocattoli, bancali e contenitori di plastica possono **generare cariche elettrostatiche molto elevate**. Quando lo stampo viene allontanato dal pezzo, la carica elettrostatica può provocare un grave **shock elettrico** all'operatore e può attirare la polvere anche a lunga distanza.

Soluzione:

ventilatore ionizzante di grandezza sufficiente a neutralizzare la carica elettrostatica sul pezzo quando viene tolto dallo stampo. Una lama d'aria ionizzante o una pistola ionizzante rappresentano due soluzioni alternative.

Vuoto e termoformatura



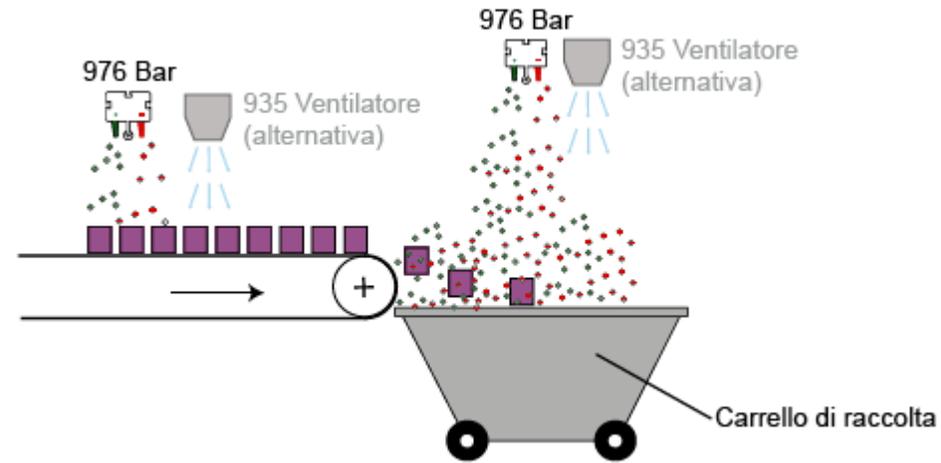
Problematica:

1. Durante lo srotolamento del materiale **la polvere può essere attirata** e successivamente attaccarsi allo stampo
2. quando i pezzi escono dallo stampo, la carica elettrostatica può ulteriormente **attirare la polvere** e causare problemi in fase di accatastamento.

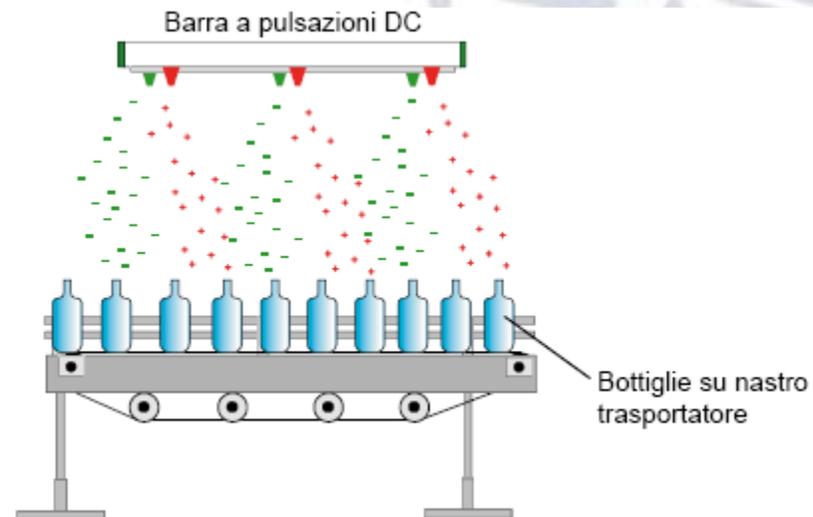
Soluzione:

Installazione di una **soffiante ionizzante** o di una **barra DC** a lungo raggio in posizione (A) per contrastare l'attrazione della polvere. Una lama d'aria ionizzante in posizione (B) per la pulizia della pellicola prima che venga inserita nella macchina. Una barra a DC e una soffiante ionizzante in posizione (C) per neutralizzare i pezzi, che potranno così essere accatastati senza problemi.

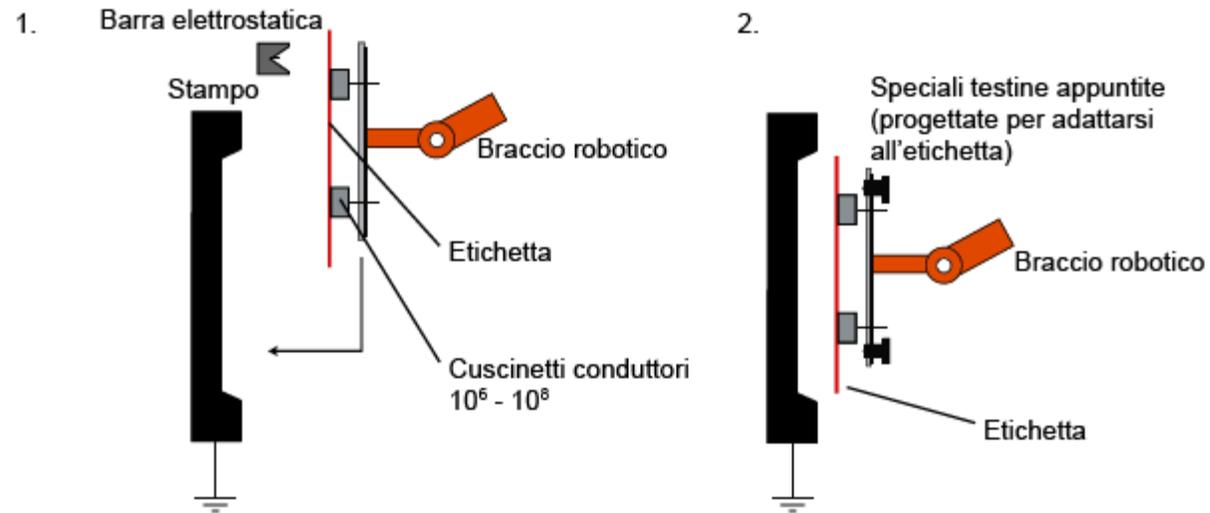
Ionizzazione del nastro trasportatore e del carrello di raccolta



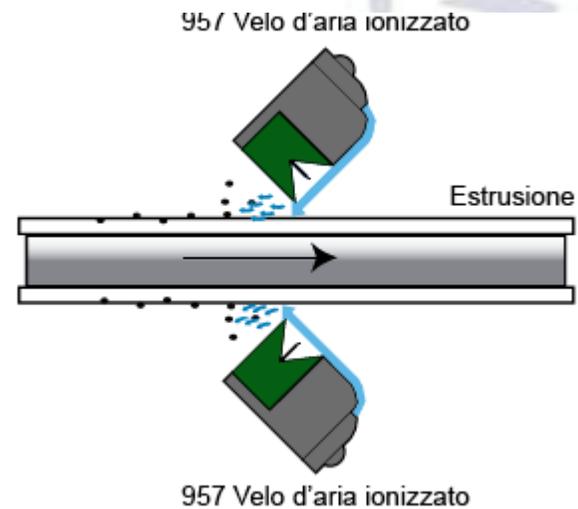
Trasporto di bottiglie e pezzi vari



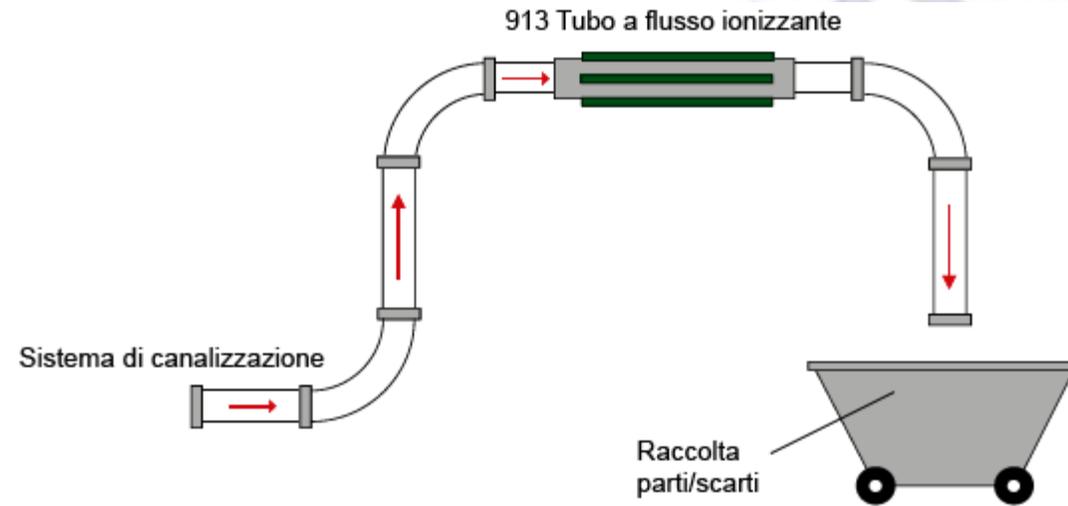
Etichettatura in stampo



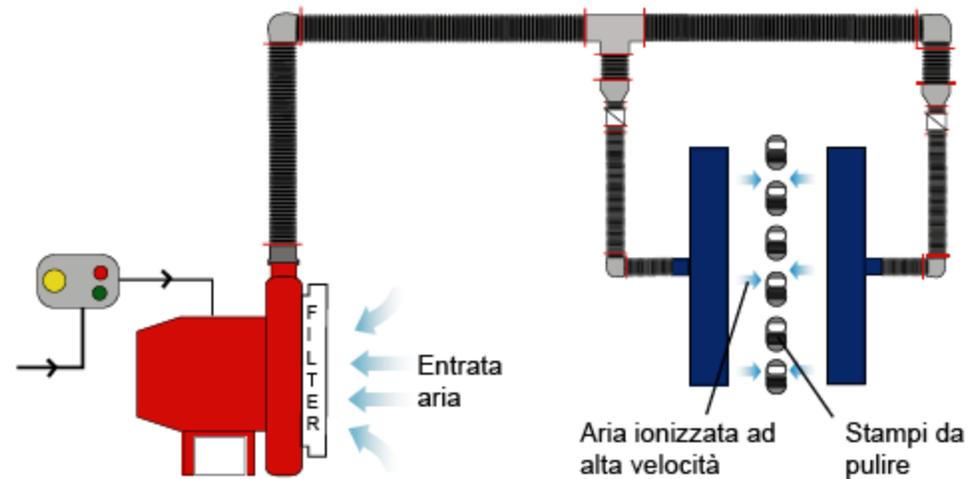
Eliminazione della polvere e degli agenti contaminanti



Riciclo dei rifiuti in plastica e trasporto dei materiali



Pulizia dei pezzi



Proprietà magnetiche

I polimeri puri sono materiali diamagnetici, H induce momenti magnetici

MA NON esistono momenti magnetici permanenti

La magnetizzabilità M di una sostanza in un campo magnetico di intensità H dipende dalla suscettività magnetica χ_m

$$M = \chi_m \cdot H$$

la suscettibilità magnetica χ_m , per i polimeri è molto piccola e negativa.

Per variare questo comportamento si aggiungono cariche magnetiche

Injection molding / estrusione

→ nastri magnetici

→ floppy disc

→ dischi magnetici

PROPRIETA' FUNZIONALI

- Termiche
- Elettriche
- Magnetiche
- **Ottiche**
- Acustiche
- Diffusione



Proprietà ottiche

Alcuni polimeri hanno ottime proprietà ottiche, tanto da sostituire i vetri inorganici

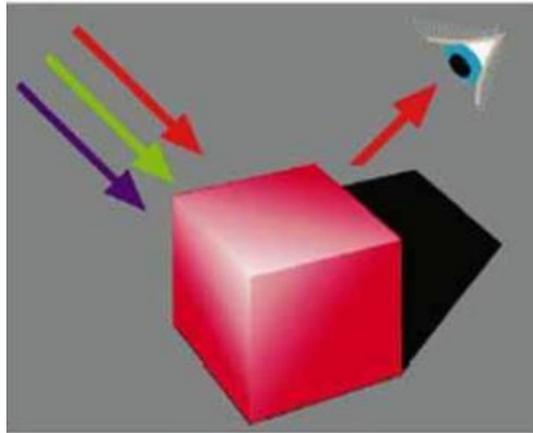
→ schermi di fari / semafori / fibre ottiche / bigiotteria / giocattoli / ...

Termoplastici amorfi

- OK
- resistono meglio all'impatto
- KO
- difficile mantenere la stabilità dimensionale ⇒ NO per applicazioni di precisione
 - bassa resistenza all'abrasione ⇒ NO per vetri di automobile

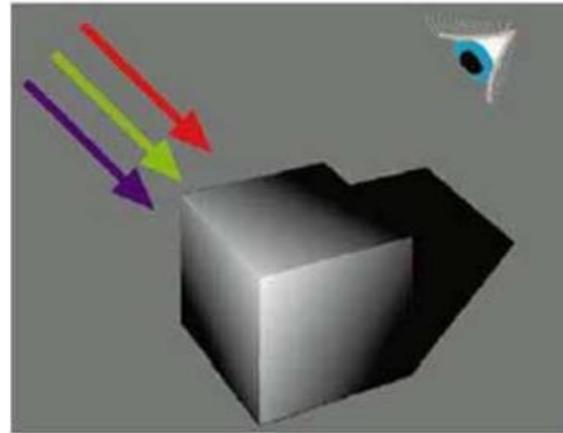
La luce è una radiazione elettromagnetica.

Quando la radiazione arriva su una sostanza può essere: riflessa, trasmessa o assorbita.



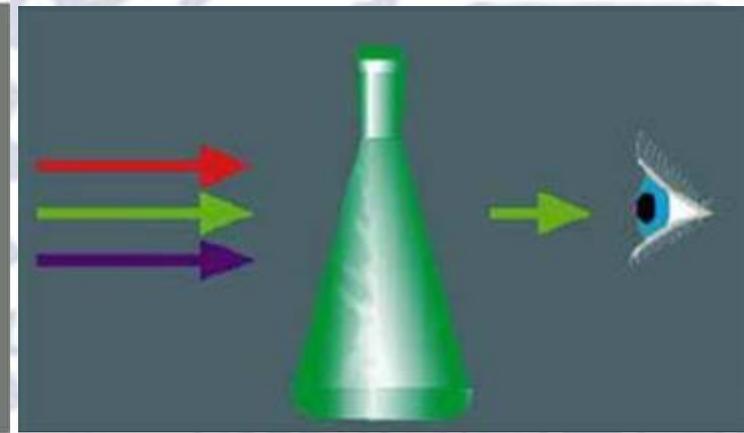
Riflessione

un solo colore viene riflesso



Assorbimento

La parte assorbita non è direttamente misurabile



Trasmissione

un solo colore viene trasmesso

Si definisce:

Riflettanza $R = \frac{I_r}{I_0}$

I = intensità

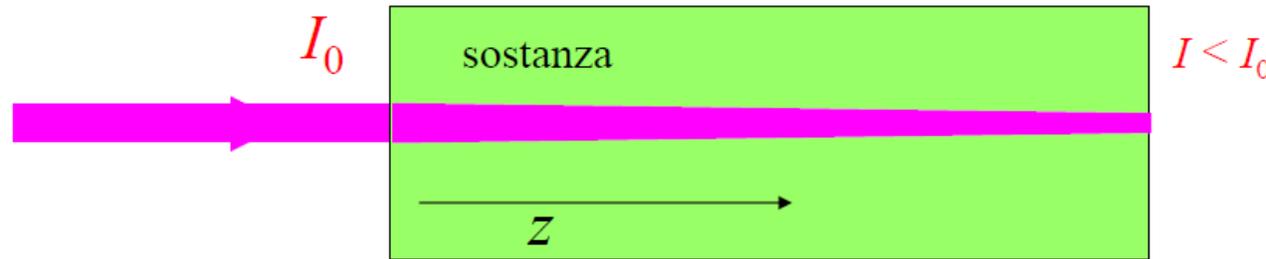
Assorbanza $A = \frac{I_A}{I_0}$

Trasmittanza $T = \frac{I_t}{I_0}$

Ovviamente risulta:

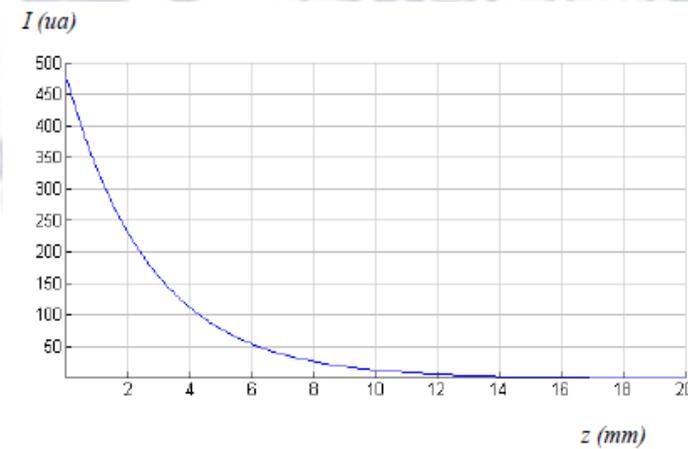
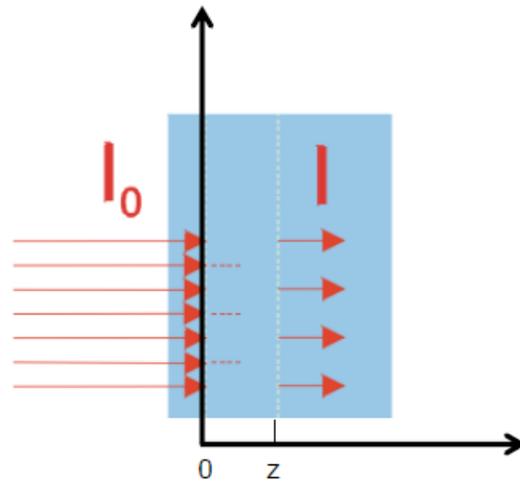
$$R+T+A=1$$

L'intensità della radiazione che attraversa il materiale varia



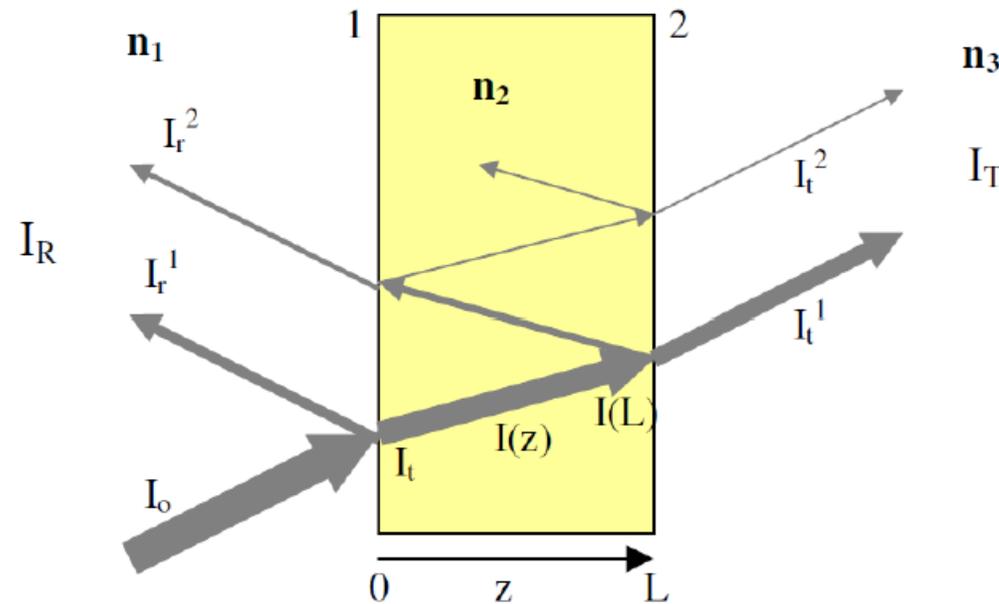
$$I = I_0 e^{-\alpha z}$$

$$\alpha = \frac{2\pi k}{\lambda} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad \text{coefficiente di assorbimento (caratteristico della sostanza)}$$



Variazione dell'intensità di un fascio luminoso quando attraversa un materiale

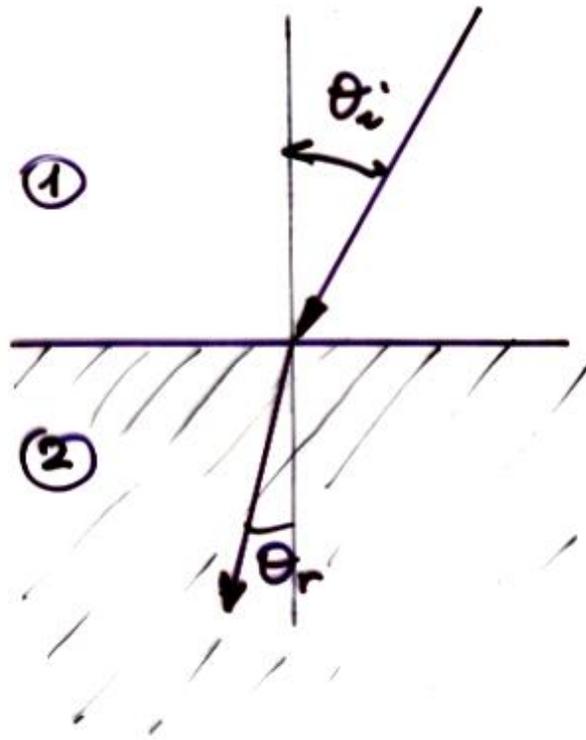
- **Riflessione** e **Trasmissione** avvengono ad OGNI superficie di separazione tra due mezzi otticamente diversi
- **Rifrazione** si ha nell'attraversamento di due mezzi otticamente diversi



Indice di rifrazione

È definito come: $N = \frac{c}{v}$ c: velocità della luce nel vuoto

v: velocità della luce nel mezzo

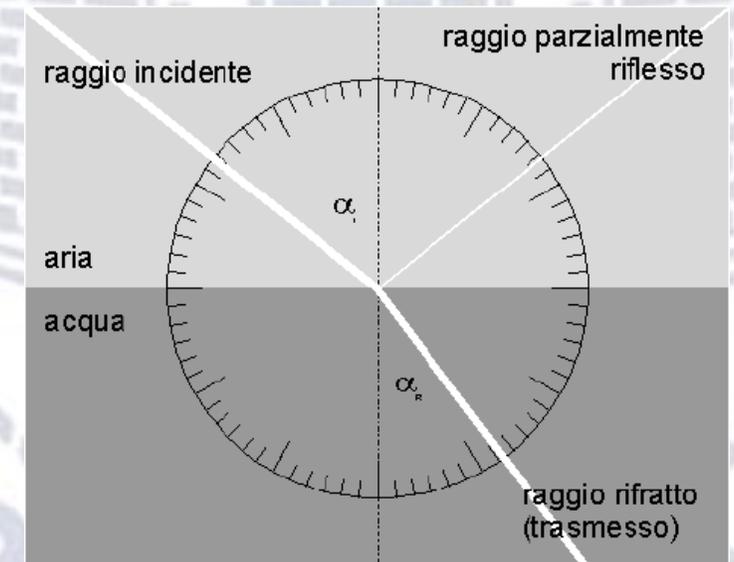


$$N = \frac{\text{sen } \theta_i}{\text{sen } \theta_r}$$

θ_i : angolo di incidenza

θ_r : angolo di rifrazione

misura secondo ASTM D542



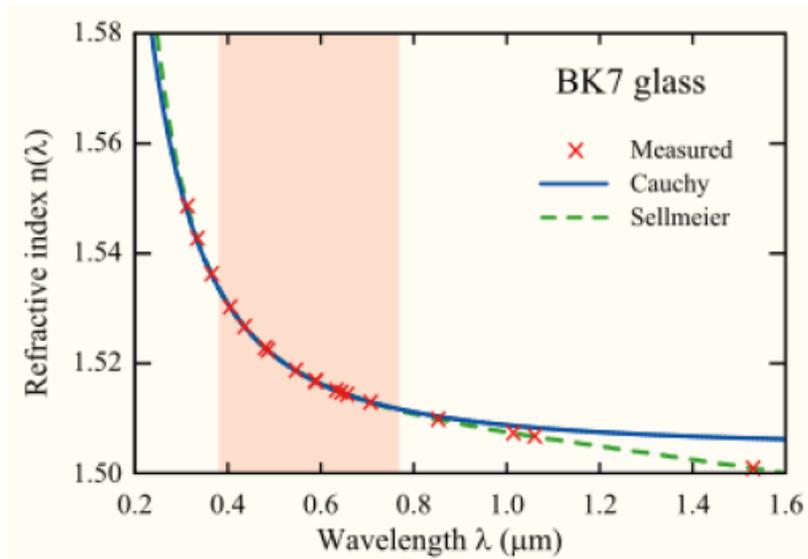
Indice di rifrazione

$$N = \frac{c}{v}$$

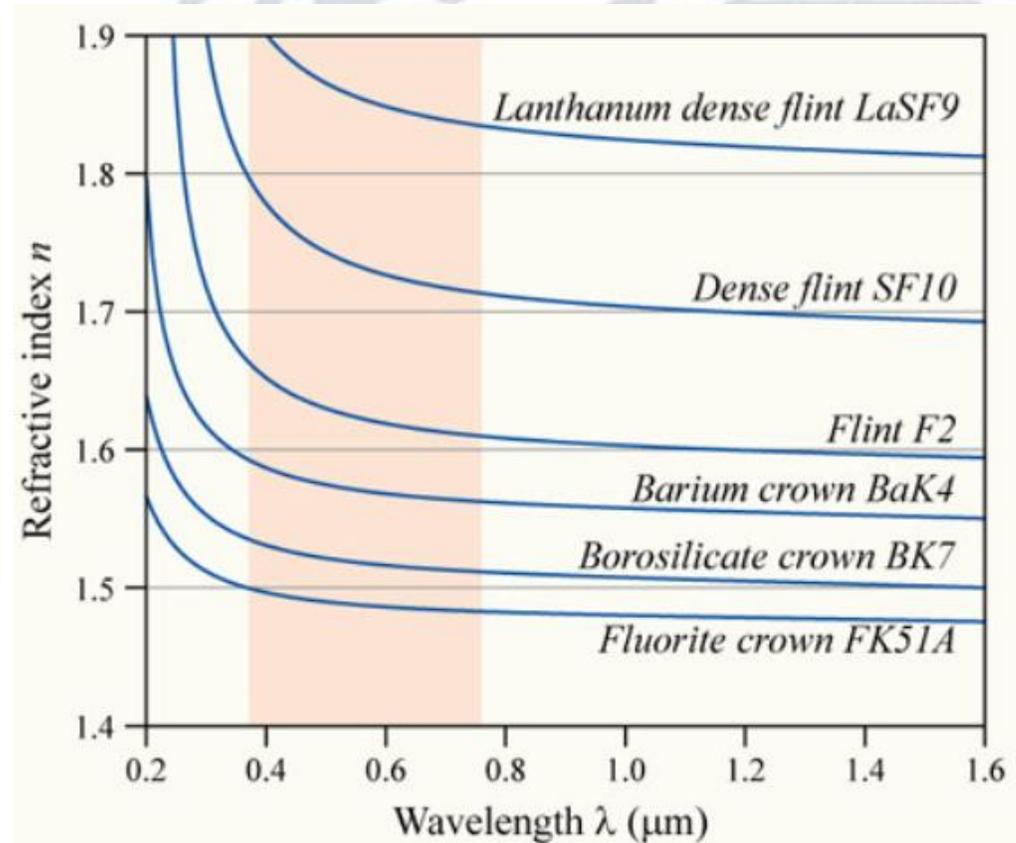
Mezzo o sostanza	Indice di rifrazione	Velocità di propagazione
vuoto	1	$3 \cdot 10^8$ m/s
aria	1,00029	$2,999 \cdot 10^8$ m/s
acqua	1,33	$2,26 \cdot 10^8$ m/s
ghiaccio	1,31	$2,29 \cdot 10^8$ m/s
sale	1,54	$1,95 \cdot 10^8$ m/s
alcool	1,36	$2,2 \cdot 10^8$ m/s
vetro (Crown)	1,5	$2 \cdot 10^8$ m/s
vetro (Flint)	1,65	$1,82 \cdot 10^8$ m/s
solfo di carbonio	1,63	$1,84 \cdot 10^8$ m/s
sodio liquido	4,22	$0,7 \cdot 10^8$ m/s
arseniuro di gallio	3,6	$0,83 \cdot 10^8$ m/s
silicio	3,4	$0,88 \cdot 10^8$ m/s
diamante	2,417	$1,24 \cdot 10^8$ m/s
quarzo	1,51	$1,98 \cdot 10^8$ m/s

Indice di rifrazione $N = \frac{c}{v}$

N è funzione della λ della luce incidente e della T (*influenza sulla densità*)

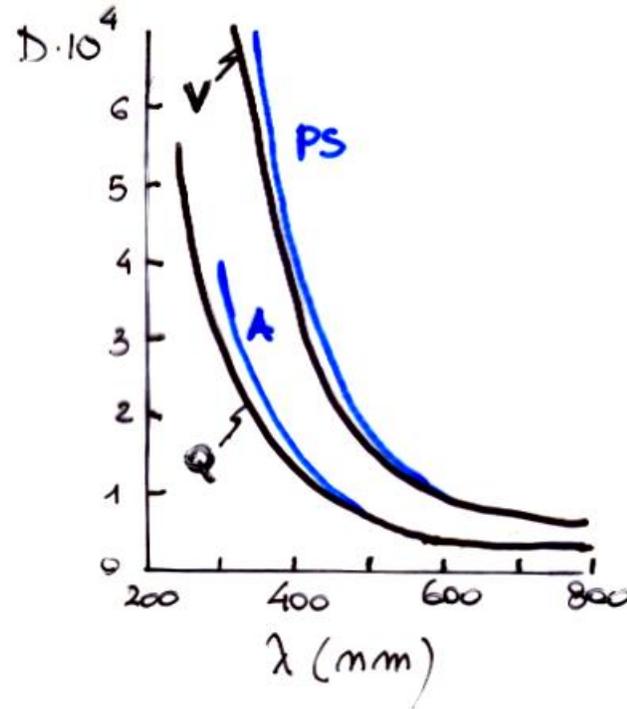
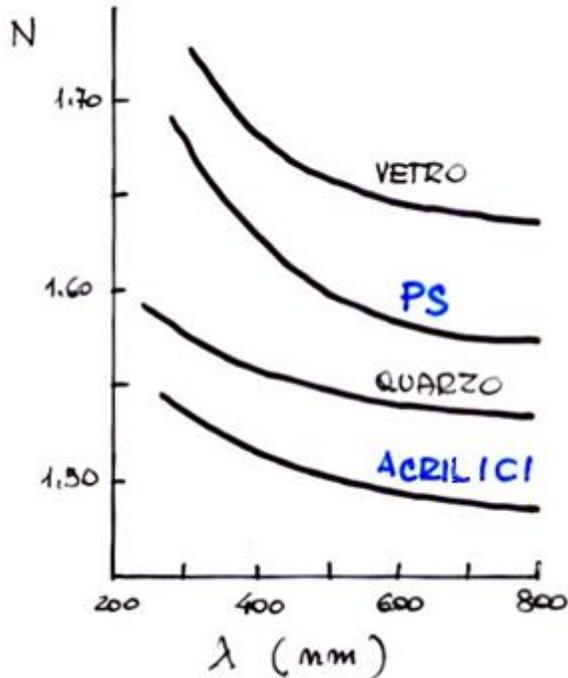


Luce visibile



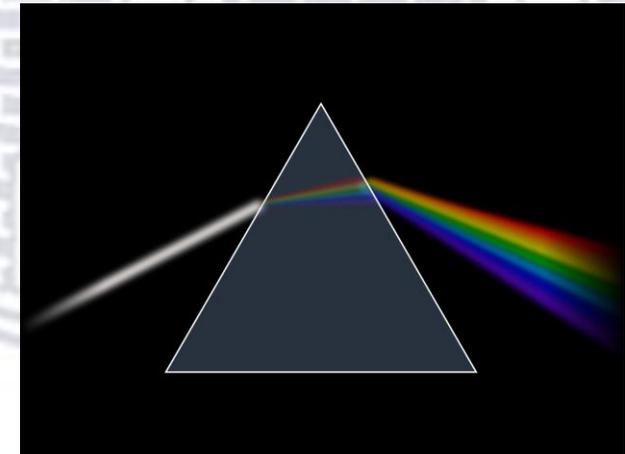
Materiali ad alto indice di rifrazione normalmente sono più pesanti

- N è funzione di λ



si definisce *indice di dispersione*:

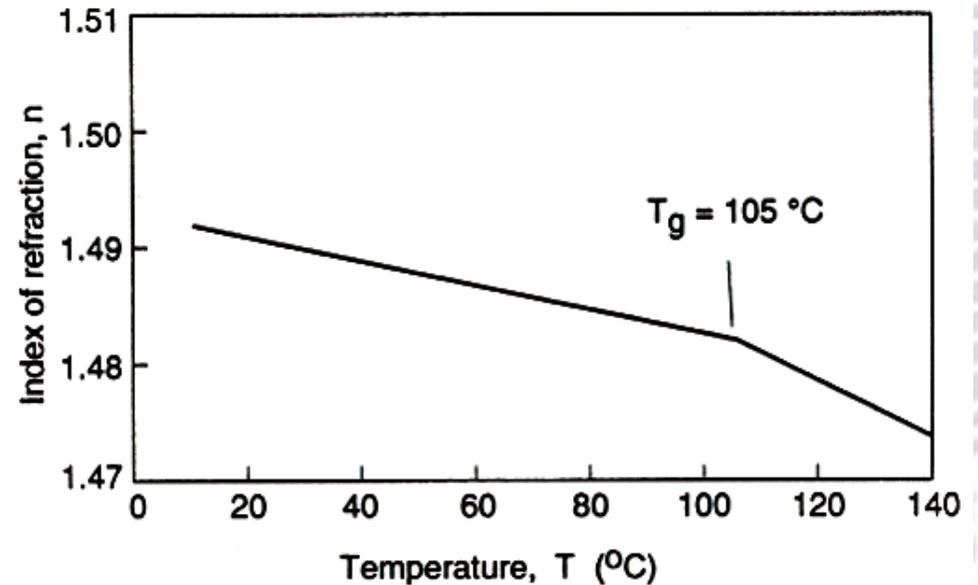
$$D = \frac{dN}{d\lambda}$$



In ottica la **dispersione** è un fenomeno fisico che causa la separazione di un'onda in componenti spettrali con diverse lunghezze d'onda, a causa della dipendenza della velocità dell'onda dalla lunghezza d'onda nel mezzo attraversato.

- N è funzione della densità
- N è funzione della temperatura

Come mai diminuisce maggiormente dopo la T_g ?



Index of refraction as a function of temperature for PMMA ($\lambda = 589.3\text{ nm}$).

→ Luce gialla (lampada a vapori di Na)

Caratteristiche fisiche di materiali di impiego oftalmico

materiale	Densità [g/cm ³]	Indice di rifrazione @ 546nm
vetro	2,54	1,523
Vetro di bario	3,3 – 3,8	1,600 – 1,680
Vetro fotocromatico	2,4 – 2,5	1,525
PMMA	1,19 – 1,21	1,490
CR-39	1,32	1,498
PC	1,20	1,590

Materiali plastici in oftalmologia

- PMMA → Lucite o Plexiglas (USA) Perspex (UK)
- Allil diglicole carbonato → Columbia Resin (CR39), *sintetizzato per la prima volta nel 1940 alla Columbia Southern Division della Pittsburgh Plate Glass Industrie per motivi militari. Nel 1947 fu iniziata la produzione di CR39 presso la Armolite Lenses Co.*
- PC → Lexan, elevata resistenza meccanica. *Prodotta e commercializzata dal 1978.*

Variazione dell'intensità di un fascio luminoso quando attraversa un materiale

Alla superficie una parte è riflessa e una è trasmessa: $I_t = I_0 T_1 = I_0(1 - R_1)$

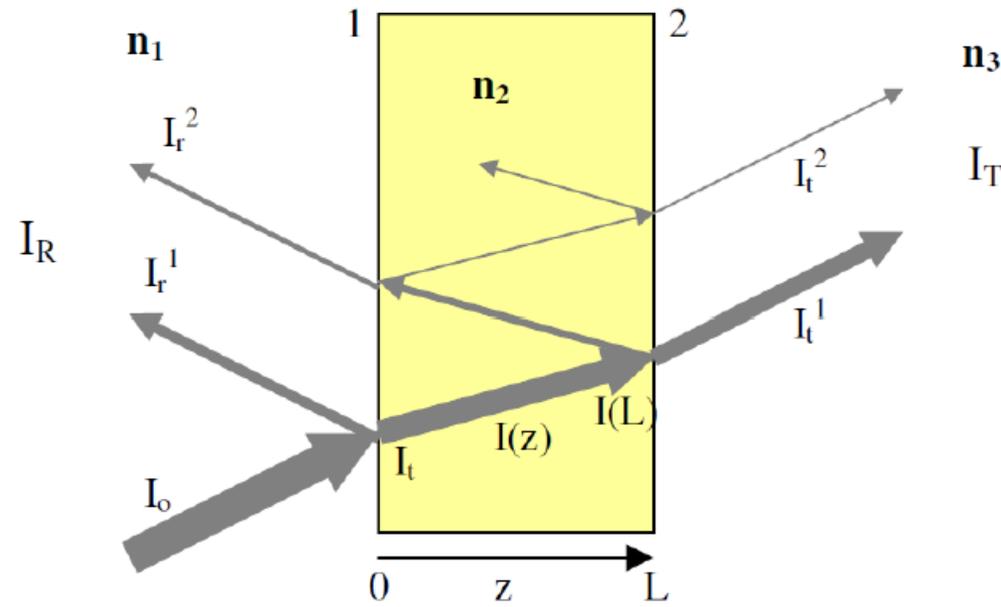
L'onda trasmessa nel materiale subisce un'attenuazione

$$I(z) = I_0(1 - R_1)e^{-\frac{2\pi k}{\lambda}z} = I_0(1 - R_1)e^{-\alpha z}$$

La propagazione e l'assorbimento continuano finché la luce non raggiunge la superficie 2 del materiale in $z=L$, dove l'intensità vale:

$$I(L) = I_0(1 - R_1)e^{-\alpha L}$$

La luce che arriva alla superficie 2 (per la quale valgono i due coefficienti R_2 e T_2) subisce una parziale riflessione interna, nel tornare indietro, incontrerà la superficie 1, subendo ancora riflessioni e trasmissioni multiple, e così via



$$R = \frac{I_r}{I_0} \quad T = \frac{I_t}{I_0}$$

Si definisce Assorbanza (di un mezzo di spessore L):

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_t(L)} \right) = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right)$$

COSA SUCCEDDE ALLA RADIAZIONE ASSORBITA?

Viene trasformata in calore

A DIFFERENZA DEI COLORI TRADIZIONALI, CHE CONSENTONO L'ASSORBIMENTO DA PARTE DELLA FACCIATA DI UNA GRAN PARTE DEL CALORE SOLARE, QUELLI TERMORIFLETTENTI THERMOCOLOR RIFLETTONO L'IRRADIAZIONE PERMETTENDO DI CONSEGUENZA UN IMPORTANTE RISPARMIO ENERGETICO. SCOPRI TUTTI I VANTAGGI PRESSO IL COLORIFICIO PURO CHROME DI CARPI

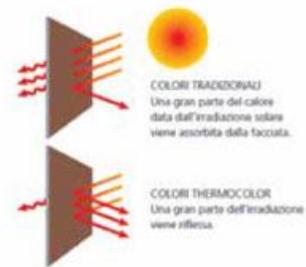
Risparmia coi colori termoriflettenti!

I colori termoriflettenti per esterni evitano il surriscaldamento delle facciate degli edifici permettendo di conseguenza un notevole risparmio energetico. A differenza dei colori tradizionali, che consentono l'assorbimento da parte della facciata di una gran parte del calore dato dall'irradiazione solare, quelli termoriflettenti

Thermocolor riflettono l'irradiazione solare. Per ottenere questi colori saturi, vengono utilizzati particolari pigmenti termoriflettenti che riescono a respingere una buona parte dell'irradiazione solare diretta, che si trasforma in calore. Le facciate tinteggiate con queste vernici in tal modo non si surriscaldano e anzi assicurano maggior benessere abitativo e risparmio energetico. La capacità di riflettere l'energia solare viene definita a livello internazionale mediante la TSR - Total Solar Reflectance (coefficiente di Riflessione Solare Totale).

I VANTAGGI DI THERMOCOLOR
Massima libertà nella scelta dei colori per la facciata: I colori termoriflettenti della linea Thermocolor lasciano un

Come agiscono i raggi solari sulla facciata
 Comportamento dell'energia solare su colori tradizionali confrontato con i colori Thermocolor.



ESEMPIO: MARRONE SCURO
 - TSR con pigmenti tradizionali = 18 (non applicabile su sistemi Thermophon)
 - TSR dello stesso colore THERMOCOLOR = 31 (applicabile su sistemi Thermophon)

grande spazio alla creatività progettuale in quanto, grazie alla loro caratteristica di assorbire una minima quantità di calore, non pongono vincoli nella scelta del colore di facciata, indipendentemente dall'ubicazione dell'edificio e dalla sua esposizione. Se volessimo utilizzare per una facciata il colore MARRONE

SCURO, avremmo questa situazione: TSR del marrone scuro con pigmenti tradizionali: 18. In questo caso il prodotto non sarebbe applicabile sul sistema a cappotto Thermophon. Utilizzando invece il marrone scuro Thermocolor, il TSR sale a 31 e quindi il colore sarebbe compatibile anche con il siste-

ma a cappotto Thermophon. Thermocolor consente di adottare soluzioni estetiche veramente innovative. Sulle facciate più moderne, linee e volumi architettonici invitano a una decorazione audace, fatta di contrasti, nelle facciate più tradizionali gli svariati elementi si prestano a giochi policromi. La gamma colori propone sei sezioni, ognuna delle quali propone tinte accomunate da uno "spirito cromatico" che le rende omogenee tra loro, consentendo di studiare soluzioni estetiche basate sul tono su tono, armonie e contrasti.

Durata e protezione della facciata
 La capacità dei colori Thermocolor di riflettere l'irradiazione solare offre una forte resistenza allo scolorimento delle tinte. La riflettanza determina inoltre una protezione dell'involucro: non riscaldandosi non su bisce sbalzi termici considerevoli, preservando così la struttura della facciata.

Comfort abitativo
 Il passaggio molto contenuto del calore

verso gli ambienti interni, dato dalla riflettanza dei colori Thermocolor, si traduce in vivibilità e benessere. Meno calore significa anche riduzione dei consumi energetici per climatizzare l'ambiente.
Compatibilità con il sistema a cappotto Thermophon
 La combinazione della collezione di colori termoriflettenti Thermocolor con il sistema di isolamento a cappotto Thermophon di Settef, garantisce vantaggi superiori in termini di spese energetiche ancor più contenute ed estremo benessere tutto l'anno, oltre a un aumentato valore dell'immo-



Thermocolor
 EDIZIONE COLORI THERMOCOLOR

bile. Utilizzare i Colori Thermocolor assicura benefici a tutta la filiera: il progettista potrà unire i vantaggi assicurati dai sistemi a cappotto termico alla libertà nella scelta del colore di facciata, con la certezza di garantire l'efficienza energetica, data dal cappotto. Inoltre potrà abbinarlo anche a colori pieni e scuri senza alcun tipo di rischio di surriscaldamento del cappotto. L'applicatore sarà avvantaggiato dall'utilizzo di un prodotto coprente performante e meno soggetto allo scolorimento. Infatti questi prodotti assicurano una forte resistenza delle tinte allo scolorimento. La riflettanza alla radiazione solare garantisce una forma di protezione dell'involucro, che non si surriscalda, limitando i danni creati dagli sbalzi termici e salvaguarda la struttura stessa della facciata.

Contatti
 393-1203155
 info@purochrome.it
 purochrome@pec.it
 www.purochrome.it
 Via Ugo da Carpi 78/B

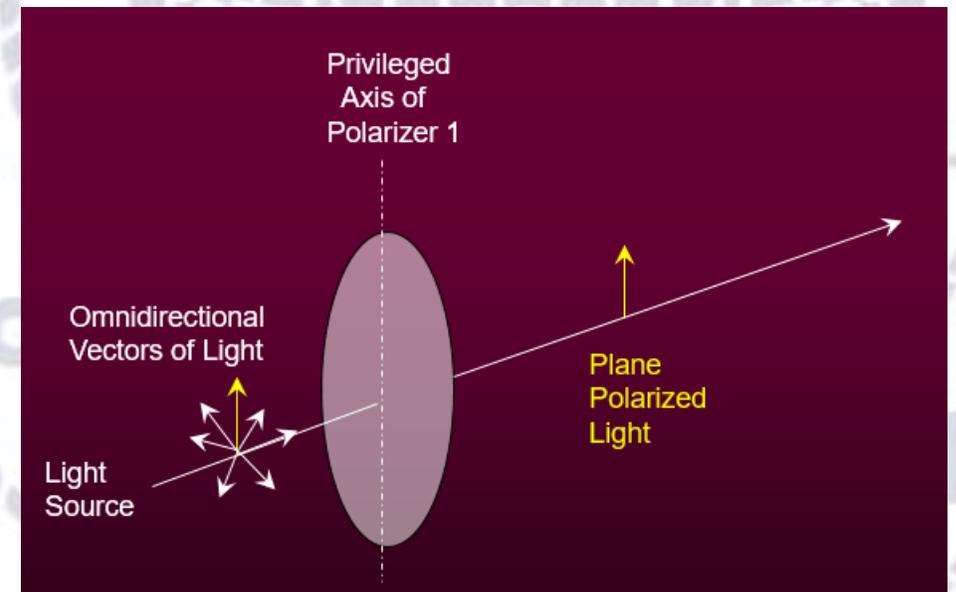
Fotoelasticità e Birifrangenza

La luce si muove attraverso materiali trasparenti sotto forma di onde. La frequenza della forma d'onda varia con il tipo di luce.

La lunghezza d'onda standard per la luce bianca attraverso il vetro è di 565 nm (10^{-9} m)

Queste onde sono omnidirezionali e "vibrano" ad un angolo perpendicolare dalla direzione (propagazione) del raggio di luce

Quando la luce passa attraverso una **lente polarizzante**, tutti i componenti dell'onda luminosa vengono bloccati tranne i componenti dell'onda luminosa nel piano di vibrazione lasciati passare dal filtro polarizzatore

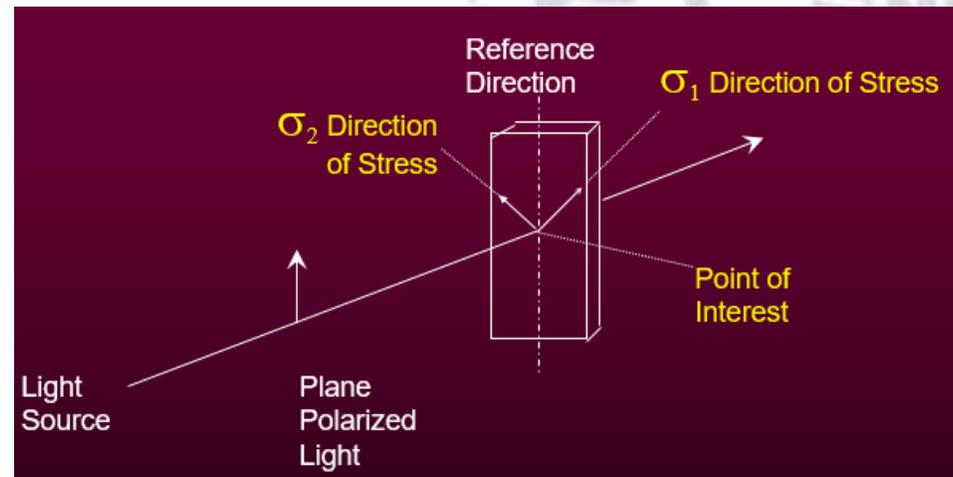


Si definisce **fotoelasticità**

la proprietà esibita da alcuni solidi trasparenti, per cui diventano doppiamente rifrangenti, o "birifrangenti", quando sottoposti a stress.

Birifrangenza:

Quando la luce polarizzata passa attraverso un materiale stressato, la luce si separa in due fronti d'onda che viaggiano a velocità diverse, ciascuno orientato parallelamente a una direzione di stress principale (1, 2) nel materiale, ma perpendicolare l'uno all'altro



Fotoelasticità e Birifrangenza

Sono applicazioni dell'*anisotropia* ottica presente in materiali trasparenti a seguito di

- campo di deformazioni o
- orientazioni molecolari

⇒ N diventa direzionale

In un sistema bidimensionale le deformazioni lungo gli assi principali

ε_1 ed ε_2 sono associate a 2 indici di rifrazione N_1 e N_2

$$N_1 - N_2 = k (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$$

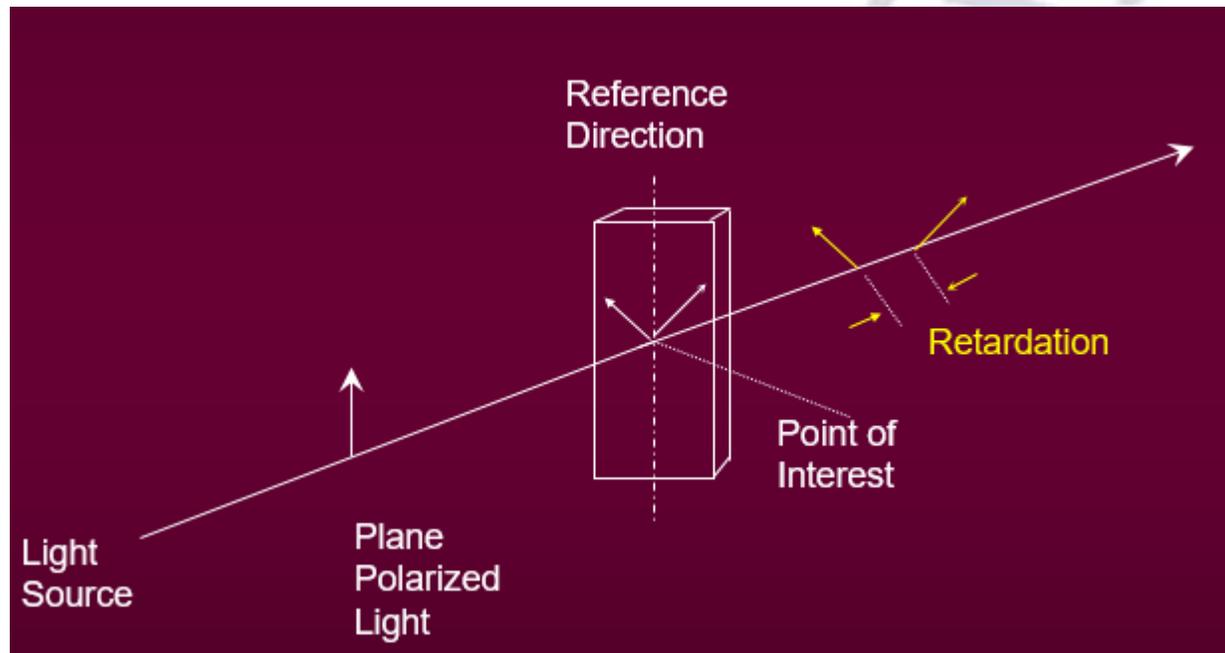
k: coeff. ottico di deformazione

$$N_1 - N_2 = c (\sigma_1 - \sigma_2)$$

c: coeff. ottico di sforzo

$(N_1 - N_2)$: birifrangenza

La doppia rifrazione in un mezzo trasparente *anisotropo* si ha quando un raggio di luce lo attraversa con direzione perpendicolare al piano che contiene le direzioni principali di deformazione



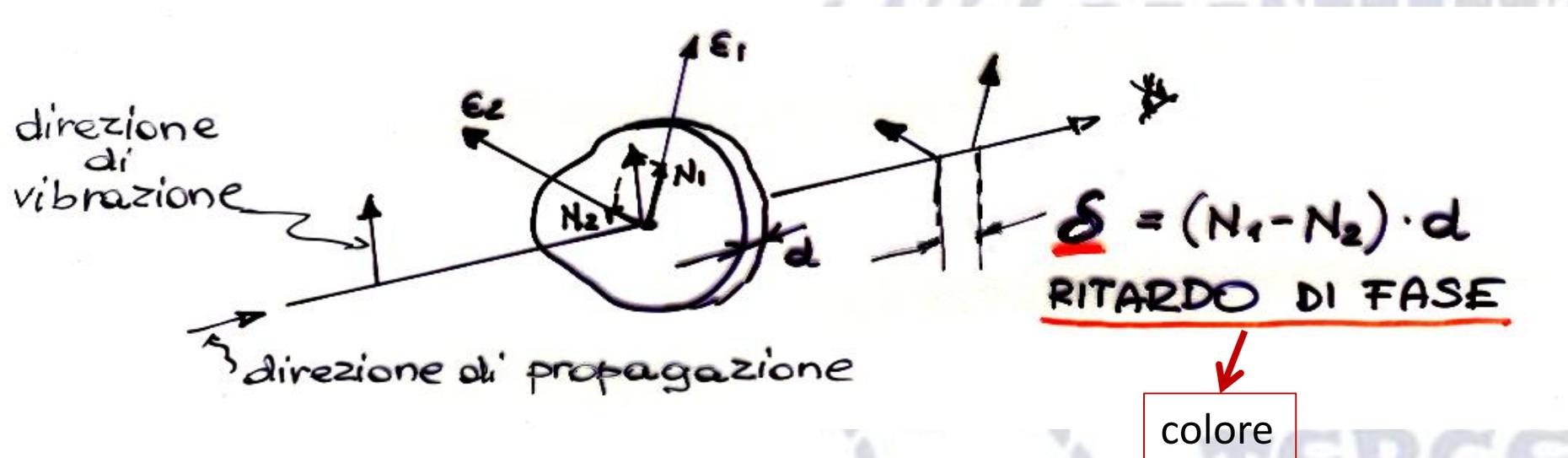
Ritardo di fase δ

colore

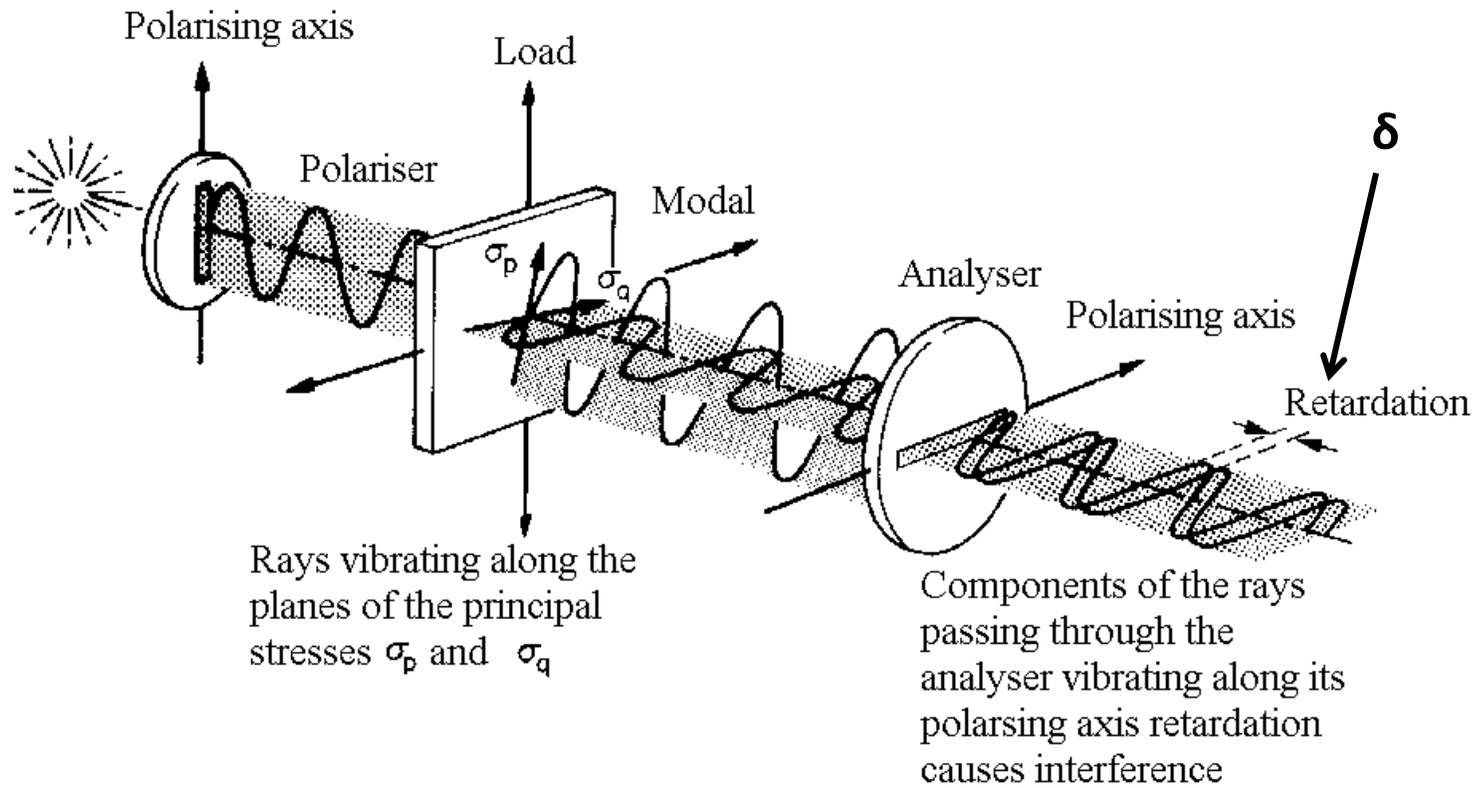
l'onda di luce che arriva si divide in 2 onde che oscillano lungo le 2 direzioni principali; queste 2 onde sono fuori fase di $\delta = (N_1 - N_2)d$

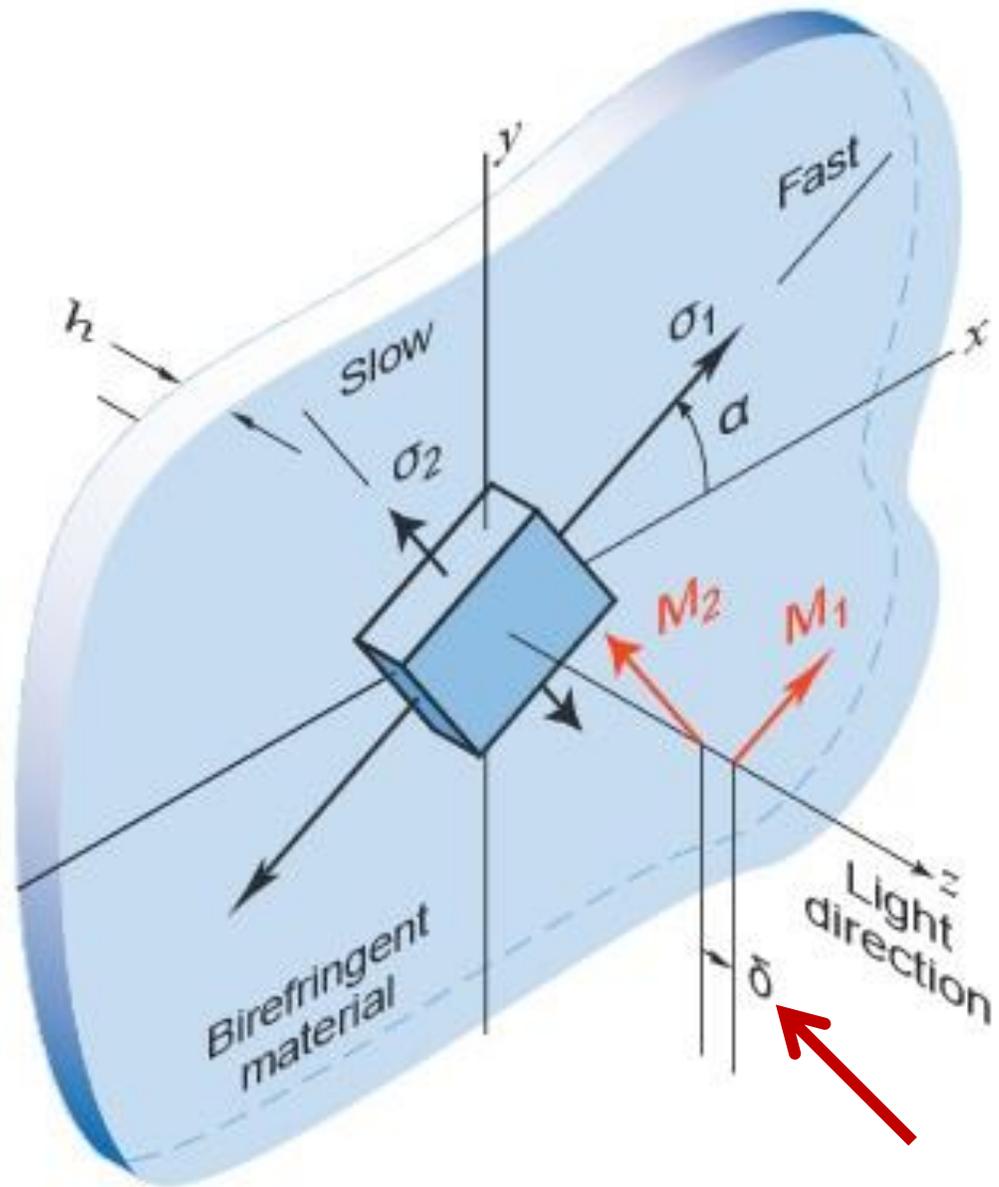
spessore del
corpo

La doppia rifrazione in un mezzo trasparente *anisotropo* si ha quando un raggio di luce lo attraversa con direzione perpendicolare al piano che contiene le direzioni principali di deformazione



l'onda di luce che arriva si divide in 2 onde che oscillano lungo le 2 direzioni principali; queste 2 onde sono fuori fase di $d = (N_1 - N_2)d$



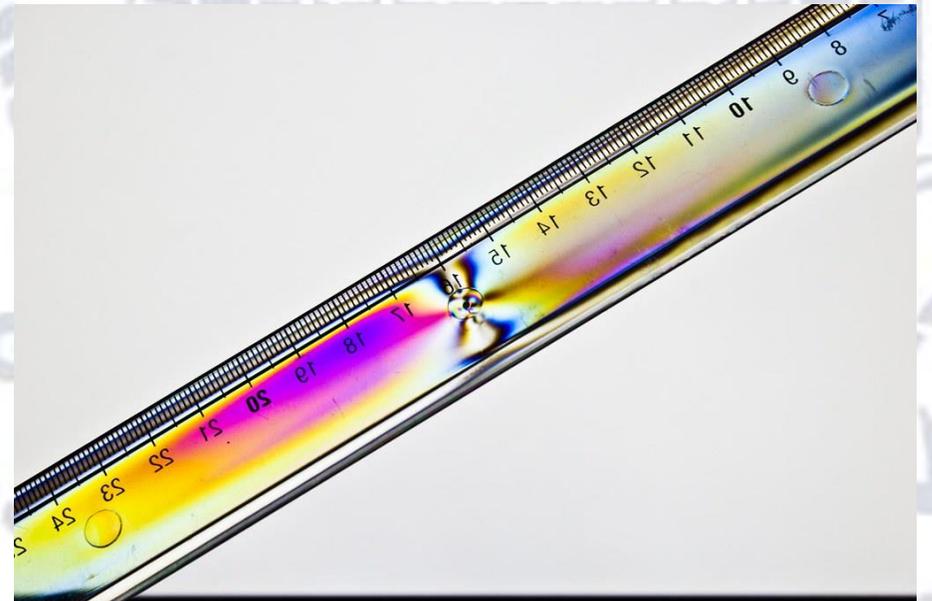


⇒ analisi fotoelastica: si misurano le direzioni principali di sforzo (o di deformazione) ed il ritardo di fase → si calcola l'intensità dello sforzo (o della deformazione)

- il ritardo di fase è associato ad uno specifico colore
- il ritardo di fase è associato all'ordine di frangia = d/l

un corpo NERO (ord. frangia =0)
rappresenta un corpo libero da
deformazioni

un corpo con tante bande colorate molto
strette → corpo con alto grado di
deformazione.



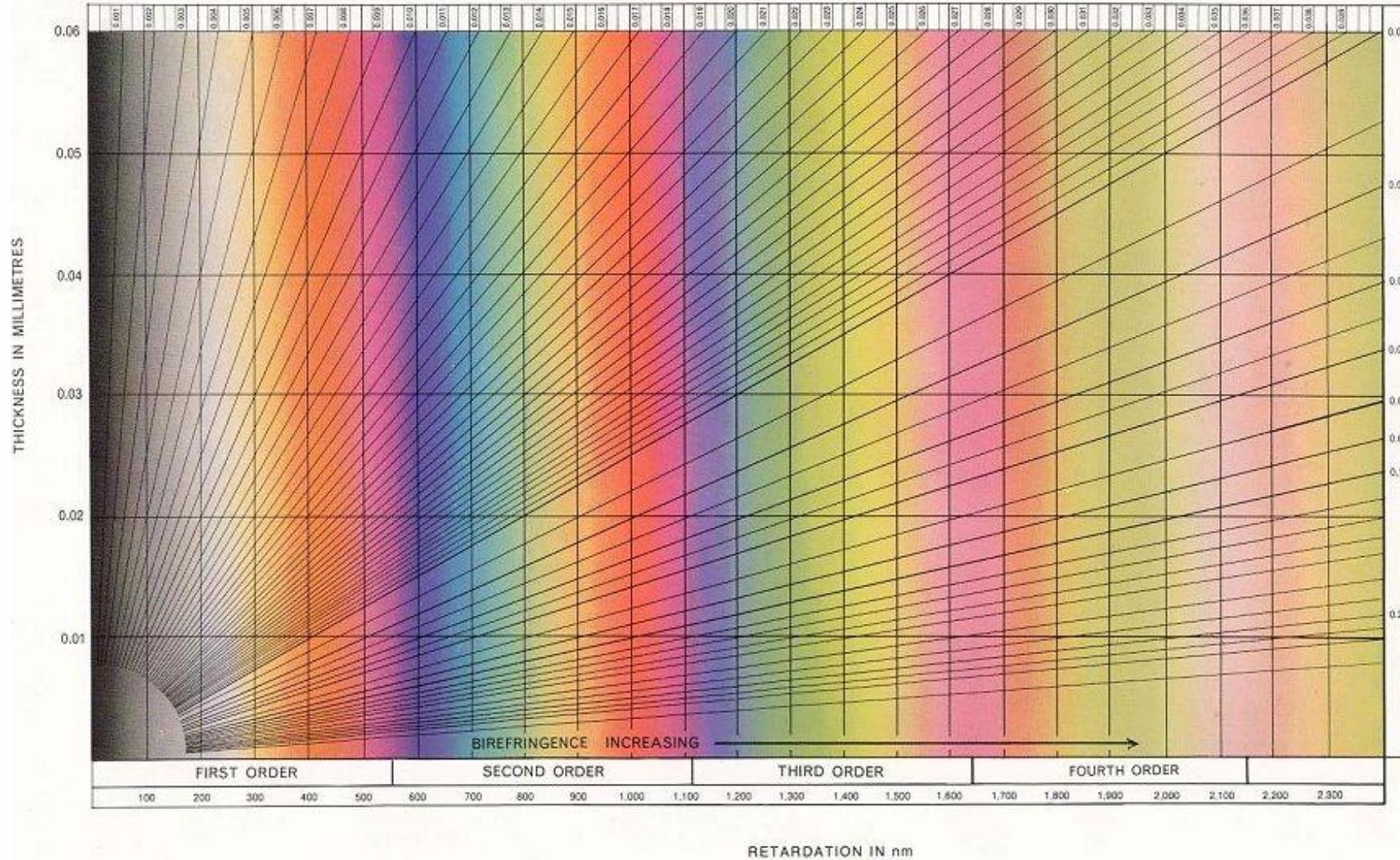
Retardation and Fringe Order Produced in a Polariscope

Color	Retardation (nm)	Fringe order	
Black	0	0	Zero Order
Gray	160	0.28	
White	260	0.45	
Yellow	350	0.60	
Orange	460	0.79	
Red	520	0.90	First Order
Tint of passage	577	1.00	
Blue	620	1.06	
Blue-green	700	1.20	
Green-yellow	800	1.38	
Orange	940	1.62	
Red	1050	1.81	Second Order
Tint of passage	1150	2.00	
Green	1350	2.33	
Green-yellow	1450	2.50	
Pink	1550	2.67	
Tint of passage	1730	3.00	Third Order
Green	1800	3.10	
Pink	2100	3.60	
Tint of passage	2300	4.00	
Green	2400	4.13	



MICHEL-LEVY CHART

Birefringence



RETARDATION IN nm

Le bande colorate sono chiamate *isocromatiche*

La disposizione delle bande è associata *anche* a stress residui

$$\text{Stress} = \frac{\text{ritardo}}{\text{spessore} \cdot \text{coefficiente ottico di stress}}$$

$$\sigma = \delta / d C_B$$

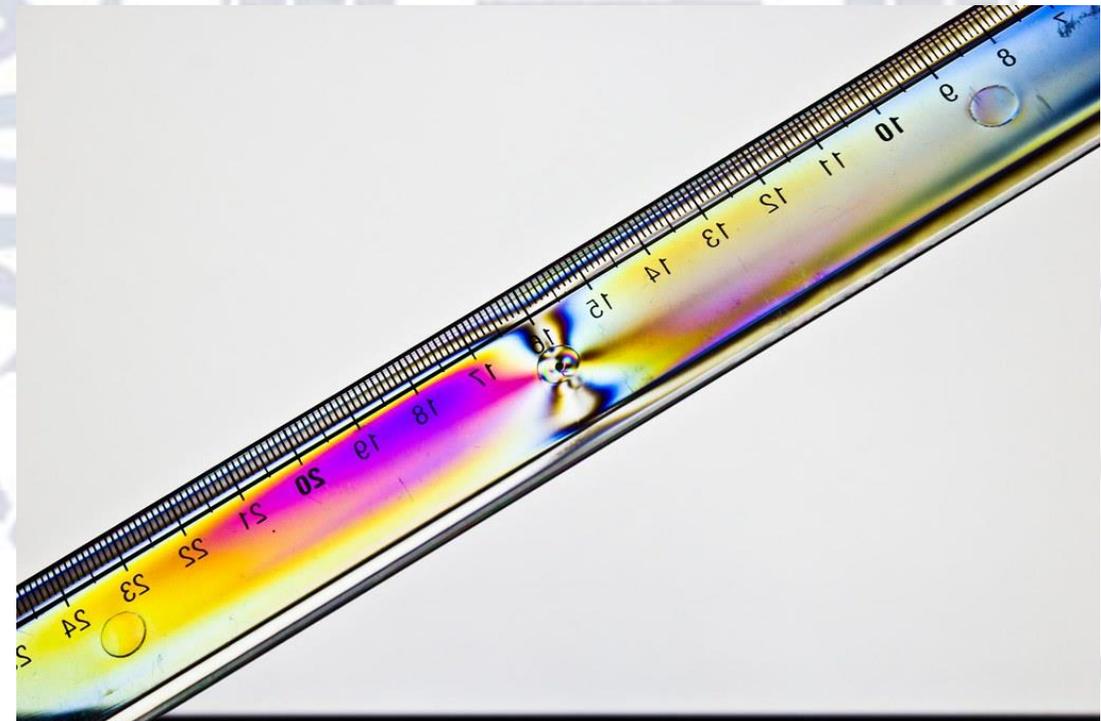
dove

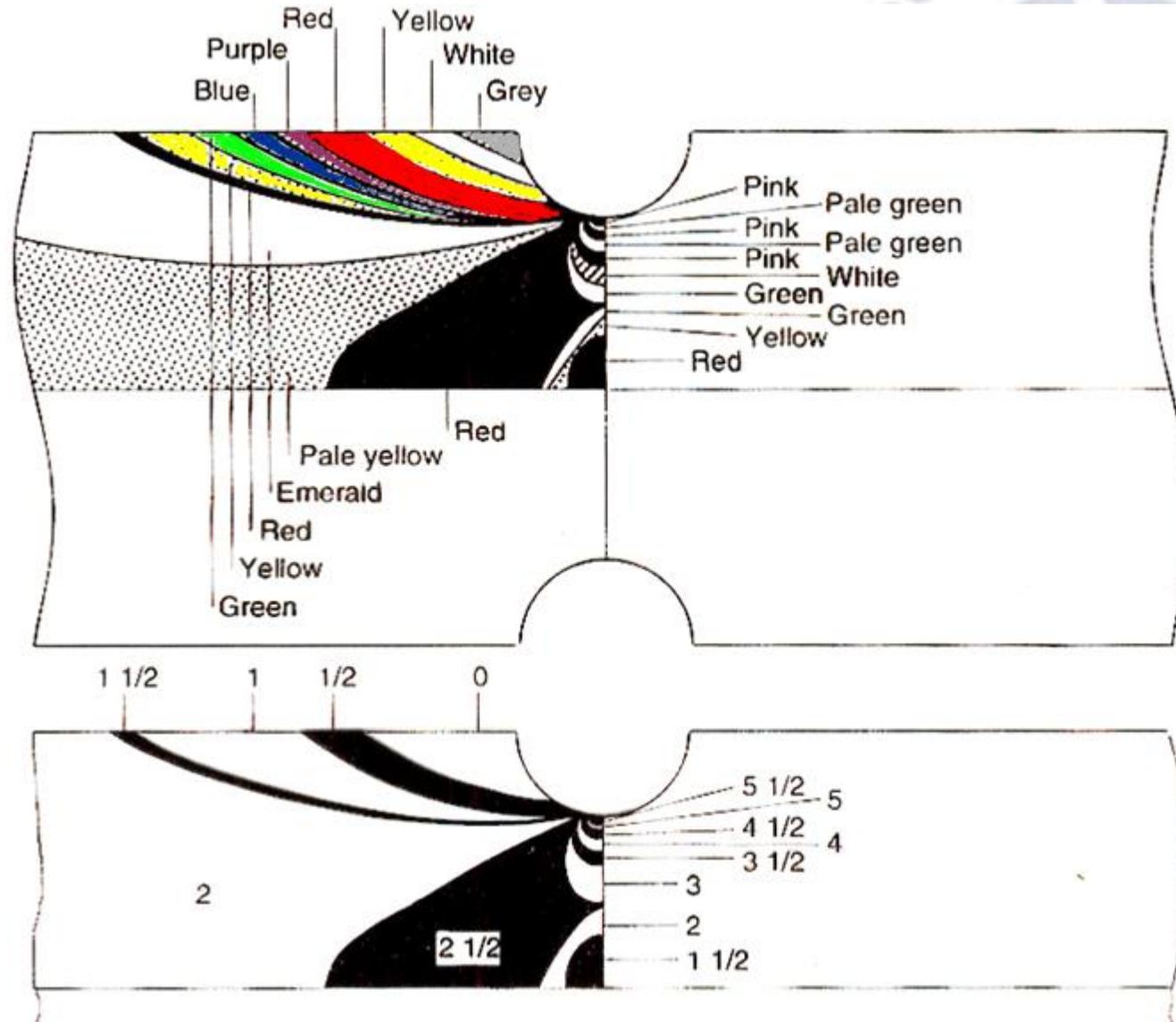
σ = stress (in MPa)

δ = ritardo (in nanometri)

d = spessore

C_B = stress-optical constant

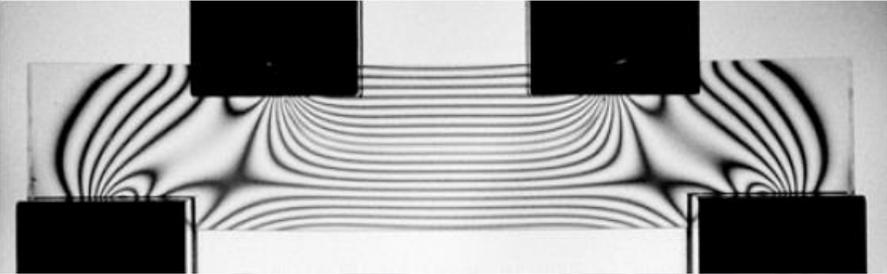




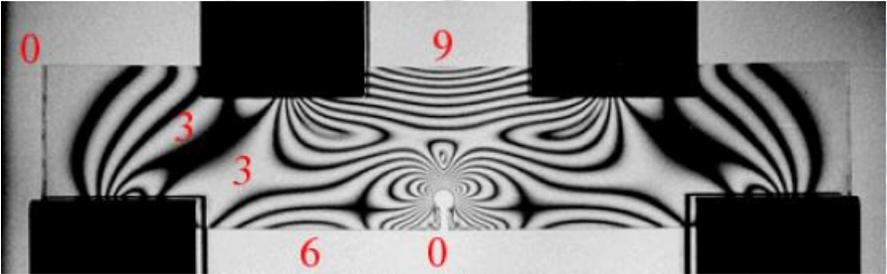
barra indentata

Provino sottoposto a flessione 4 punti

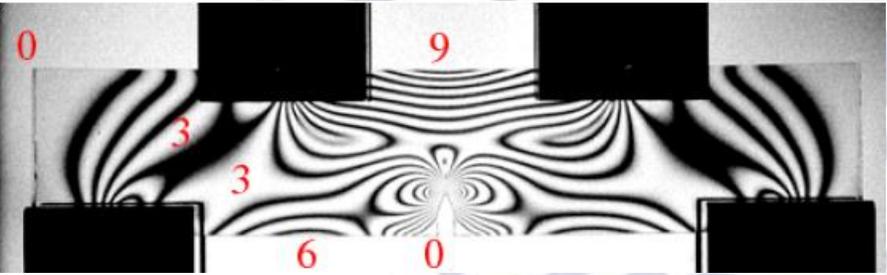
Senza indentazione

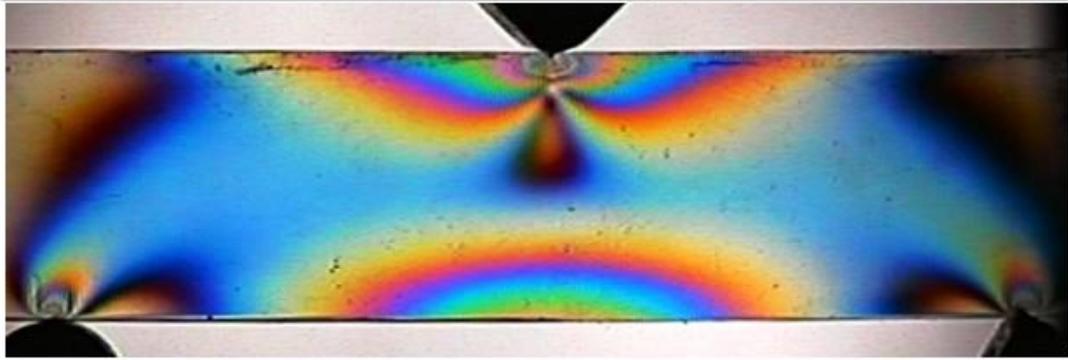


Indentazione a semicerchio

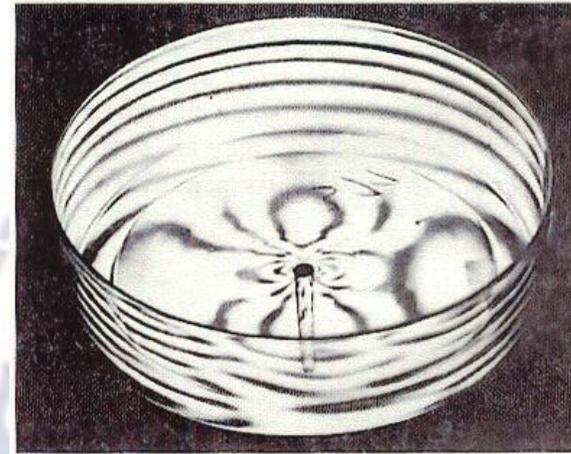


Indentazione acuta

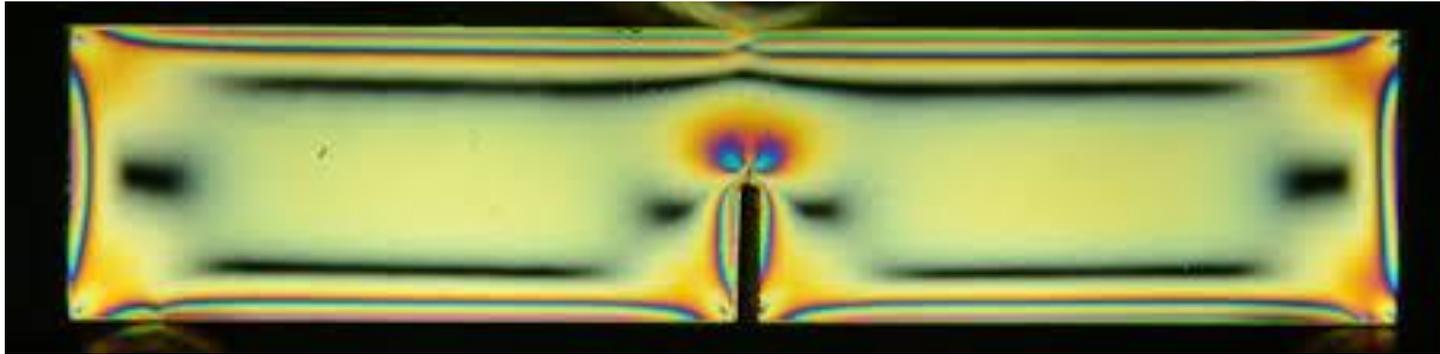




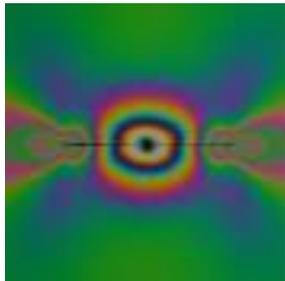
Provino sottoposto a flessione a 3 punti



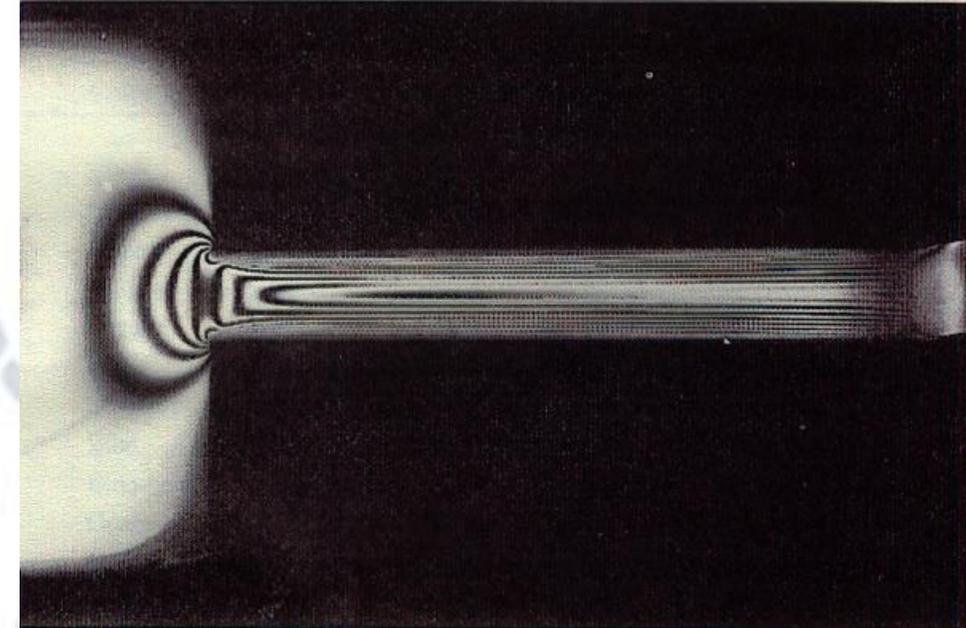
stress residui da stampaggio per iniezione



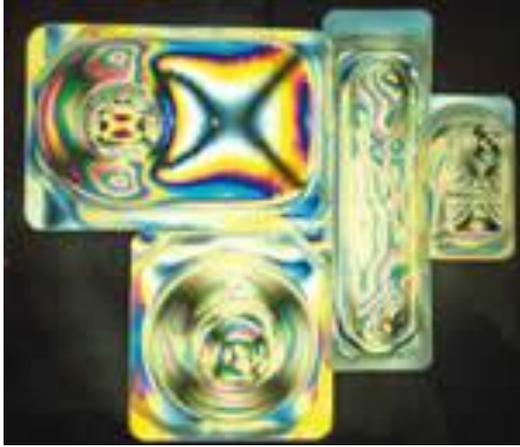
Concentrazione di stress a livello dell'indentazione



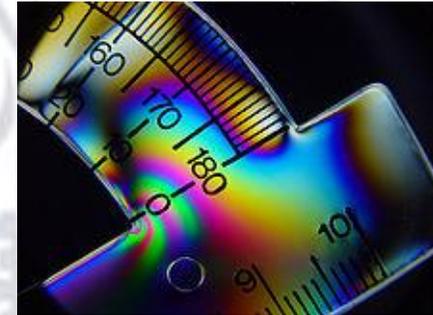
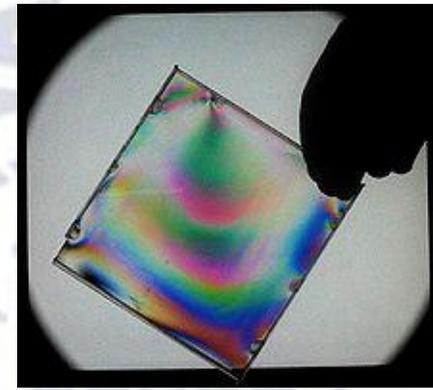
Concentrazione di stress attorno inclusione rigida



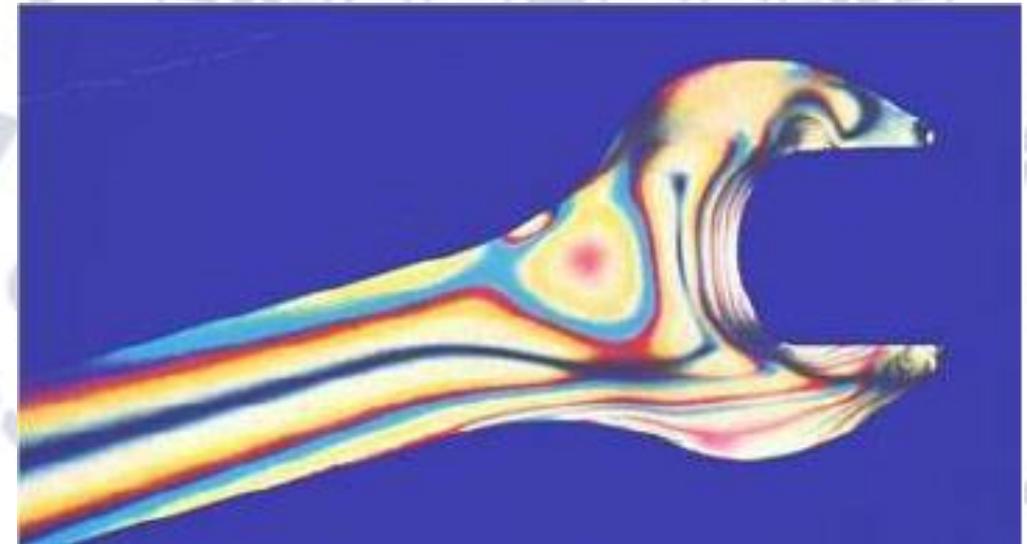
LLDPE, durante il flusso in canale rettangolare

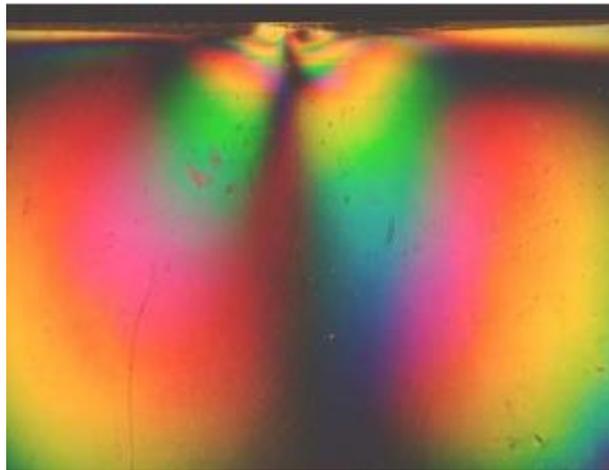
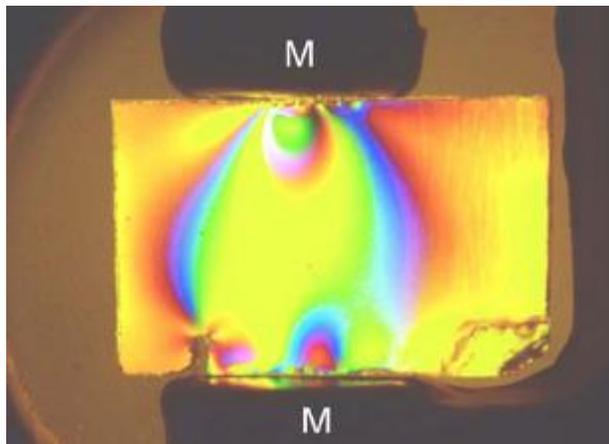


Analisi in luce polarizzata rivelano stress residui causati p.es. da un trattamento termico non uniforme. Casi comuni di cedimento di imballi blister in campo medico, farmaceutico e cosmetico.



Modello di chiave fissa realizzato in plastica omogenea ed isotropa. Sottoposto allo sforzo previsto, come nel serraggio di un bullone, il modello in plastica viene compresso o stirato, la sua densità varia da punto a punto in relazione a queste “tensioni interne” e ciò lo rende anisotropo. Le linee “isocromatiche” indicano la distribuzione delle tensioni nel modello ed aiutano a calcolare la forma più resistente.

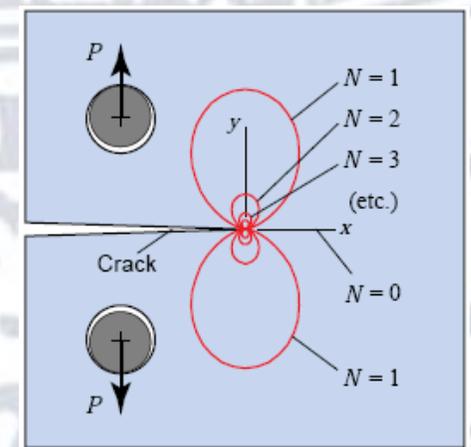
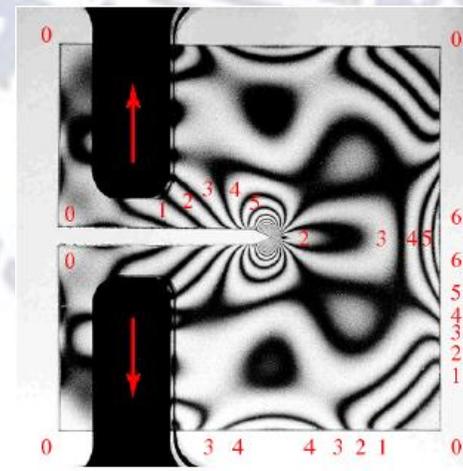




Blocchetto di Plexiglas stretto fra le ganasce (M) di un morsetto. Le linee isocrome collegano i punti sottoposti alla stessa pressione. Allentando il morsetto, la figura d'interferenza scompare ed il blocchetto ritorna invisibile (isotropo) poiché la *deformazione è elastica*, reversibile.

Altro materiale, simile al polistirolo, ha conservato la deformazione (e l'anisotropia indotta) anche dopo che è stato tolto dal morsetto; la *deformazione è plastica*, irreversibile. È ben visibile, in alto, il punto di massima compressione.

campione sottoposto
a trazione – apertura
della cricca



Polimero: dicitlopentadiene + TEG (glicole tri etilenico) // + EGDA (etilen glicole diacetato)

TEG

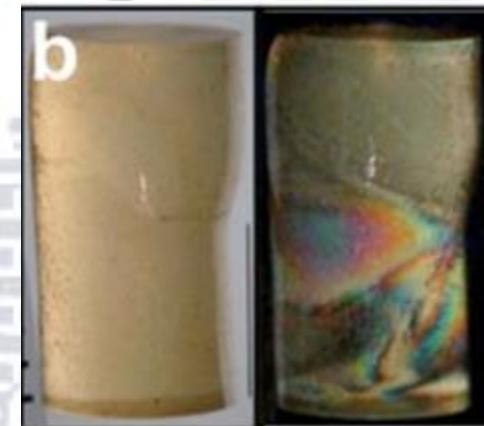
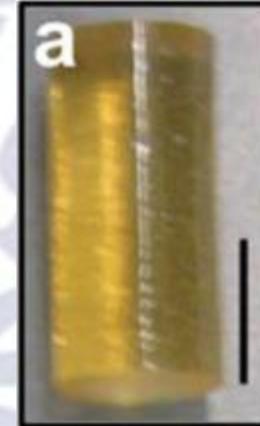
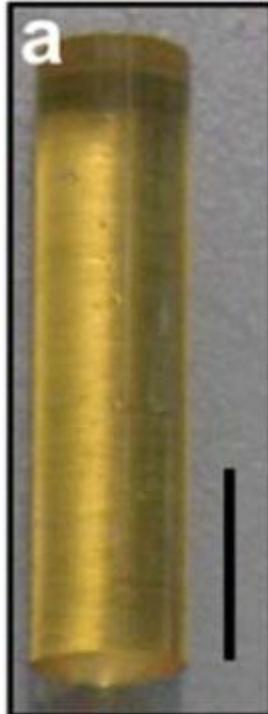
EGDA

vergine

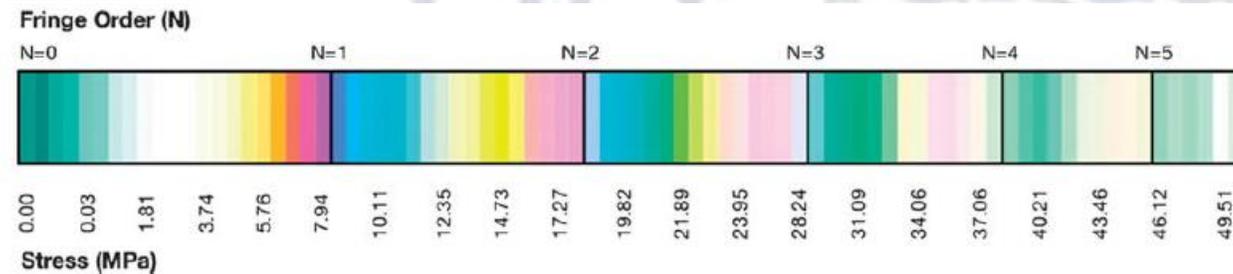
dopo test compressione

vergine

dopo test compressione



Isochromatic–stress calibration curve for TEG polymer



Erin B. Murphy The return of photoelastic stress measurements: utilizing birefringence to monitor damage and repair in healable materials, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 1438–1446

PROPRIETA' FUNZIONALI

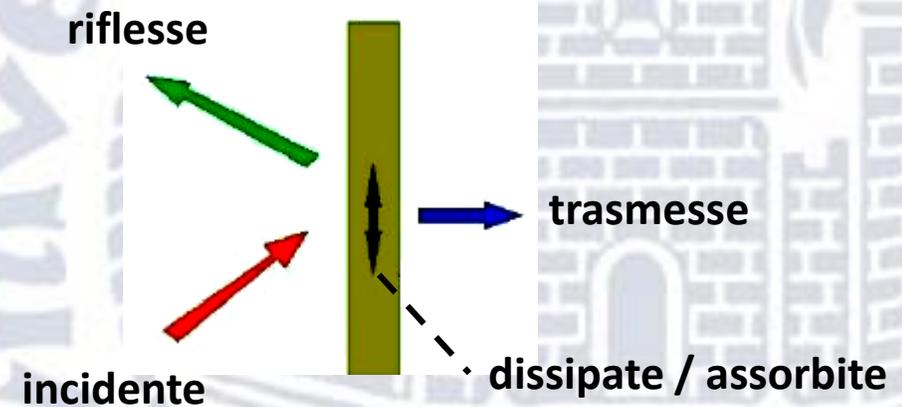
- Termiche
- Elettriche
- Magnetiche
- Ottiche
- **Acustiche**
- Diffusione



Proprietà acustiche

Le onde sonore, come tutte le onde elettromagnetiche possono essere

- ▶ riflesse
- ▶ assorbite
- ▶ trasmesse



Trasmissione

La *velocità del suono* (C) in un mezzo dipende

- dalle proprietà del mezzo:

$$C_L^{barra} = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

E : modulo elastico ρ : densità

propagazione lungo la superficie:

ν : modulo di Poisson

$$C_L^{piano} = \sqrt{\frac{E}{\rho(1-\nu^2)}}$$

corpo a 3D:

$$C_{3D} = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}}$$

propagazione trasversale:

G : modulo di rigidità

$$C_T^{piano} = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$$

se la frequenza è tale da dare flessione ($B = \text{bending}$):

$$C_B^{piano} = \sqrt{\frac{2\pi fh}{2\sqrt{3}} \frac{E}{\rho(1-\nu^2)}}$$

f : frequenza

h : spessore

Tutti i parametri che influenzano E , G , ρ , ν , etc vanno a modificare C !

C è influenzato da...

- dal suo stato: $C_{\text{fuso}} < C_{\text{solido}}$

$$C_L^{\text{barra}} = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

materiale **vetroso**:

$$n = 0.3$$

$$E \approx 10^3 \div 10^4 \text{ [MPa]}$$

$$C_L \approx 2000 \text{ m/s}$$

$$C_T \approx 1000 \text{ m/s}$$

$$C_{3D} \approx 2000 \text{ m/s}$$

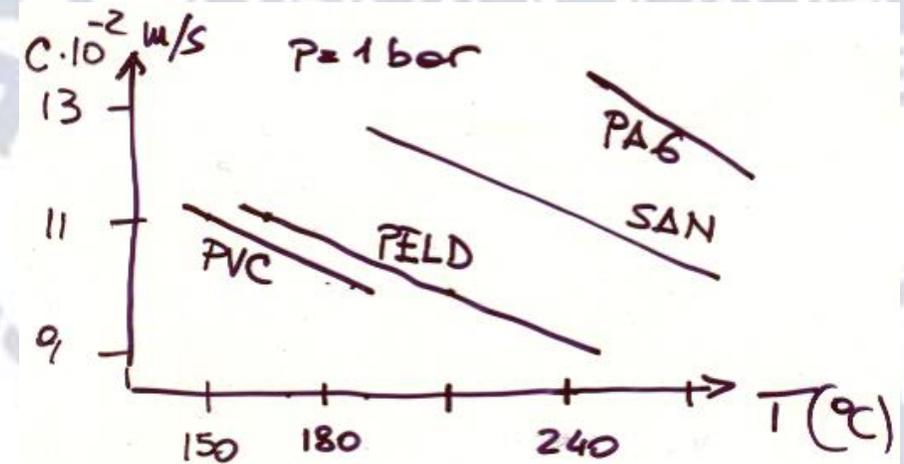
materiale **gommoso**:

$$n = 0.5$$

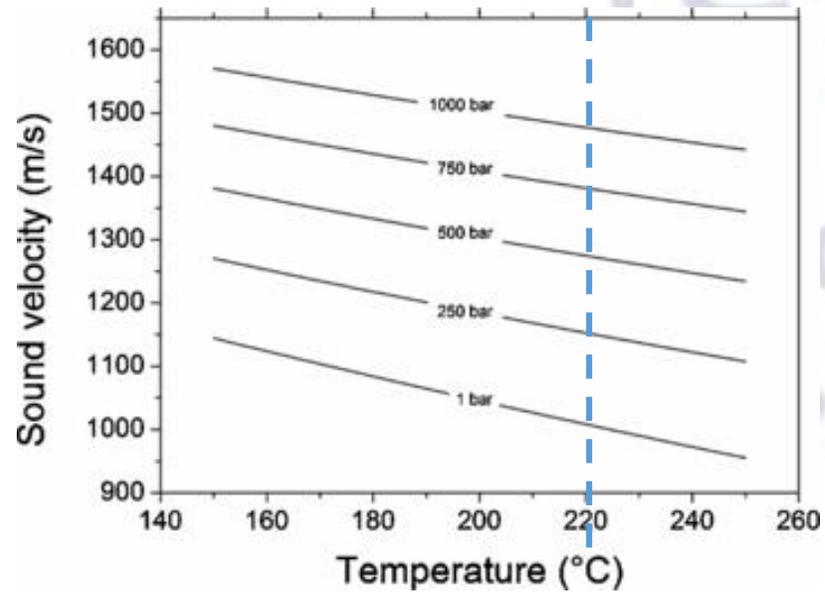
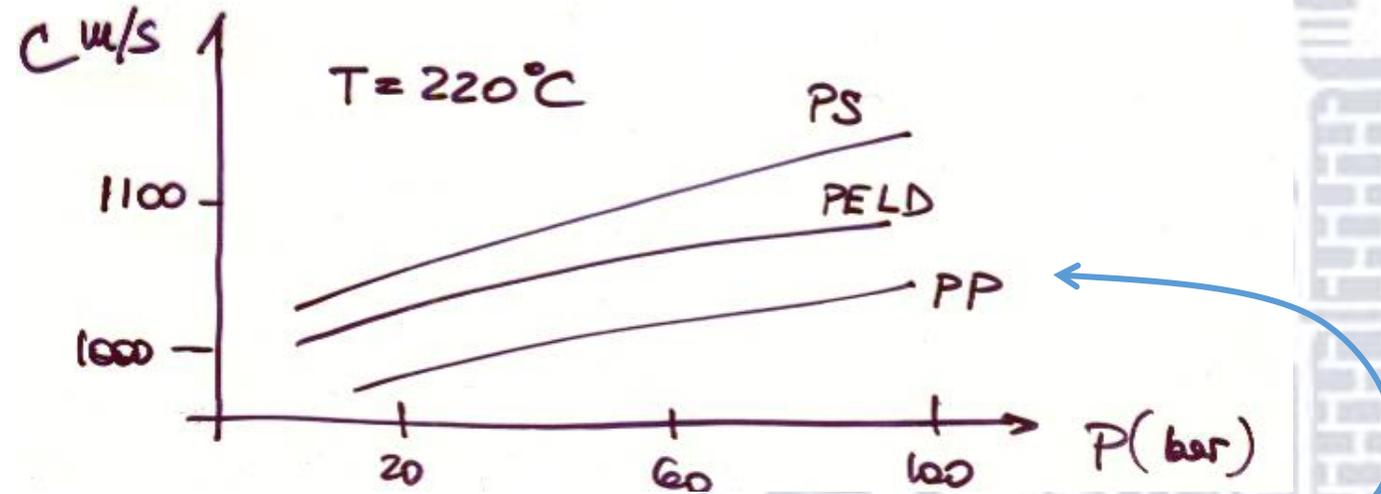
$$E \approx 1 \div 10^2 \text{ [MPa]}$$

$$C_L \approx 10 \div 400 \text{ m/s} \quad C_T \approx 6 \div 200 \text{ m/s} \quad C_{3D} \approx 2000 \text{ m/s}$$

- è funzione inversa della temperatura (fuso)



- è funzione della pressione (fuso)



Riflessione

frazione dell'onda sonora riflessa in ①:

$$r = \frac{z_2 - z_1}{z_2 + z_1}$$

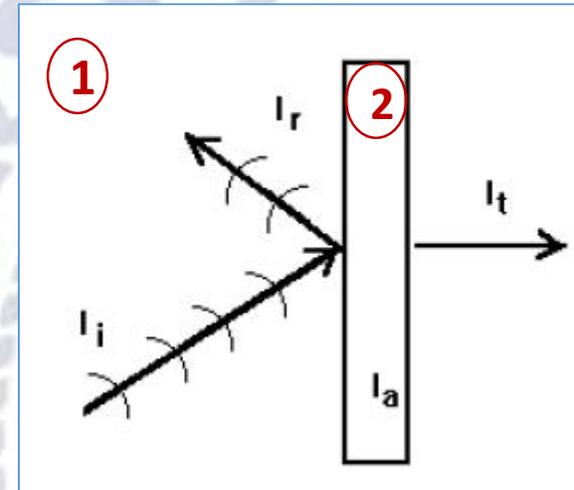
z : impedenza (resistenza) d'onda

$z_i = \rho_i \cdot C_i$ i : mezzo C_i : velocità del suono nel mezzo i

Per avere alta riflessione dev'essere:

$$z_2 \gg z_1 \quad \text{ovvero} \quad \rho_2 \gg \rho_1$$

⇒ utilizzo di cariche (BaSO_4 in PVC plasticizzato)



Considerando la parete isolante come MASSA:

$$r = 20 \text{Log} \frac{\pi f M}{z_0}$$

f : frequenza del suono

M : massa dell'isolante

z_0 : impedenza dell'aria

Per aumentare il potere riflettente (aumento dell'isolamento acustico) \Rightarrow
aumentare la massa $M \rightarrow$ **aumentare lo spessore del pannello**

Con il raddoppio dello spessore si ottengono SOLO 6 dB di riduzione!!!

Ogni 3dB la pressione sonora raddoppia – per rumore >80dB **problemi uditivi**

dB = decibel, decima parte del Bel

Bel: misura dell'attenuazione di onda sonora

Attenuazione di 1 B: quando la potenza dell'onda P in uscita è 10 volte minore di quella entrante

[attenuazione di n B : $n = \text{Log}(P_{in}/P_{out})$]

$P \propto p^2$ p : pressione dell'onda \rightarrow quindi si ha attenuazione di 1 B quando $p_{in} = 3,16 p_{out}$

\rightarrow ovvero $p_{out} = 0,316 p_{in}$

**Misura dell'intensità
del suono**

Assorbimento

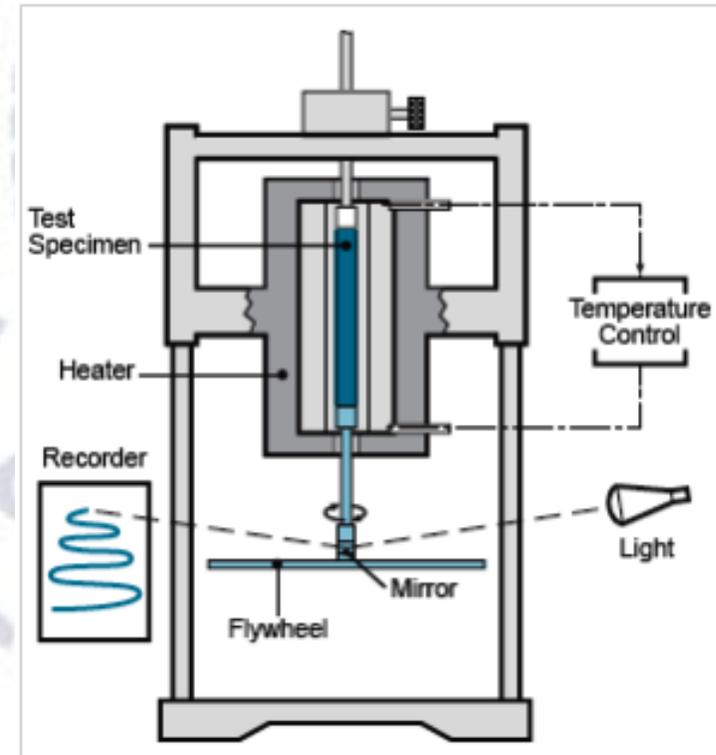
- dipende da $\text{tg}\delta$
- dipende da Δ , decremento logaritmico

Maggiore $\Delta \Rightarrow$ maggiore assorbimento
 \rightarrow comportamento gommoso

pendolo torsionale:

A_n ampiezza dell' n -esima oscillazione

$$\Delta = \ln\left(\frac{A_n}{A_{n+1}}\right)$$

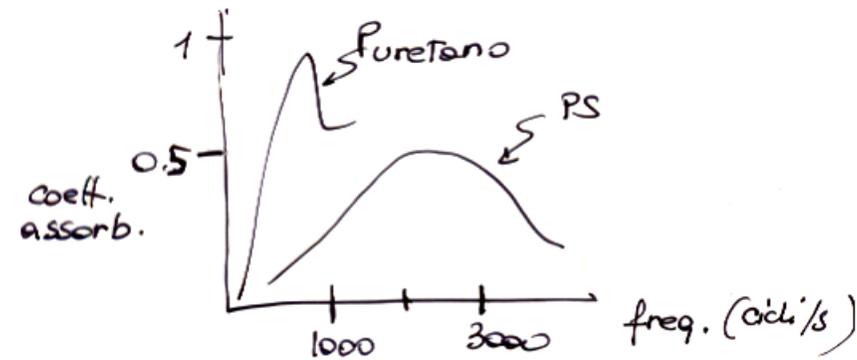


L'assorbimento del suono avviene mediante trasformazione dell'onda acustica (energia acustica) **in calore**

<i>materiale</i>	<i>condizioni</i>	Δ	<i>note</i>
p. amorfo	$T < T_g$	0.01 ÷ 0.1	
p. amorfo	$T > T_g$	0.1 ÷ 1	MIGLIORI
elastomeri		0.1 ÷ 1	ASSORBENTI
p. semicristallini	$T_g < T < T_m$	0.1	
p. rinforzati fibre	"	< 0.01	
legno	$T < T_g$	0.01 ÷ 0.02	
ceramici-vetro	$T < T_g$	0.001 ÷ 0.01	PEGGIORI
metalli	$T < T_m$	< 0.0001	ASSORBENTI

- Le schiume (polimeri espansi) avendo $z \approx z_0$ sono i materiali migliori quali *fonoassorbenti*.

NB: campi di frequenza diversa in cui si ha il massimo dell'assorbimento



- Meglio materiali con $T_g < T_{amb}$
 - termoplastici
 - elastomeri debolmente reticolati
- ⇒ utilizzo di elastomeri accoppiati a lamine metalliche per evitare vibrazioni di risonanza
- automobili

PROPRIETA' FUNZIONALI

- Termiche
- Elettriche
- Magnetiche
- Ottiche
- Acustiche
- **Diffusione**



Diffusione nei polimeri

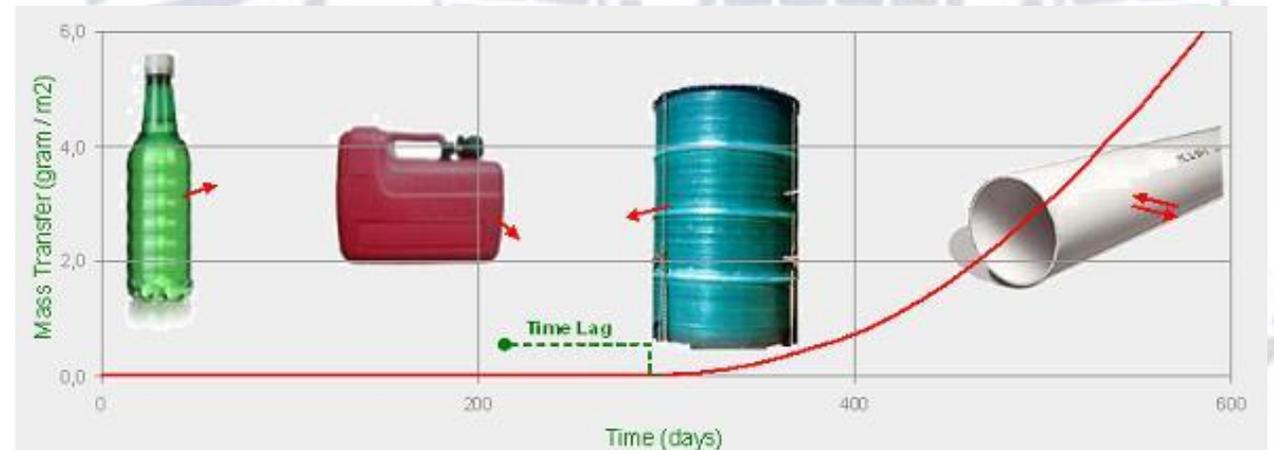
Maggior applicazione delle plastiche → contenitori / imballaggi
grazie a → resistenza chimica, bassa densità e resistenza meccanica

MA fluidi possono muoversi al suo interno
diffusione, permeazione o migrazione

⇒ riduzione di resistenza chimica e
di proprietà meccaniche

Il problema riguarda sia la plastica che
l'ambiente che la plastica dovrebbe
isolare/proteggere

interno ed esterno!

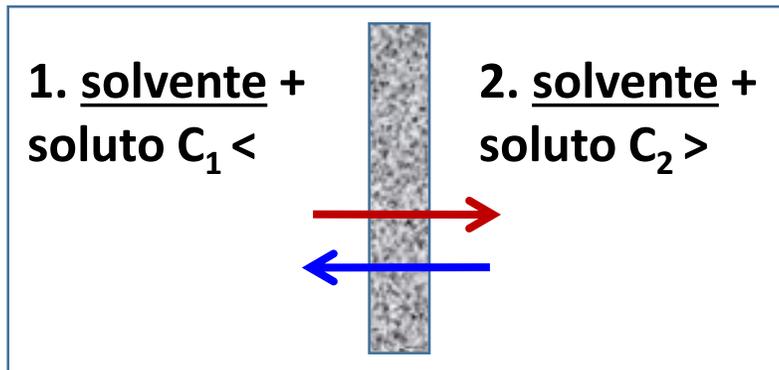


Si parla di:

osmosi inversa → liquidi

permeazione → gas

pervaporazione → liquidi e gas a bassa P e T (membrane)



osmosi: il solvente passa da 1 a 2 ($C_1 < C_2$) →

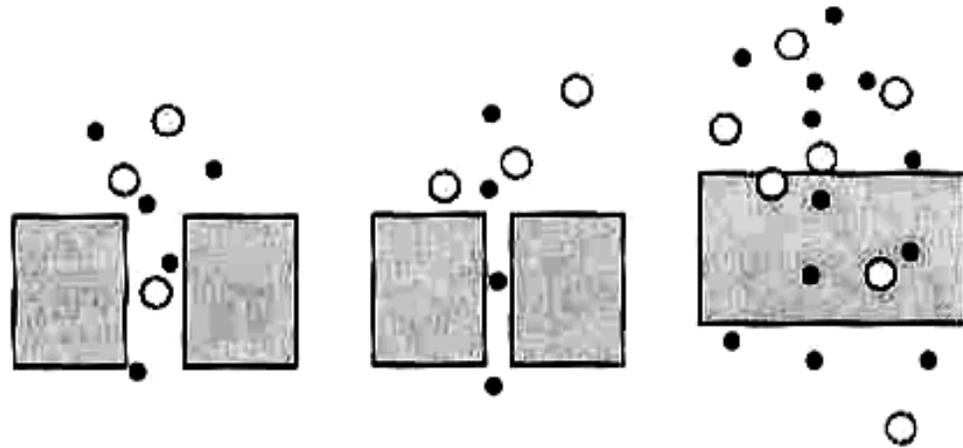
esiste $\pi = CRT$

osmosi inversa: solvente da 2 a 1 se $\exists \Delta p > \pi$

processo forzato

Il trasporto attraverso un materiale può avvenire secondo 3 meccanismi:

- ➔ massivo – presenza di flusso attraverso l'intero corpo
- ➔ **diffusivo** – a seguito di differenza in fugacità, attività, potenziale chimico fra le specie; (senza un gradiente di pressione applicato – permselettività)
- ➔ diffusione ristretta – dimensione dei pori dell'ordine delle dimensioni molecolari – agiscono come setacci molecolari.



permselettività: proprietà di una membrana di essere permeabile solo da certe specie di molecole o di ioni

Il passaggio di permeanti in un materiale può avvenire solo attraverso delle discontinuità della sua struttura

si possono distinguere 4 tipi diversi di discontinuità

- *fessure e/o rotture* micro e macroscopiche
- *pori e capillari* micro o macroscopici
- *lacune inter molecolari*
- *lacune intra molecolari*

→ diffusivo



Massivo

- *fessure e/o rotture* micro e macroscopiche

conseguenza di sollecitazioni meccaniche (abrasioni) o danneggiamenti fisici (rotture); si tratta generalmente di difetti accidentali e quindi la loro presenza e le loro conseguenze sono sostanzialmente imprevedibili;

forma e dimensione variabili

questo tipo di discontinuità può interessare

qualsiasi tipo di flusso → di *gas*

→ di *liquidi*

→ di *microrganismi (a seconda delle loro dimensioni)*

batteri: 0,2 ÷ 30 mm

spore di muffe: 2,5 ÷ 20 mm

spore di lieviti: 4 ÷ 12 mm

virus: 0,015 ÷ 0,25 mm

Massivo

- *pori (o microfori) e capillari (o canali)* micro o macroscopici

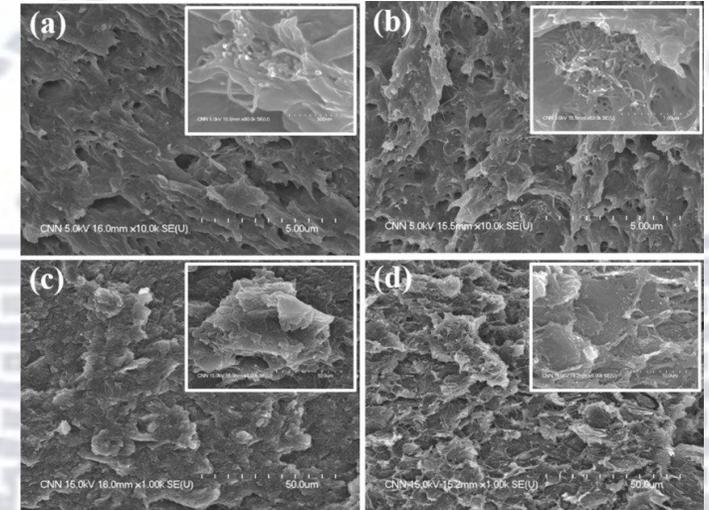
pori = diametro > rispetto alla profondità;

capillari = diametro < rispetto alla profondità

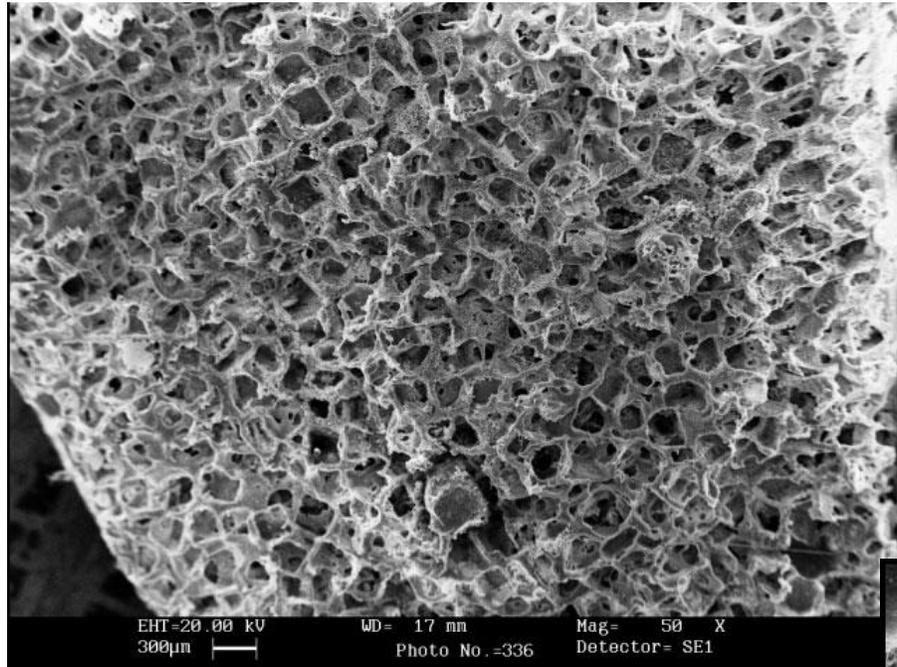
→ conseguenza di perforazioni o di una distribuzione non uniforme di componenti del materiale (cariche, pigmenti o altri ingredienti) oppure di difetti delle saldature

→ hanno dimensioni variabili

Anche attraverso queste discontinuità può avvenire qualsiasi tipo di flusso



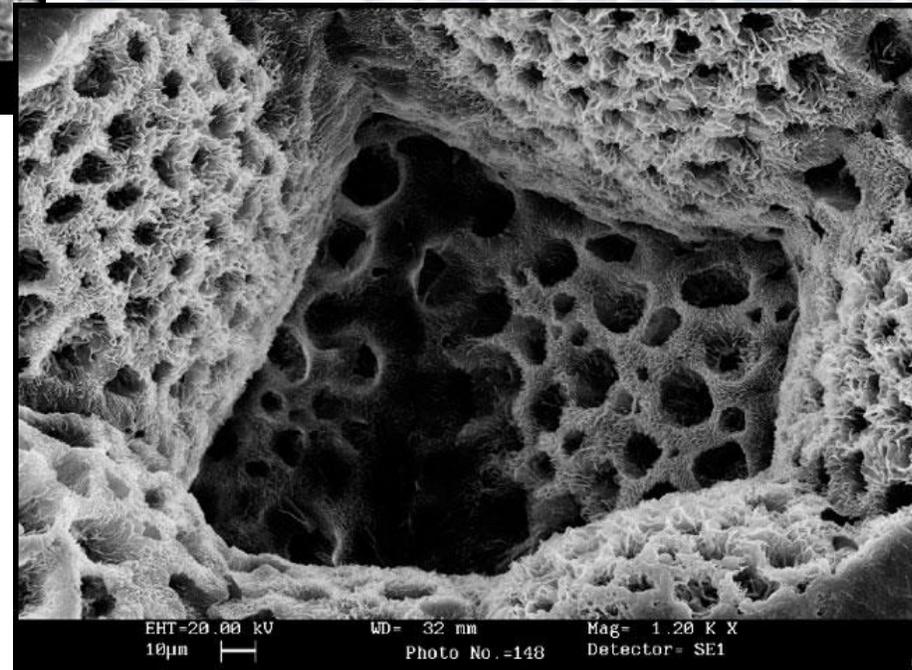
esempi di porosità



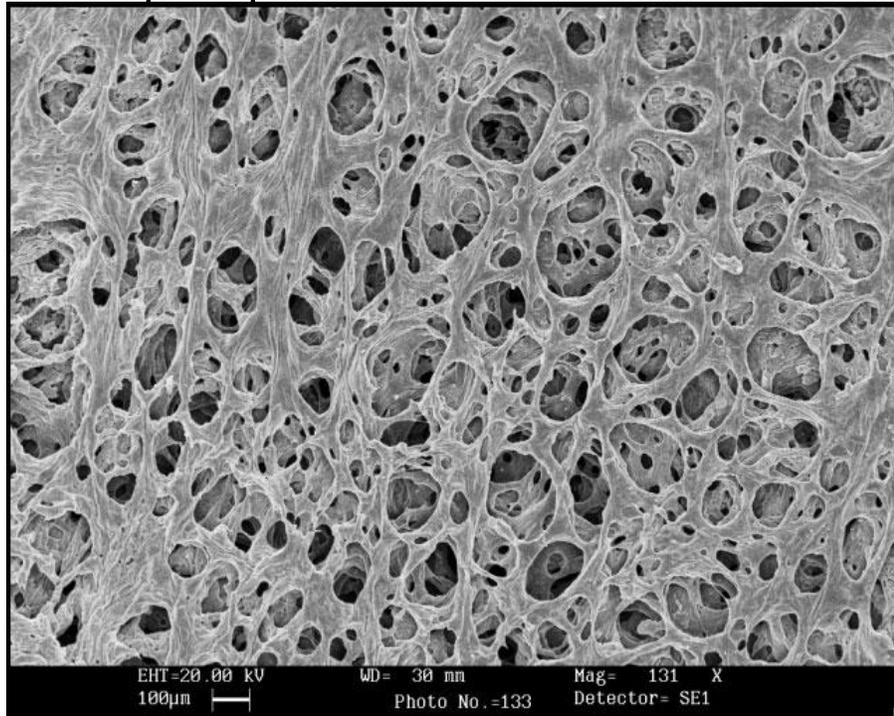
Scaffold 3D di PCL (Mw=60.000, Tg= -80°C
Tf=58°C) ottenuto per solvent casting/phase
inversion in soluzione etanolo/acqua

PCL = policaprolattone

Esempio di **microporosità** (circa 10 µm)
determinata dall'estrazione del solvente



esempi di porosità



Esempio di **macroporosità** (circa 200 nm) ottenuta con lisciviazione del cloruro di sodio. In relazione alle dimensioni e alla distribuzione spaziale dei cristalli è possibile modulare la dimensione dei pori all'interno della struttura

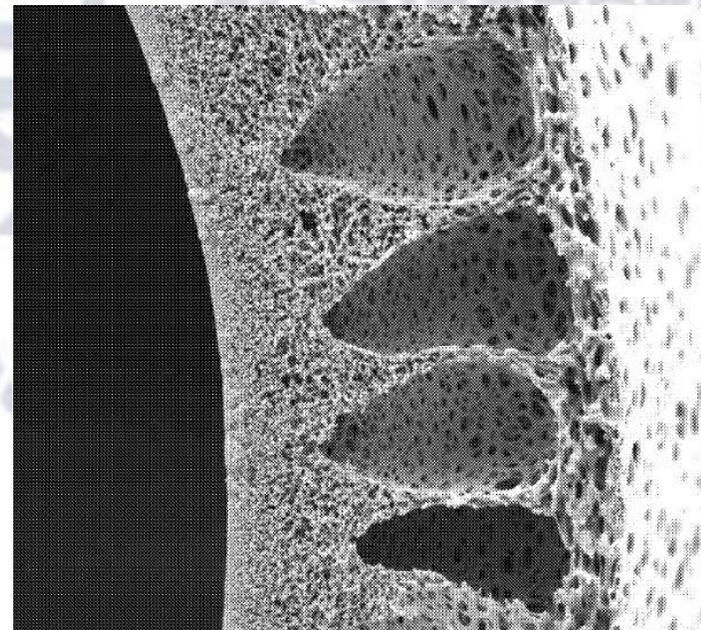


immagine di membrana in PVP
(polivinil pirrolidone) idrofilica

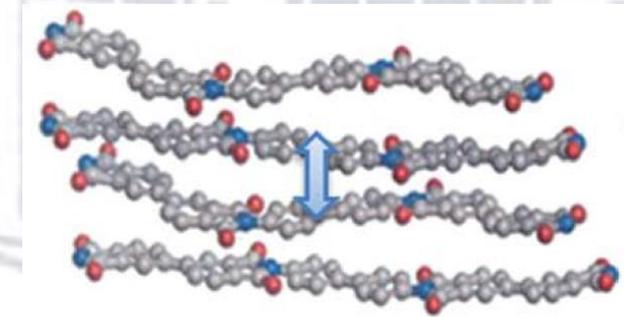
Diffusivo

- *lacune inter molecolari*

Sono spazi tra una molecola e l'altra

→ conseguenza della natura e della morfologia del polimero,

hanno dimensioni non costanti perché soggette ai *moti molecolari termici*

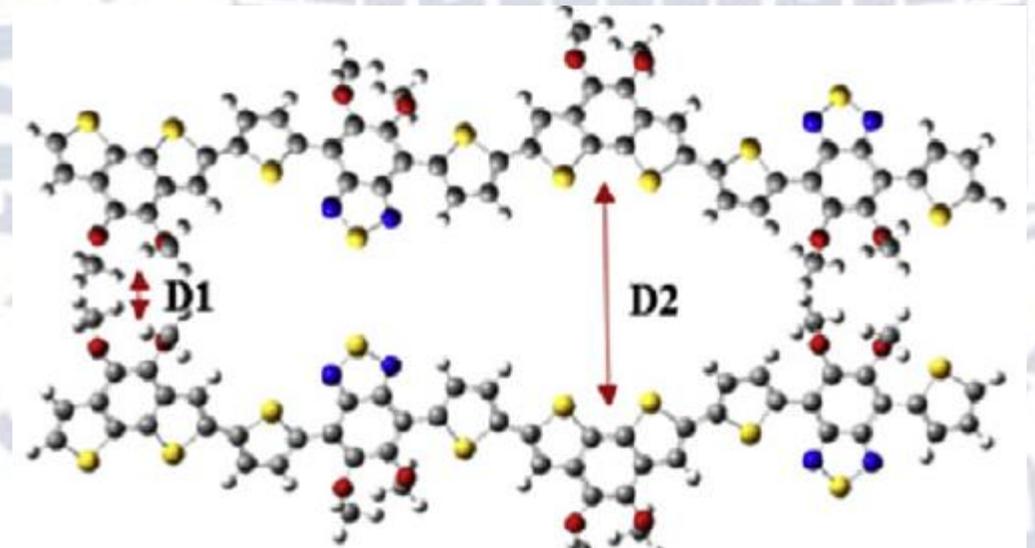
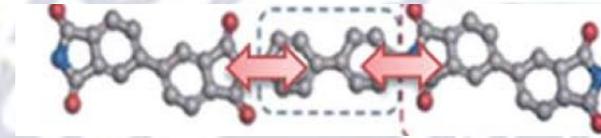


Diffusivo

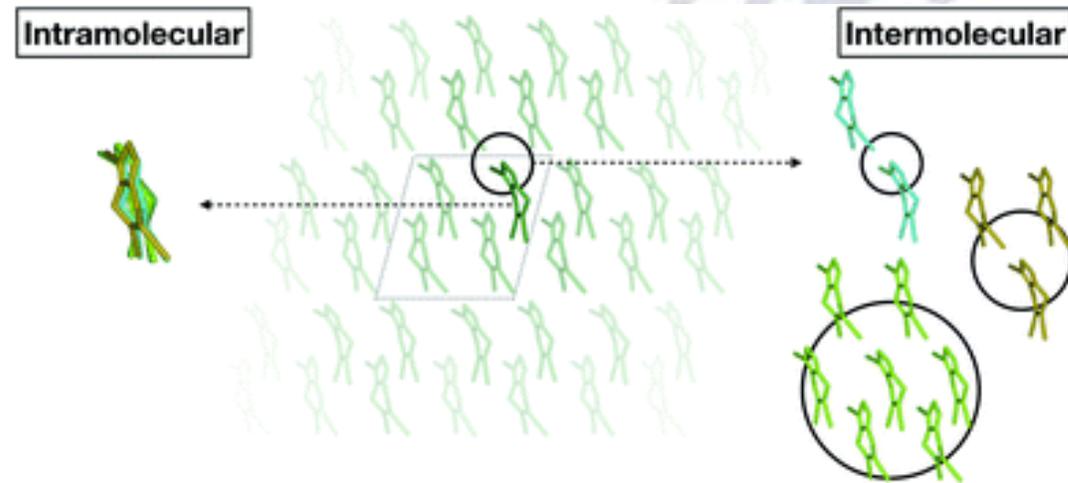
- *lacune intra molecolari*

Spazi presenti all'interno della molecola

Quando le molecole sono di grande dimensione (polimeri!) al loro interno è possibile che vi sia spazio sufficiente per il passaggio di piccole molecole; anche queste discontinuità del materiale, come le precedenti, non sono rigide e possono variare la loro dimensione per effetto di *moti termici*



Diffusivo



In entrambi i casi lo spazio «a disposizione» è correlato al **Volume libero**

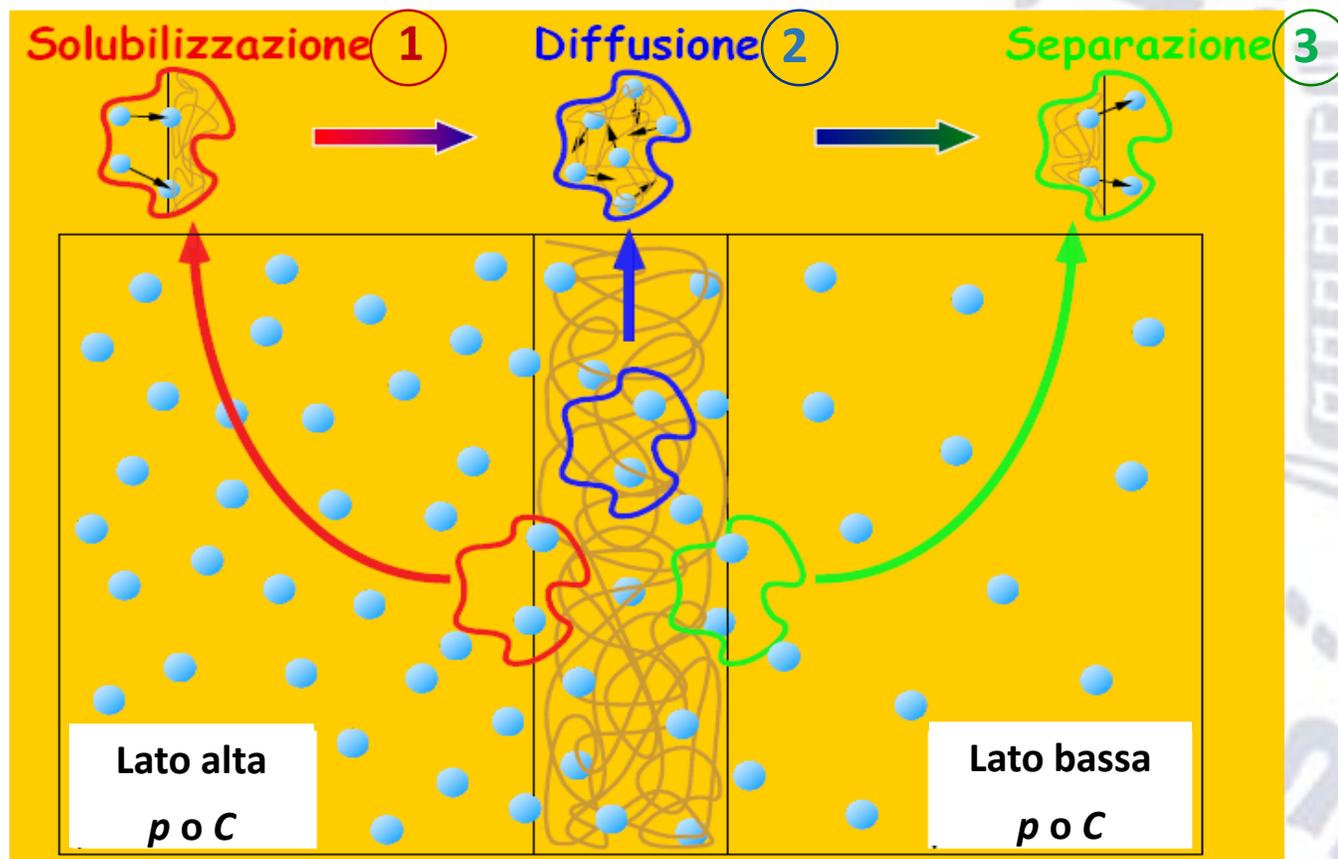


La diffusione relativa alle lacune, **ineliminabili nei polimeri**, è sempre di 5-7 ordini di grandezza inferiore al “flusso capillare”

La forza motrice della diffusione è la presenza di **gradC** o **gradP**

In generale, il *processo diffusivo* segue uno schema che prevede 3 stadi

0 adsorbimento



1 T, P, solubilità nel polimero, stato gommoso o vetroso del polimero
costante di solubilità S ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3} \text{bar}^{-1}$) del permeante nel mezzo permeabile

2 Struttura del polimero (reticolo elastico), affinità del polimero per la specie permeante
coefficiente di diffusione D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

3 de-adsorbimento ed evaporazione
inverso al primo (adsorbimento/
dissoluzione)

Gas e liquidi adsorbono su una superficie, diffondono attraverso lo spessore e de-adsorbono sull'altra interfaccia.

Se esiste **compatibilità chimica** tra il penetrante e il polimero, il primo passo sarà facilitato, mentre il terzo verrà rallentato

1 – adsorbimento / dissoluzione: **costante di solubilità S** [$\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$]

2 – diffusione: **coefficiente di diffusione D** [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

3 – de-adsorbimento / evaporazione: sino a raggiungimento di equilibrio
[di concentrazione o pressione parziale]

Teoria del Volume libero

Il volume libero è la frazione volumetrica non occupata dalle catene di polimero.

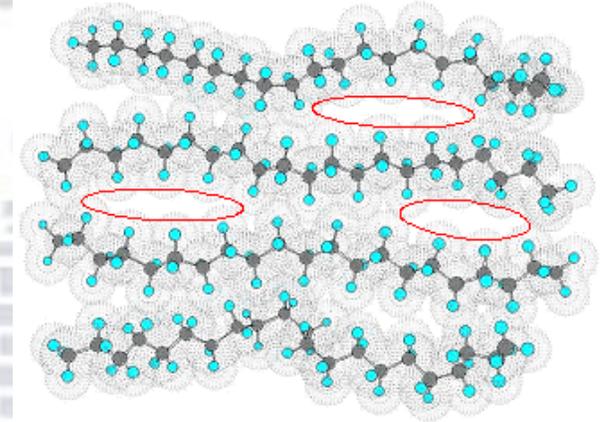
concetto utilizzato → viscosità, viscoelasticità, conducibilità elettrica, transizione vetrosa, snervamento plastico e **diffusione**

I primi tentativi di predire la diffusione → mettere in relazione il *coefficiente di diffusione* D di un penetrante con *il volume libero*.

Da ricerche sulla diffusione in corpi porosi con una distribuzione casuale dei pori è stato trovato che il coefficiente di diffusione è proporzionale al quadrato del volume libero: $D \propto V^2$

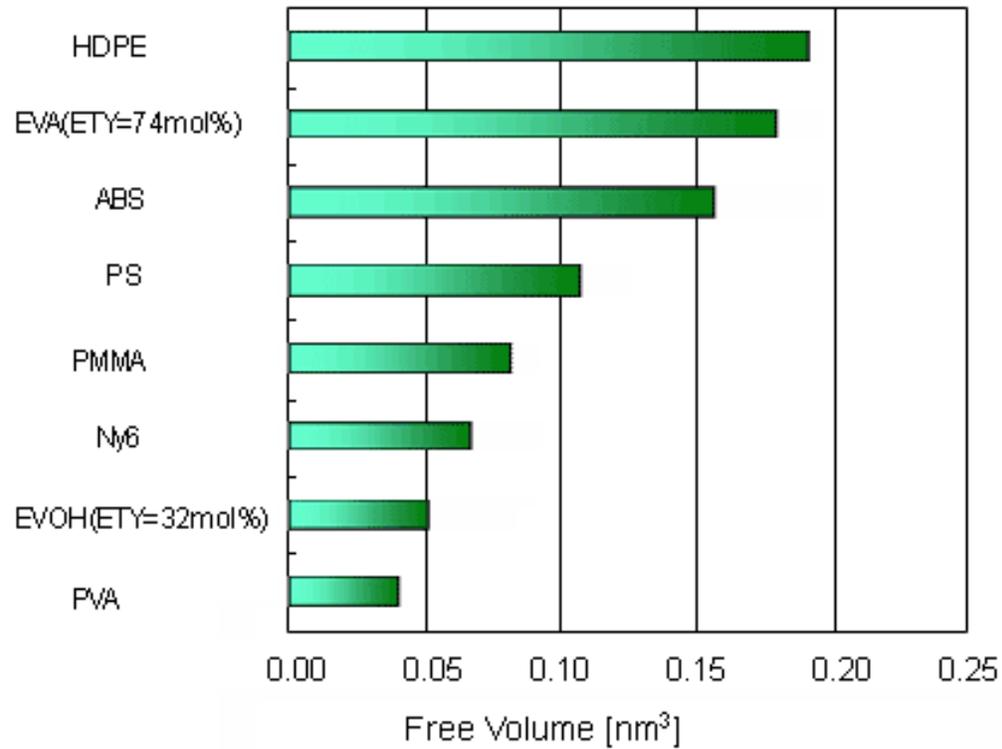
Modelli più recenti hanno cercato di considerare

- la distribuzione del volume libero
- la sua ri-distribuzione dinamica ← moti termici



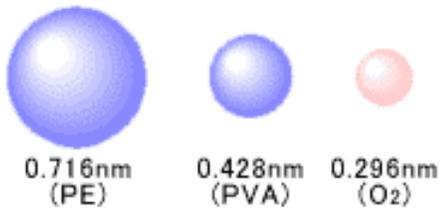
Volumi liberi per alcuni polimeri

NB: $f(T, \text{processo}, \text{cariche} \dots)$



Grande volume libero → simil liquido

Piccolo volume libero → simil solido



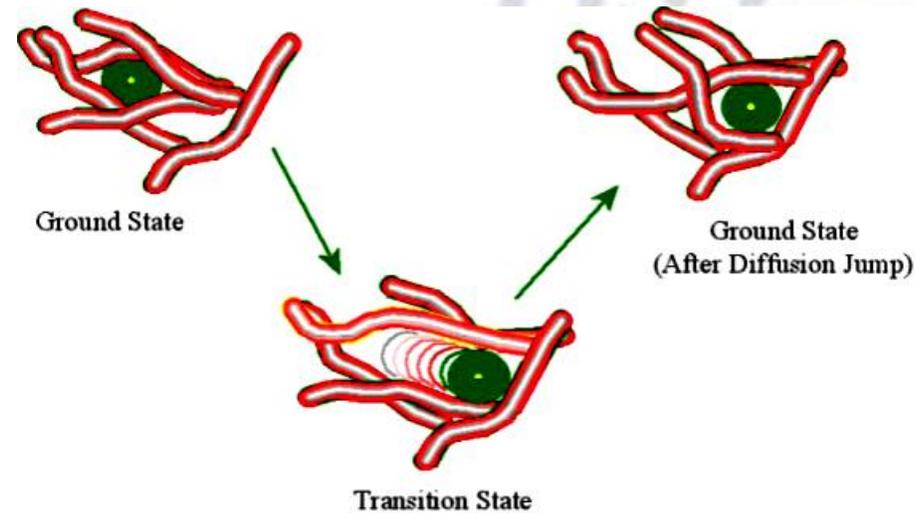
Diametri sfere equivalenti

Volume libero per PE e PVA e dimensione della molecola di ossigeno; il volume libero di PE è circa 3 volte la dimensione della molecola di ossigeno

La distribuzione del volume libero è studiata teoricamente utilizzando le teorie cinetiche e la dinamica molecolare

Da un punto di vista sperimentale, è possibile avere informazioni sul volume libero attraverso *diffrazione a piccolo angolo (SAXS – small angle x-ray scattering)*, *spettroscopia in fluorescenza* e *spettroscopia sulla vita di annichilazione positronica (PAS – positron annihilation spectroscopy)*; tutte tecniche che permettono di indagare dimensioni volumetriche su scala molecolare e atomica.

La teoria del volume libero implica che tale frazione di vuoto sia la dominante nel processo, essendo D proporzionale sia alla cinetica che alla probabilità di trovare sufficiente volume libero per il *salto* dei penetranti



A causa dei moti termici gli spazi (volume libero) variano le loro dimensioni ed il reticolo può considerarsi più o meno rigido a seconda del grado di libertà degli atomi che lo costituiscono e dell'energia di coesione che li caratterizza.

⇒ la diffusione di molecole attraverso il polimero dipende da:

- reticolazione (presenza e densità di reticolazione)
- rigidezza della catena ⇒ T_g
- cristallinità (presenza e %), dimensione e distribuzione dei cristalliti
- solubilità delle molecole nel polimero

Rigidezza della catena:

Polimeri vetrosi hanno bassa mobilità tra i segmenti e lungo tempo di rilassamento

Polimeri gommosi mostrano caratteristiche opposte (alta mobilità e basso tempo di rilassamento)

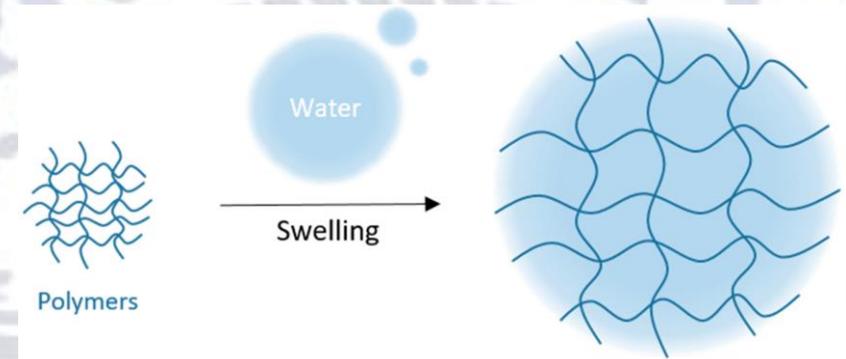
Fattori che provocano la **riduzione del volume libero**:

Termoindurenti // elastomeri reticolati → aumento % di **reticolazione**

Semicristallini → aumento % di **cristallinità**

Amorfi → aumento **rigidezza** delle catene

Polarità di gruppi funzionali all'interno del polimero possono avere influenza sul processo in funzione dalla natura del gas o del liquido



- 1-Molecole di gas e di liquidi che si solubilizzano nel polimero, lo rigonfiano (swell)
- 2-Il rigonfiamento può alterare la struttura polimerica forzando il riarrangiamento delle catene
- 3-La rottura della matrice polimerica indotta dal rigonfiamento causa l'aumento del volume libero

Il termine *permeabilità* si riferisce esclusivamente al flusso diffusivo degli **aeriformi** attraverso il volume libero

→ “flusso selettivo” per indicare un flusso in cui diversi aeriformi non attraversano il materiale tutti alla stessa velocità

→ “diffusione attivata” per sottolineare che il fenomeno avviene una volta superata un’energia di attivazione

Il meccanismo di permeazione è in effetti più complesso: è condizionato dall'interazione tra specie permeante e matrice permeata ed avviene sotto l'effetto di una forza motrice determinata dalla differenza di concentrazione, di pressione totale o di temperatura tra le due facce del materiale

Dinamica della permeazione

Il movimento del permeante è un processo fisico controllato da fattori sia termodinamici che cinetici

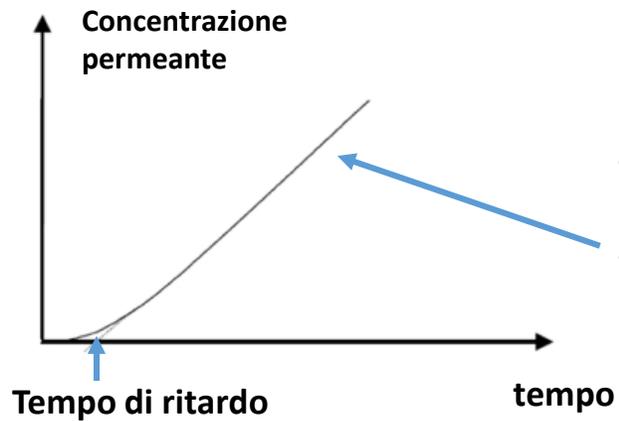
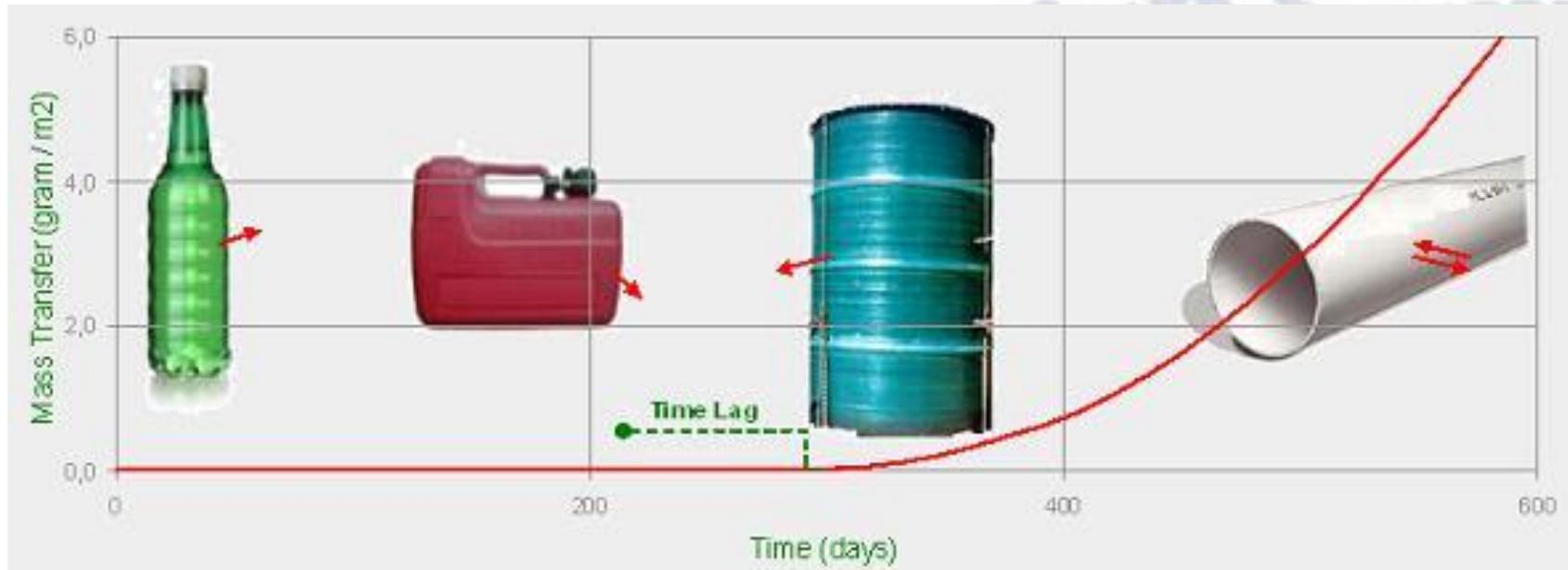
Il *contributo termodinamico* è nella fase di dissoluzione: il permeante si partiziona tra ambiente e polimero secondo fattori termodinamici

Il *contributo cinetico* è nella diffusione. La velocità netta dipende dalla velocità di movimento del permeante e dalla disponibilità di nuove lacune nel polimero

Il processo di permeazione può essere descritto dalle due leggi di Fick

Inizialmente il rapporto *quantità permeata/tempo* non è costante ma aumenta progressivamente nel cosiddetto *tempo di ritardo* (*lag time*) questa fase può essere anche molto breve ← funzione dello spessore

Dopo il *lag time* il flusso del permeante resta costante fin tanto che resta invariata la forza motrice.



Tempo di ritardo - stato iniziale → 2° legge di Fick

Stato stazionario → 1° legge di Fick

seconda legge di Fick → calcolo della variazione di concentrazione del permeante in condizioni di **velocità variabile** ⇒ durante il tempo di ritardo (**Lag time**)

$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{d^2c}{dx^2} \right)$$

una soluzione possibile → stima del tempo di ritardo

$$t_r = \frac{l^2}{6D}$$

t_r = tempo di ritardo (s)

l = spessore (cm)

La determinazione sperimentale del *lag time* rappresenta quindi un modo per stimare il coefficiente di diffusione D

Prima legge di Fick → calcolo del flusso di permeante nello stato stazionario ⇒ velocità costante

$$F = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)$$

F = flusso del permeante → volume (o massa) di aeriforme per unità di tempo e di superficie del mezzo permeato [$\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]

D = coefficiente di diffusione → [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

c = concentrazione del permeante nel mezzo permeato [$\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$]

x = lunghezza nella direzione del flusso [cm]

integrando la prima legge di Fick per lo spessore totale l ed il $Dc = c_1 - c_2$:

$$Q = \frac{A \cdot t \cdot D \cdot (c_1 - c_2)}{l}$$

Q = quantità di gas che attraversa la superficie A del materiale di spessore l nel tempo t , quando sussista una differenza di concentrazione del gas tra le due facce ($c_1 - c_2$),

D = coeff. di diffusione del gas nel polimero

Passando alle pressioni parziali (legge di Henry):

$$c = S \times p$$

↓
concentrazione del gas
nel materiale

S = solubilità espressa in massa o volume di gas disciolto nell'unità di
massa o volume del polimero per unità di pressione parziale
p = pressione parziale dell'aeriforme nella fase gassosa (bar)

$$Q = \frac{A \cdot t \cdot D \cdot S \cdot (p_1 - p_2)}{l}$$

coefficiente di permeazione

$$P = D \cdot S$$

$$\text{o } KP = D \cdot S$$

$$[\text{cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24\text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}]$$

Ovvero

$$\frac{\Delta M_x}{\Delta t} = \frac{P A \Delta p_x}{L}$$

$$\frac{\Delta M_x}{\Delta t}$$

velocità stazionaria di permeazione di x attraverso il polimero

$$P$$

coefficiente di permeazione

$$A$$

area del polimero

$$\Delta p_x$$

differenza di pressione del permeante ai due lati del polimero

$$L$$

spessore del polimero

$$[\text{nmol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}]$$

KP è riferita ad *una specie permeante* in *uno specifico mezzo* permeabile ad una *data temperatura*

$$[\text{cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24\text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}]$$

definibile misurando la quantità di permeante (cm^3) che attraversa uno spessore unitario (mm), di una superficie unitaria (m^2), nell'unità di tempo (24h), per effetto di una differenza unitaria di pressione parziale (bar) del gas/vapore considerato

Variabili che influenzano la permeabilità

Relative a

1. *caratteristiche del materiale*
2. *condizioni al contorno*
3. *fattori tecnologici*

1. caratteristiche del materiale (polimero)

Struttura atomica:

presenza di gruppi funzionali differenti sulla catena del polimero → variazione di permeabilità anche di 5 ordini di grandezza.

Gruppi polari e idrofili, in genere, *riducono* la permeabilità dei gas ed aumentano quella al vapor d'acqua

Densità: può essere considerata una stima del volume libero tra le molecole del polimero

In generale i materiali a maggiore densità hanno minore permeabilità

O_2 è molecola APOLARE

in riferimento alla permeabilità all'ossigeno

Sostituente	KPO ₂ (relativa)
-OH	1
-CN	4
-Cl	800
-F	1 500
- Acrilico	1 700
- CH ₃	15 000
- Fenile	42 000
- H	48 000

polarità

Cristallinità: attraverso un materiale perfettamente cristallino non è possibile alcun fenomeno di permeazione

aumentando la frazione cristallina si riduce tanto la diffusione che la solubilità dei permeanti

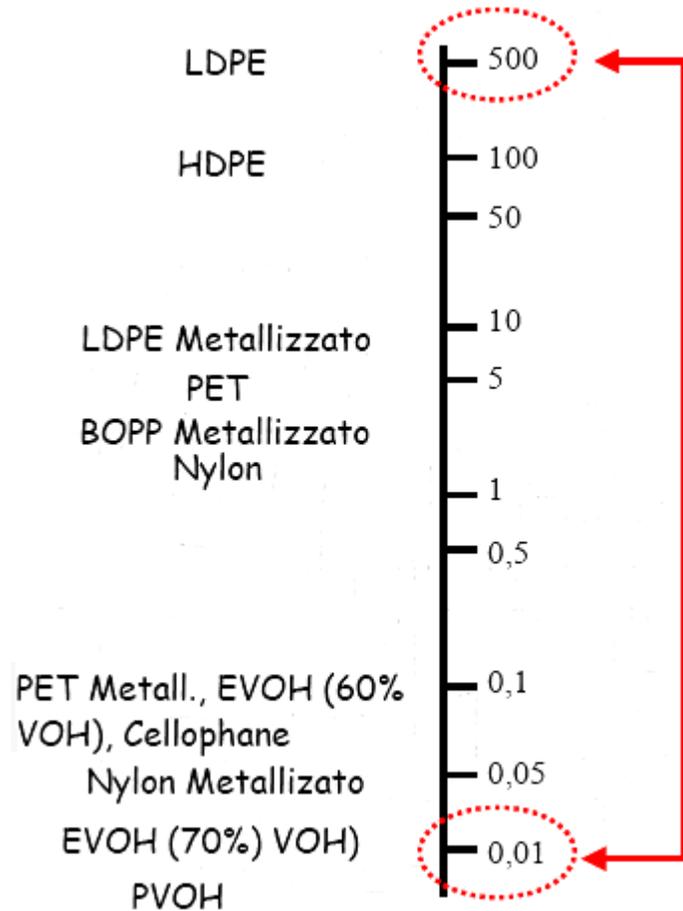
POLIMERO	% cristallinità	KPO ₂ (relativa)
Polietilene	50	4.3
Polietilene	80	1
Poliammide	20	5
Poliammide	40	1

Peso molecolare: ha un modesto effetto sulla permeabilità solo a bassi valori di peso molecolare: PM ↑, la permeabilità ↓

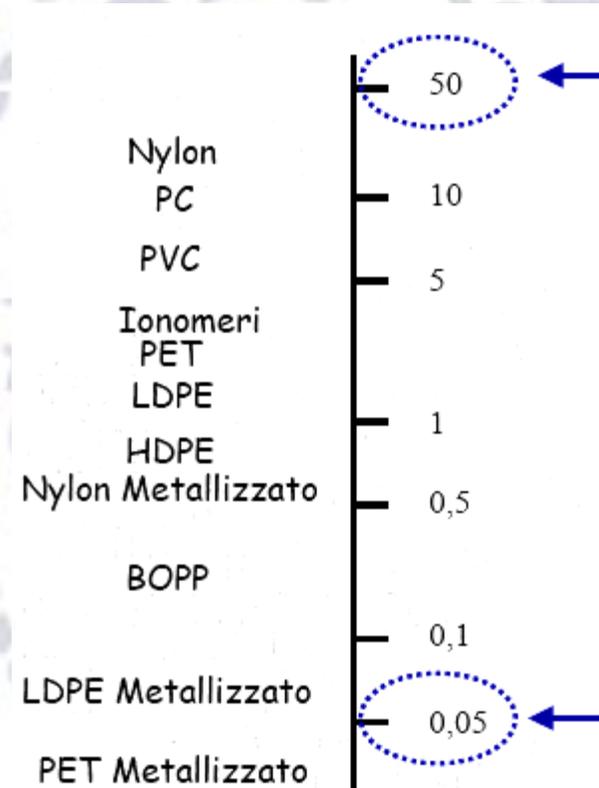
Transizione vetrosa: il valore di T_g in riferimento alla T_{ambiente} ⇒ comportamento gommoso o vetroso.

In vetroso la diffusione è decisamente più lenta, la diffusione non segue la legge di Arrhenius (dipendenza con T) e *non è applicabile la legge di Henry*

Valori relativi di permeabilità a O₂ di vari polimeri (espressi in u.a.)



Valori relativi di permeabilità a H₂O di vari polimeri (espressi in u.a.)



BOPP = PP bi-orientato
 EVOH = Etilene Vinil Alcool
 EVA = Etilene Vinil Acetato

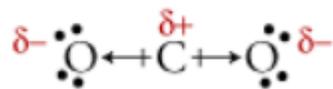
Permeabilità [$\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]

CO ₂	
PS	$6\cdot 10^{-12}$
PET	10^{-10}
PVC	$2\cdot 10^{-10}$
HDPE	$6\cdot 10^{-9}$
PP, LDPE, PC	10^{-8}

O ₂	
PS	10^{-8}
PP, LDPE	$3\cdot 10^{-9}$
PC	$2\cdot 10^{-9}$
HDPE	10^{-9}
PET	$8\cdot 10^{-11}$
PVC	$4\cdot 10^{-11}$



aumenta



anche CO₂ è molecola apolare

2. condizioni al contorno (ambiente)

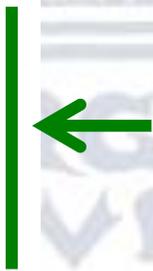
Umidità relativa: l'influenza dell'umidità relativa sulla permeabilità dei gas riguarda esclusivamente polimeri polari ed idrofili

L'umidità può agire da plastificante della struttura, aumentando di molto la velocità di diffusione

POLIMERO (UR%)	KPO ₂ (relativa)
Polivinilalcool (0)	1
Polivinilalcool (95)	4800
Cellophane (0)	1
Cellophane (95)	1500
Poliammide, Nylon 6 (0)	1
Poliammide, Nylon 6 (95)	4.3
Copol. etilenvinilalcool (0)	1
Copol. etilenvinilalcool (95)	120

Effetto dell'acqua sul coefficiente di permeabilità di O₂

Polimero	$P \cdot 10^{11} \left[\frac{\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \right]$	
	0 % RH	100 %RH
PVOH	0,0006	1,5
Cellulosa	0,0078	12
Nylon 6	0,06	0,3
PVA	3,3	9
Copol. Acrilonitrile-Stirene	0,06	0,06
PET	0,42	0,36
HDPE	6,6	6,6
LDPE	28,8	28,8



Pressione totale: nel caso di gas, la costante di permeabilità è indipendente dalla pressione assoluta del gas che diffonde. **MA** se \exists interazioni tra la specie permeante e la matrice permeata, la permeabilità aumenta al crescere della pressione \rightarrow >ads. superficiale >solubilità >diffusività

Differenza di pressione parziale:

è la **forza motrice** del fenomeno \Rightarrow direttamente proporzionale alla velocità di diffusione

Una differenza di pressione parziale può sussistere anche in presenza di un'opposta differenza di pressione totale:

in una bottiglia di materiale plastico contenente una bevanda carbonatata è possibile la permeazione di ossigeno dall'aria ambiente pur se il contenitore presenta una pressione totale interna (per la sovrappressione di CO_2) superiore di 5-10 volte a quella esterna

Temperatura: la temperatura influenza sempre e notevolmente la permeabilità adsorbimento/desorbimento, solubilità e diffusione sono tutti processi strettamente dipendenti dalla temperatura.

Le relazioni che legano i coefficienti di diffusione e di solubilità (D e S) alla temperatura, sono di natura esponenziale e seguono la legge di Arrhenius

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)$$

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right)$$

E_d = energia di attivazione della diffusione

E_s = energia di attivazione della solubilizzazione

D_0, S_0 = pre-esponenziali, frazione dei coefficienti di diffusione e solubilizzazione indipendenti dalla temperatura (hanno le stesse unità di misura di D e S);

R = costante universale dei gas [$\text{J mole}^{-1} \text{K}^{-1}$]

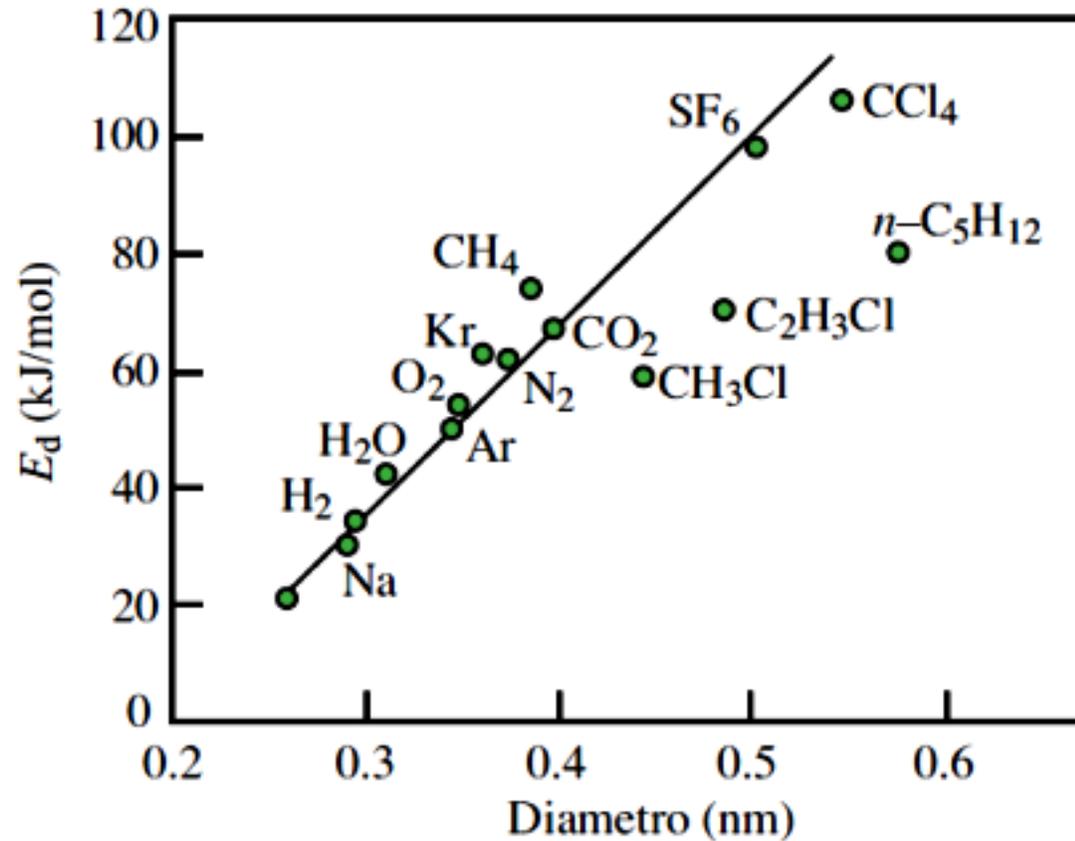
T = temperatura assoluta [K]

$E_d > 0$ elevata \Rightarrow un aumento di T fa aumentare esponenzialmente la diffusione

Riguardo la solubilità (E_s) è necessario distinguere tra gas e vapori:

- per *gas* l'energia di attivazione E_s è positiva
- per i vapori $E_s < 0$ bassa \Rightarrow la solubilità \downarrow se $\uparrow T$

E_d aumenta all'aumentare della dimensione del permeante



E_d di alcune specie per la diffusione nel PVC

Energia di attivazione *apparente* del processo di permeabilità

$$E_p = E_d + E_s$$

In genere è positiva e piuttosto alta per l'effetto prevalente dell'energia di attivazione della diffusione \Rightarrow un innalzamento termico corrisponde ad un aumento consistente della permeazione

$$KP = KP_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right)$$

Per *vapore d'acqua* l'aumento di T ha effetto maggiore

\uparrow diffusività e \downarrow solubilità MA $\uparrow\uparrow$ tensione del vapore a parità di UR
dell'ambiente $\Rightarrow \uparrow$ la forza motrice della diffusione

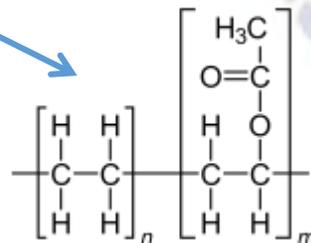
Quando un polimero si equilibra con un ambiente umido, assorbe acqua. La quantità di acqua nel polimero può essere molto bassa (*poliolefine*) o elevata (*copolimeri EVA*)

L'acqua assorbita non influenza la permeabilità

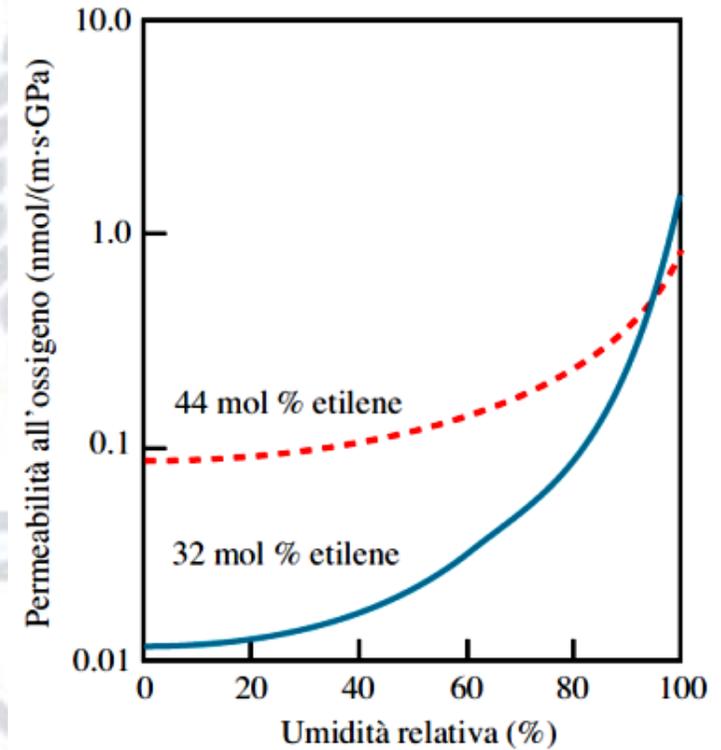
- poliolefine
- copolimeri del vinilidene cloruro
- copolimeri dell'acrilonitrile

influenza molto la permeabilità in

- copolimeri EVA
- PA



Permeabilità a O_2 di
copolimeri EVA a 20°C



Tipo di gas:

Per i gas che più interessano gli imballaggi alimentari (O_2 , N_2 e CO_2), non esiste alcuna relazione tra dimensione molecolare e permeabilità

Permeabilità $CO_2 > O_2 > N_2$

MA

Diametro molecolare CO_2 (3,4 Å) $>$ O_2 (3,1 Å) $>$ N_2 (3,0 Å)

I rapporti di permeabilità (\rightarrow selettività) di O_2 , N_2 e CO_2 sono \sim costanti in tutti i polimeri utilizzati per il confezionamento \Rightarrow possibilità di stima la permeabilità di un gas avendo misurato quella di un altro

Per molti polimeri le permeabilità di N_2 , O_2 e CO_2 stanno in rapporto

1 : 4 : 14

Per molti polimeri le permeabilità di N₂, O₂ e CO₂ stanno in rapporto
1 : 4 : 14

Valori tipici [nmol/(msGPa)]

	<i>min</i>	<i>max</i>
N ₂	5·10 ⁻³	÷ 100
O ₂	0,1	÷ 1000
CO ₂	0,1	÷ 3000

min = copol.del vinildencloruro e EVA
max = PS

[nmol·m⁻¹·s⁻¹·GPa⁻¹]

Per PET, PVC, PE, PP valori intermedi [nmol/(msGPa)]:

N ₂	2
O ₂	8
CO ₂	50

MATERIALE	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /O ₂
Poliestere tereftalato (PET)	4.4	31	7
Poliammide	3.8	16	14.2
Polivinilcloruro non plastificato	3	25	8.3
Polietilene a bassa densità	2.9	19	6.5
Polietilene ad alta densità	3.9	13	3.3
Polistirene	3.8	30	7.9
Polipropilene orientato	4.6	12	2.7

3. *Fattori tecnologici*

Plastificanti: rendono più “*morbido*” il reticolo polimerico favorendo la diffusione
⇒ aumentano la permeabilità.

Cariche: possono ridurre la diffusione se le particelle agiscono da barriera fisica
(in quanto inorganiche hanno alta densità, reticoli cristallini rigidi e quindi bassissima diffusività)

MA **possono creare discontinuità** nella massa del polimero ⇒ aumentare considerevolmente la permeabilità a gas e vapori

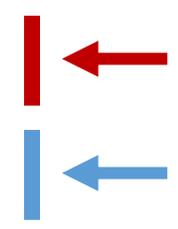
% di CaCO ₂ aggiunto	KPO ₂ (relativa)
0	1
15	2
25	4

Cariche: sono efficaci a ridurre la permeabilità solo se il polimero le bagna!

⇒ Trattamenti superficiali per aumentare la **bagnabilità**

influenza sulla permeabilità di O₂ in PE

	CaCO ₃ volume %	Tipo di CaCO ₃	Permeabilità O ₂ nmol/(m·s·GPa)
	0		960
Aumenta con la % di carica	15	non trattato	~ 2000
	25	non trattato	~ 4000
Diminuisce con la % di carica	15	trattato	500
	25	trattato	300



Solventi residui: conseguenza del processo di produzione impiegato, oppure a seguito di operazioni di stampa o di accoppiamento.

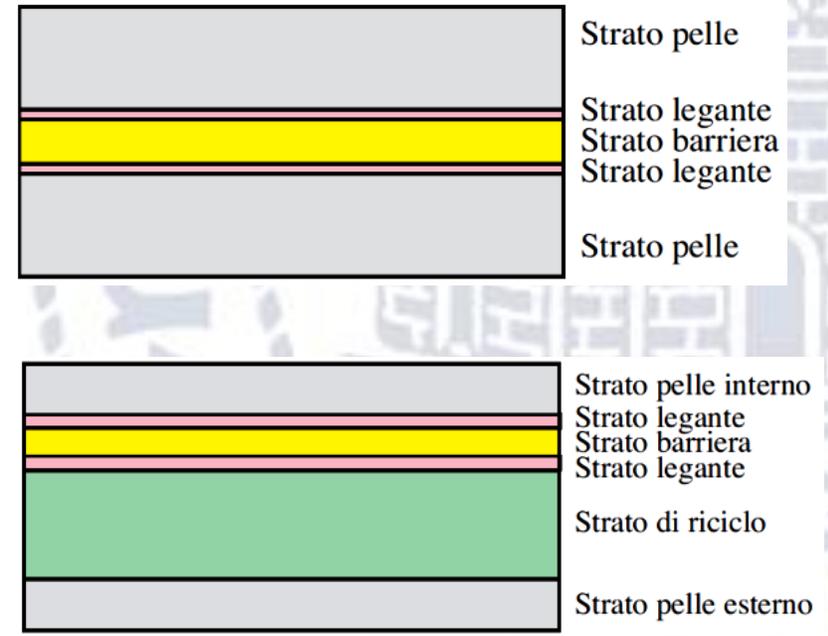
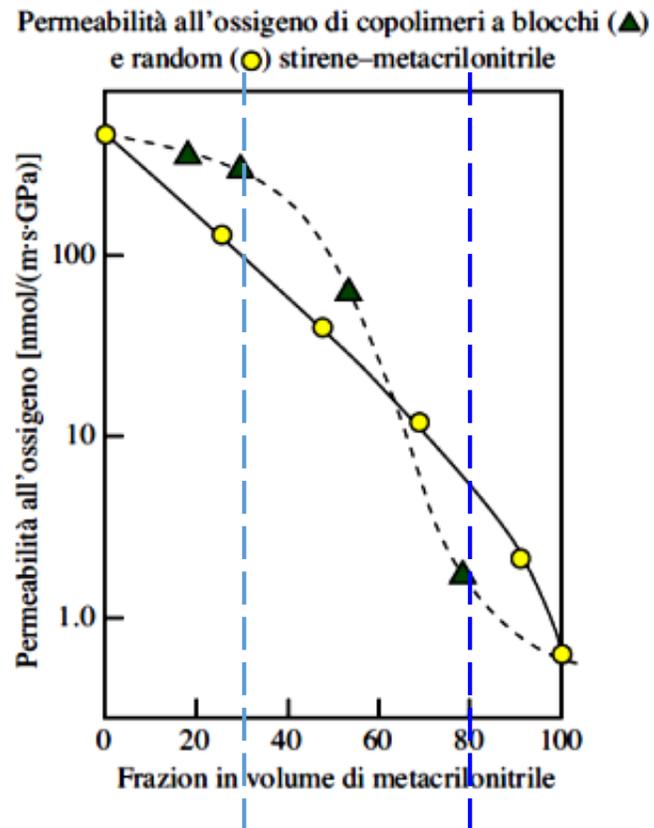
La loro presenza aumenta *sempre* la permeabilità ai gas.

Orientazione: operazione che viene fatta sul manufatto finito (pellicola o contenitore) per migliorarne le prestazioni meccaniche, ottiche e **diffusionali**. Se il polimero è semicristallino, grande effetto sulla permeabilità: >orientazione \Rightarrow < permeabilità \rightarrow **l'orientazione riduce il volume libero**

Polimero	Orientazione (%)	KPO ₂ (relativa)
Polipropilene	0	1
Polipropilene	300	0.57
Poliestere tereftalato	0	1
Poliestere tereftalato	300	0.68
Polistirene	0	1
Polistirene	300	0.88

Polimero	Grado di orientazione (%)	Permeabilità O ₂ nmol/(m·s·GPa)
Polipropilene	0	300
	300	160
Polistirene	0	840
	300	600
Poliestere	0	20
	500	10
Copolimero 30-70 stirene-acrilonitrile	0	2.0
	300	1.8

Miscele di polimeri, copolimerizzazioni e strutture composite: molte delle strutture flessibili utilizzate per il packaging sono a base di *copolimeri*, miscele di polimeri differenti (*blends*) o accoppiate/coestruse con polimeri diversi (*strutture composite*). La finalità è diminuire la permeazione.



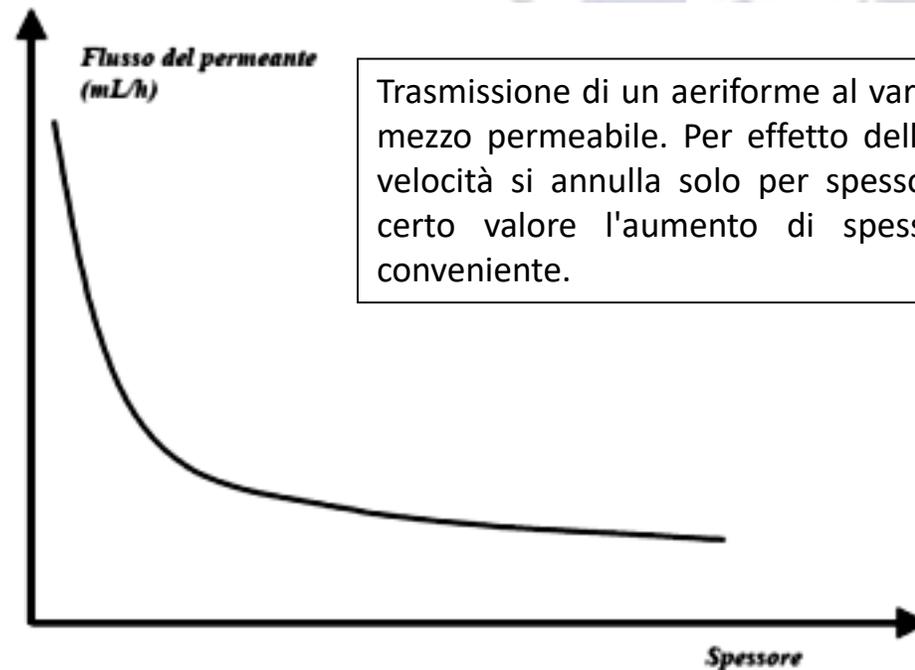
Tipico film coestruso d = 1270mm

Dopo formatura contenitore d = 510mm con strato barriera di 25-75mm

Superficie: \exists proporzionalità diretta tra superficie del materiale permeabile e quantità di gas o vapore trasmesso nell'unità di tempo

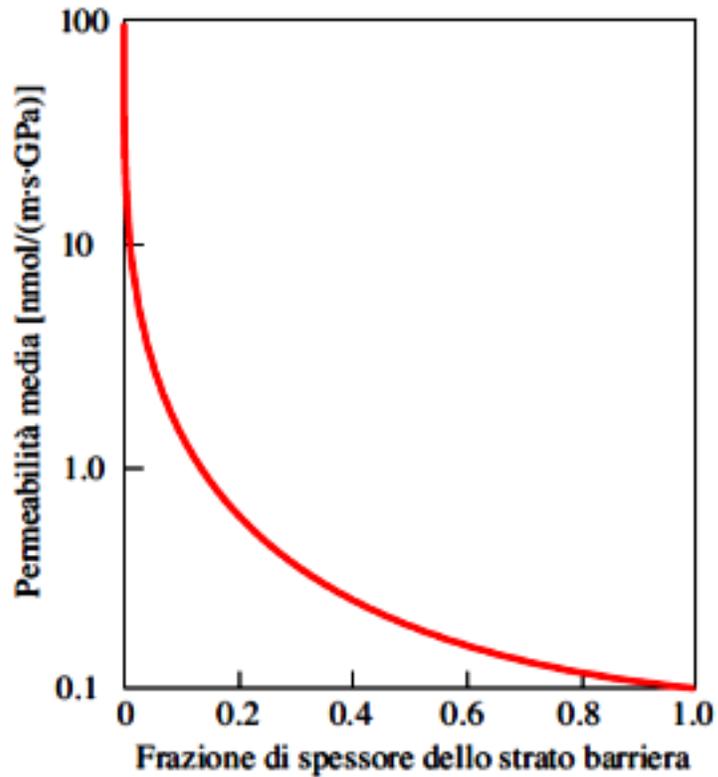
Spessore: la quantità di gas o vapore permeato nell'unità di tempo è inversamente proporzionale allo spessore

Aumentando oltre un certo limite lo spessore del materiale non si ha un reale guadagno in termini di barriera ma solo un aumento dei costi e del peso dell'imballaggio



Trasmissione di un aeriforme al variare dello spessore del mezzo permeabile. Per effetto della relazione inversa, la velocità si annulla solo per spessori infiniti ed oltre un certo valore l'aumento di spessore non risulta più conveniente.

Variazione della permeanza per ipotetico bistrato al variare dello spessore relativo di uno **strato barriera con permeabilità di 0,1** e di uno strato non barriera con permeabilità 100



Esistono limiti di legge per la diffusione

- di ossigeno **in** alimenti → **da esterno**
- di plastificanti/monomeri **in** alimenti (migrazione) → da plastica

Esistono limiti di 'opportunità' commerciale per la diffusione

- di CO₂ **dagli** alimenti → **da interno**
- di aromi (piccole molecole) **dagli** alimenti → **da interno**

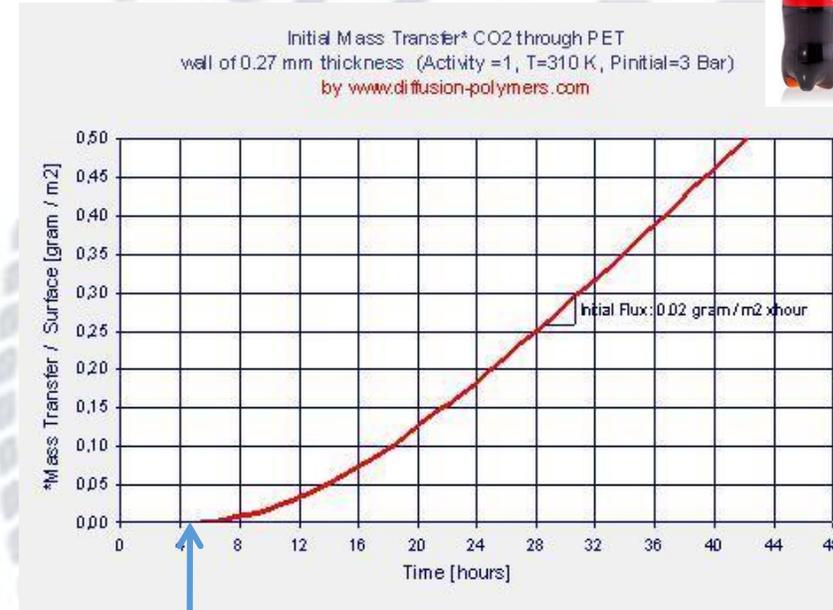
Massima tolleranza all'ossigeno di cibi e bevande commercializzati in confezioni a scadenza medio-lunga

Cibo o bevanda	Massima tolleranza a ossigeno, ppm
Birra (pastorizzata)	1-2
Tipici cibi a bassa acidità autoclavati latte, carne, verdura in scatola cibi per bambini, zuppe in scatola	1-3
Vino di qualità	2-5
Caffè (macinato fresco)	2-5
Prodotti a base di pomodoro	3-8
→ Succhi di frutta ad alta acidità	8-20
Bevande analcoliche gassate	10-40
Olio e condimenti	20-50
Liquori, marmellate, gelatine	30-100+

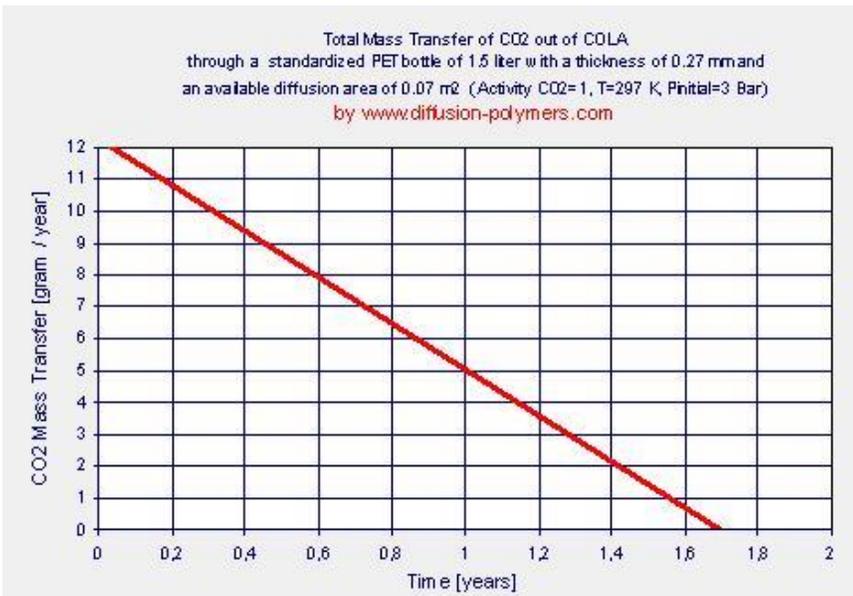
PET è una discreta barriera ai gas MA gas sotto pressione + bottiglie ermeticamente chiuse
→ porta a un trasporto considerevole attraverso le pareti.

Quantità di CO₂ che diffonde attraverso la parete
dalla produzione della bottiglia in 2 giorni
(trasferimento di massa iniziale)

in 2 anni (trasferimento di massa totale)



Lag time corto: dopo 4h le prime molecole di CO₂ escono dalla bottiglia



Andamento lineare nel tempo: si riduce il contenuto di CO₂
Dopo 1 anno resta in bottiglia solo il 25% della CO₂ iniziale

il PET è adeguato per dare protezione da O₂ per 100 giorni ad un succo di frutta?

Cibo o bevanda	Massima tolleranza a ossigeno, ppm
Succhi di frutta ad alta acidità	8-20



Esempio di calcolo

Un imballaggio per succo di frutta di dimensione:

sviluppo area = 0,045m² e spessore = 50,8mm = 50,8 · 10⁻⁶ m

contenuto: 500g

limite O₂ = 20 ppm

quindi 20x500/10⁶ = 0,01 g O₂

1 mol di O₂ pesa 32g

quindi moli O₂ = 0,01/32 = 3,125 · 10⁻⁴ mol

t = 100g = 8,64 · 10⁶ s

Dalla formula:

$$\frac{\Delta M_x}{\Delta t} = \frac{PA\Delta p_x}{L}$$

= 0 GPa

considerando che Dp = 2,1 · 10⁻⁵ GPa (p O₂ in aria- p O₂ in succo)

La massima permeabilità P risulta

P_{max} = 1,9 · 10⁻⁹ mol/(m·s·GPa)

Permeabilità [$\text{nmol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]

$$P_{\max} = 1,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{GPa})$$

Per PET, PVC, PE, PP valori intermedi :

N_2	2
O_2	8
CO_2	50

MA: PET ha $P = 8 \text{ nmol}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{GPa}) >$ di P_{\max}

→ NON è adeguato

Ovvero, considerando $P = 8 \cdot 10^{-9}$ [mol/(m·s·GPa)], la massa di O_2 che *passa* in 100 giorni risulta:

$$DM = P \cdot A \cdot D_p \cdot Dt/l = 12,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} > 3,125 \cdot 10^{-4} \text{ mol limite (20ppm)}$$

⇒ PET, con $P=8$ nmol/(m·s·GPa) non è considerato film barriera

MA è adeguato per bevande gassate:

Si ha perdita di CO_2 per assorbimento dalle pareti quando 500kPa (5atm) di CO_2 si equilibrano con il polimero.

Con spessori parete di 370mm e $P = 40$ nmol/(m·s·GPa) sono necessari molti mesi perché la perdita di CO_2 (15%) sia rilevante

PA6 e **PA6,6** : moderate barriere a O₂ e sensibili a UR / eccellenti barriere per aromi

PET: moderata barriera a O₂ / eccellente a aromi. La permeabilità a O₂ decresce lievemente all'aumento UR

PVC è moderata barriera a O₂; la presenza di plastificanti aumenta molto la permeabilità. PVC-p è impiegato per film da imballo domestici

Permeabilità di 3 tipici film da imballo domestici da parte di alcuni permeanti a 25°C

Permeante	Tipo di film		
	Copolimero vinilidene cloruro plastificato	PVC plastificato	Polietilene
Ossigeno, nmol/(m·s·GPa)	1.9	220	640
Vapor d'acqua ^a , nmol/(m·s)	0.055	0.30	0.19
<i>d</i> -limonene, MZU	130	1.1·10 ⁵	3.3·10 ⁵
dipropil disolfuro, MZU	1.1·10 ⁴	3.3·10 ⁶	6.8·10 ⁶

^a Misurata 37.8°C, 90% rh. MZU = 10⁻²⁰kg·m/(m²·s·Pa)

MZU (Modified Zobel Unit) definita come 10⁻²⁰kg m m⁻² s Pa⁻¹

Trasmissione di vapor d'acqua (WVTR [nmol/m·s]) a 38°C e 90%u.r.

Polimero	WVTR nmol/(m·s)	Polimero	WVTR nmol/(m·s)
Copolimeri del vinilidene cloruro	0.005–0.05	EVA, 32 mol % etilene	0.95
HDPE	0.095	Nylon-6,6 e Nylon 11	0.95
Polipropilene	0.16	Resine barriera nitriliche	1.5
LDPE	0.35	Polistirene	1.8
EVA, 44 mol % etilene	0.35	Nylon-6	2.7
PET	0.45	Policarbonato	2.8
PVC	0.55	Nylon-12	15.9

