

# PARTE SPERIMENTALE

## II.1 Analisi Calorimetria differenziale – DSC TA2920 e TA Q1000

La calorimetria differenziale è la tecnica che consente la valutazione delle temperature caratteristiche di un polimero (transizione vetrosa, fusione, cristallizzazione), dei rapporti tra le fasi cristallina ed amorfa, e della presenza di fasi indesiderate all'interno di un sistema polimerico. Tali informazioni sono ottenute attraverso la quantificazione dell'energia che il campione assorbe o cede affinché si porti alla stessa temperatura di un campione di riferimento.

Gli apparati DSC possono avvalersi di due differenti tecnologie: a flusso di calore o a compensazione di calore.

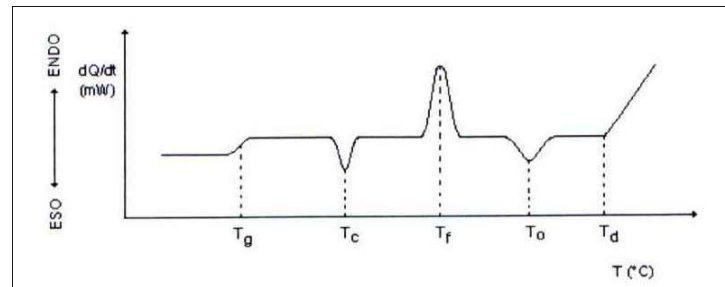
Negli strumenti a flusso di calore, heat flow DSC, un crogiolino contenente il campione C e uno crogiolino vuoto di riferimento R vengono posti all'interno della camera di misura, su una lastra sensibile caratterizzata da una resistenza nota. Questa lastra determina il flusso di calore dalla parete ai crogiolini con C e R. Si instaura una differenza di temperatura  $\Delta T$  fra i due crogiolino dovuta alle differenti capacità e conducibilità termiche di C e R.

Negli strumenti a compensazione di calore, power compensation DSC, i crogiolini con C e R sono isolati, ciascuno di essi ha il proprio elemento riscaldante e sensore di temperatura, vengono riscaldati in modo differenziato e la differenza di temperatura  $\Delta T$  è uguale a zero.

Le strumentazioni utilizzate in questa attività di ricerca si avvalgono della tecnologia a flusso di calore.

Il campione da studiare (3–10 mg) viene introdotto in un piccolo contenitore in alluminio, mentre un secondo contenitore vuoto funge da riferimento. Entrambi i contenitori vengono inseriti in una cella calorimetrica dotata di controllo di temperatura. Un programmatore di temperatura gestisce la cella che fornisce o sottrae calore alla cella calorimetrica in modo uniforme, ad una velocità preselezionata dall'operatore. La temperatura del campione e del riferimento vengono misurate mediante termocoppie e lo strumento provvede a calcolarne la differenza  $\Delta H$  (salto entalpico).

In assenza di transizione (cambiamenti termici) o reazioni da parte del campione il valore del flusso termico rimane costante durante il riscaldamento; quando invece nel campione si hanno transizioni si registra una variazione del  $\Delta H$  che avrà segno positivo o negativo a seconda che si verifichi un evento esotermico (cristallizzazione) o endotermico (fusione) come mostrato nella seguente figura.



Un tracciato DSC schematizzato nella figura di cui sopra riporta:

- $T_g$ : temperatura di transizione vetrosa
- $T_c$ : temperatura di cristallizzazione
- $T_m$ : temperatura di fusione
- $T_o$ : temperatura di ossidazione
- $T_d$ : temperatura di decomposizione alla quale si ha la rottura dei legami covalenti tra gli atomi del polimero

La differenza di temperatura misurata viene automaticamente convertita in differenza di flusso di calore  $\Delta Q$ .

Il calcolo viene effettuato in base ai parametri intrinseci dello strumento quali capacità termica, resistenza termica etc. I grafici ricavati riportano l'andamento del flusso di calore in funzione della temperatura; la successiva elaborazione dei dati ottenuti viene effettuata da un software per l'elaborazione di dati interfacciato con il calorimetro. Il risultato finale è costituito da una curva sperimentale che mostra la dipendenza del flusso di calore dalla temperatura.

Quando si verificano transizioni del primo ordine le curve calorimetriche presentano un picco endo-esotermico dalla cui area si può risalire al calore  $\Delta Q$  [J/g] associato alla transizione, nota la costante di calibrazione dello strumento ed il peso del campione.

Essendo poi il calore di fusione direttamente correlato alla percentuale di sostanza coinvolta nella transizione, il valore del  $\Delta Q$  crescerà al crescere della percentuale di cristallinità del campione.

La capsula d'alluminio contenente il campione da inserire nella cella calorimetrica può essere di due tipi:

1. Capsula con chiusura a pressione: ermetica, adatta per sostanze volatili, impedisce l'evaporazione dell'eventuale fase liquida contenuta nel campione. Tale capsula non sopporta alte tensioni di vapore e quindi il campo di temperatura in cui può essere utilizzata dipende dalla quantità di fase liquida presente nel campione. Infatti quando la tensione di vapore raggiunge valori eccessivi la capsula tende ad aprirsi ed il termogramma mostra effetti eso-endotermici anormali.
2. Capsula con chiusura normale: non ermetica, permette l'evaporazione della fase liquida presente nel campione e quindi può essere impiegata in intervalli di temperatura più ampi.

I limiti del DSC sono attribuibili alla difficoltà di interpretare i flussi di calore in esperimenti nei quali diversi tipi di transizioni si sovrappongono nello stesso range di temperatura, ad esempio la fusione e ricristallizzazione in un materiale semicristallino.

Questo limite è stato superato con l'introduzione della calorimetria differenziale a scansione modulata (MDSC) [20] in cui al profilo lineare della temperatura viene sovrapposta una modulazione sinusoidale.

Il risultato della modulazione della temperatura è che la velocità di riscaldamento non è più costante ma varia in modo periodico permettendo, in tal modo, di distinguere tra fenomeni che avvengono in condizioni di equilibrio termodinamico e quindi reversibili (come ad esempio la fusione), da fenomeni che avvengono in condizioni di non-equilibrio e quindi non reversibili.

Per effettuare le prove di calorimetria a scansione differenziale sono stati utilizzati due strumenti DSC in grado di effettuare questo tipo di analisi, il DSC TA2920 e il DSC TAQ1000.

Il DSC TA2920 (fig. 1) consente di effettuare un'analisi calorimetrica su diversi campioni polimerici: è possibile eseguire misure in atmosfera inerte grazie al collegamento alla camera portacampioni di una corrente di azoto gassoso nonché è possibile valutare l'ossidazione dei materiali attraverso il collegamento a correnti di ossigeno gassoso o aria. Il

collegamento all'azoto liquido, inoltre, garantisce un'approfondita analisi delle proprietà fisiche del materiale anche a bassissime temperature (fino a  $-100^{\circ}\text{C}$ ).



*Figura 1 - (DCS TA2920)*

Il TA Q1000 (fig. 2 e 3), invece, è un DSC di nuova generazione caratterizzato da una tecnologia avanzata rispetto a quelli tradizionali. In particolare, le celle che definiscono gli alloggiamenti del campione da analizzare, sono munite di una terza termocoppia in cromo e costantana posta in mezzo tra le piattaforme del riferimento e del campione, e consentono una maggiore precisione e sensibilità dello strumento.



*Figura 2 - (DCS TA Q1000)*



*Figura 3 - (Sistema di raffreddamento Q 1000)*

## II.2 Analisi Termogravimetrica – TGA TA2950

Per analisi termogravimetrica s'intende la tecnica mediante la quale si misura il peso di una sostanza in condizioni di aumento regolare e controllato della temperatura.

Nel caso di polimeri, il riscaldamento provoca variazioni dal punto di vista chimico con scissione di legami che portano alla formazione di composti volatili. Pertanto, le curve termogravimetriche delle sostanze polimeriche, descrivono la perdita di peso in funzione della temperatura.

La termogravimetria è una tecnica di grande utilità perché permette di valutare la stabilità termica dei materiali polimerici, soprattutto in relazione alla possibilità di utilizzo a temperature superiori a quella ambiente. La resistenza termica è data dalla massima temperatura alla quale un materiale può essere scaldato senza subire variazioni chimiche irreversibili, con corrispondente alterazione delle sue proprietà fisico-chimiche.

Durante la termogravimetria, la formazione di composti volatili è la riprova del manifestarsi di un processo chimico irreversibile: la degradazione termica.

L'analisi generalmente può essere condotta in atmosfera di gas inerte (flusso d'azoto) o in aria. Nel secondo caso all'aumentare della

temperatura si manifestano fenomeni di interazione con l'ossigeno dell'aria (termossidazione).

I campioni analizzati sono del peso di qualche milligrammo, vengono alloggiati in capsule di ceramica o platino aperte ed inseriti all'interno di una fornace nella quale vengono sottoposti ad un riscaldamento effettuato ad una velocità ed in un intervallo di temperatura prestabiliti.

Il risultato fornito dallo strumento (TGA TA2950) (fig. 4 e 5) è un grafico che riporta la perdita in peso in funzione della temperatura.



*Figura 4 - (TGA TA2950)*



*Figura 5 - (Fornace TGA TA2950)*



## II.3 Analisi Termomeccanica – TMA TA2940

L'analisi termomeccanica misura le variazioni delle dimensioni del campione lungo una direzione (lineare) o lungo le tre dimensioni (volumetrica) in funzione del tempo, della temperatura e della forza applicata. Un'analisi di questo tipo consente di ottenere informazioni sul coefficiente di espansione termica, sulla viscosità, sul tempo e sulla temperatura di gelificazione di un sistema polimerico; inoltre consente di raccogliere ulteriori informazioni derivanti dall'applicazione di sollecitazioni meccaniche variamente applicate (trazione, flessione) quali temperatura di transizione vetrosa, temperatura di fusione, creep, modulo elastico e dissipativo o il rilassamento degli sforzi consentendo una completa caratterizzazione termomeccanica di materiali viscoelastici.

La TMA risulta, quindi, di particolare utilità nella caratterizzazione di sistemi polimerici di varia natura (termoplastici, termoindurenti, compositi in genere, rivestimenti polimerici ed adesivi). Nel laboratorio di analisi chimico-fisiche, l'analisi termomeccanica viene condotta mediante il TMA TA2940 (fig. 6 e 7) in grado di analizzare sistemi polimerici in un range di temperatura  $[-100, 700^{\circ}\text{C}]$  in condizioni di carico comprese tra 0.1 e 100 Newton.

E' disponibile un'ampia gamma di morsetti che permettono di effettuare misure di espansione, penetrazione, flessione e tensione, a seconda del tipo di configurazione utilizzata, e per una ampia gamma di materiali (solidi, polveri, fibre o film).



*Figura 6 - (TMA TA2940)*



*Figura 7 - (Morsetti per prove di compressione)*

## II.4 Analisi Dinamo-Meccanica – DMA TA2980

L'analisi DMA consente di valutare la risposta offerta dal campione ad una sollecitazione meccanica di natura dinamica (flessionale, torsionale, elongazionale) applicata lungo una porzione di esso in funzione della temperatura.

Nei solidi elastici lo sforzo è proporzionale alla deformazione (legge di Hooke), mentre nei fluidi viscosi è proporzionale alla velocità di

deformazione (legge di Newton). Nei materiali viscoelastici, tra i cui i più importanti sono proprio i polimeri, la relazione tra sforzo e deformazione è intermedia tra i due casi limiti riportati in precedenza.

Nelle misure dinamico-meccaniche il campione è soggetto ad una sollecitazione sinusoidale e la deformazione risultante è anch'essa sinusoidale, con la stessa frequenza, ma con un ritardo di fase che è espresso da un angolo ( $\delta$ ). Il modulo  $E$  è il rapporto tra sforzo e deformazione e per un materiale viscoelastico tale modulo è rappresentato da una quantità complessa,  $E=E' + iE''$ , dove  $E'$  è la componente in fase, mentre  $E''$  è la componente fuori fase. Il rapporto  $E''/E'$  è uguale alla tangente dell'angolo di fase  $\delta$ .

Nel termogramma risultante sono riportati gli andamenti del modulo elastico (storage modulus o  $E'$ ), del modulo viscoso (loss modulus o  $E''$ ) e della tangente dell'angolo  $\delta$  ( $\tan\delta = E''/E'$ ).

Lo strumento in dotazione nel laboratorio di Proprietà chimico-fisiche è la DMA TA2980 (fig. 8 e 9) che è in grado di effettuare un'analisi dinamo-meccanica in intervallo di temperatura compreso tra  $-100^{\circ}\text{C}$  e  $500^{\circ}\text{C}$  per frequenze di carico comprese tra 0.001 e 10 Hz.

E' possibile condurre prove in diverse modalità e utilizzando diverse tipologie di clamps (Tensioning e Non tensioning) da scegliere a seconda

della tipologia di materiale da testare e delle informazioni che si vuole raccogliere dall'esperimento.



*Figura 8 - (DMA TA2980)*



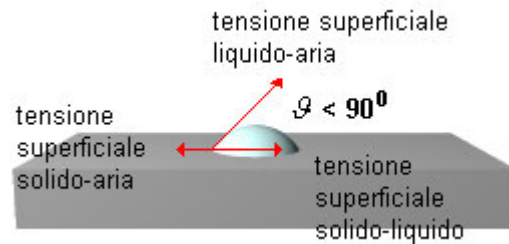
*Figura 9 - (DMA TA2980 – Particolare clamp)*

## II.5 Misure di angolo di contatto e tensione superficiale – Dataphysics OCA20

Per trattare quantitativamente i fenomeni di interazioni superficiali quali la bagnabilità, l'adesione etc., consideriamo una goccia di liquido depositata su una superficie solida (questo procedimento permette di ottenere, con maggior semplicità, lo stesso risultato ricavabile studiando il comportamento di una superficie solida su un liquido). Dopo aver riunito nel punto di contatto delle tre fasi aria-liquido-solido i vettori

caratterizzanti le forze superficiali (che sono tangenti alle rispettive superfici), li proiettiamo parallelamente alla superficie del solido, si può esprimere la **condizione di equilibrio**:

$$2\gamma_{sa} = \gamma_{la} \cdot \cos \theta + \gamma_{sl}$$



dove:

$\gamma_{sa}$  = tensione interfacciale solido-aria;

$\gamma_{la} \cos \theta$  = tensione interfacciale liquido-aria (proiettata sul piano del solido). Si noti che la componente verticale di  $\gamma_{la}$  (puntata verso l'alto) è neutralizzata dalla forze di adesione fra solido e liquido.

$\gamma_{sl}$  = tensione interfacciale solido-liquido

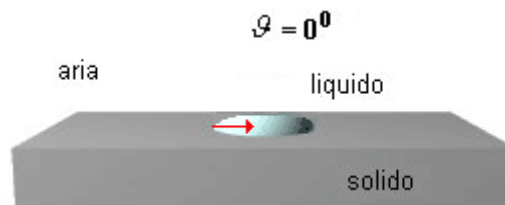
dalla condizione di equilibrio, si ricava la relazione di Young:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sa} - \gamma_{sl}}{\gamma_{la}}$$

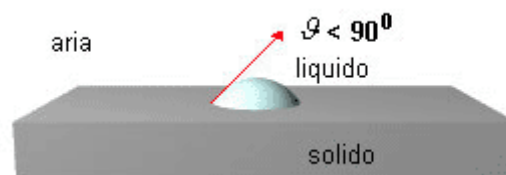
questo significa che quando una goccia di liquido è posta su una superficie solida, il suo perimetro si sposta, allargandosi o contraendosi, fino a quando l'angolo  $\theta$  assume il valore dato dalla relazione di Young.

In particolare, se conveniamo di correlare la bagnabilità con la misura dell'angolo  $\theta$  si possono esaminare facilmente i quattro casi possibili:

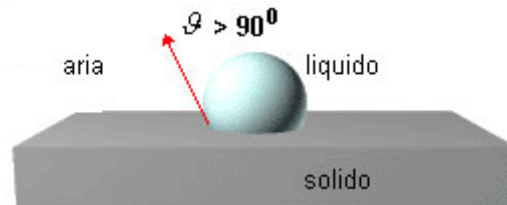
- la bagnabilità è massima quando  $\theta = 0$  ( $\cos \theta = 1$ ); è dovuta ad una bassa tensione superficiale del liquido, ad una bassa tensione interfacciale e ad una grande tensione superficiale del solido. E' quello che si verifica, per es., quando l'olio si spande sul vetro.



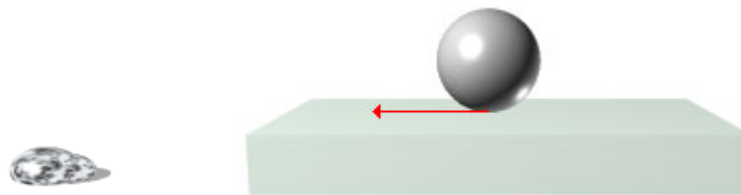
- la bagnabilità è parziale quando  $\theta < 90^\circ$  ( $\cos \theta < 1$ ). La figura in basso, mostra che quando l'angolo  $\theta$  è minore di  $90^\circ$  allora la bagnabilità è parziale ed aumenta con il diminuire di  $\theta$ , diventando massima per  $\theta = 0^\circ$ . Questa situazione si presenta quando  $\gamma_{sa} > \gamma_{sl}$  ed è particolarmente evidente quando la tensione superficiale del liquido è elevata.



- la bagnabilità è scarsa quando  $\theta > 90^\circ$  ( $\cos \theta < -1$ );  
Si verifica se  $\gamma_{sl} > \gamma_{sa}$ .



- non si ha bagnabilità quando  $\theta = 180^\circ$  ( $\cos \theta = -1$ ). Un esempio si ha nel caso di mercurio su vetro (figura sotto): questa situazione è conseguente all'elevata tensione interfacciale mercurio-vetro, che in questo caso eguaglia la somma delle tensioni interfacciali vetro-aria e mercurio-aria.



Per le misure di angolo di contatto e tensione superficiale è stato utilizzato il sistema ottico Dataphysics OCA20 (fig. 10) che consente di effettuare misure ed analisi, via software, dell'angolo di contatto statico e dinamico secondo metodi "Sessile & Captive Drop" e "Pendant Drop".

Il sistema consente la determinazione della bagnabilità di superfici solide, dell'energia superficiale libera di solidi (e sue componenti) e

il calcolo della tensione superficiale e interfacciale tramite l'analisi della forma della goccia.



*Figura 10 - (Dataphysics OCA20)*