



UNIVERSITÀ DEL PIEMONTE ORIENTALE

**Università degli studi del Piemonte Orientale
“Amedeo Avogadro”
Dipartimento di Scienze e Innovazione Tecnologica**

**Laurea Magistrale in Scienze Chimiche
Anno accademico 2023/2024**

**Studio adesione su substrato metallico di
resine e formulati reticolati UV/LED
destinati al food packaging**

Relatore: Lorenzo Tei

Co-relatore: Alessandro Nicorelli

Candidato: Paolo Porta

INDICE

1. INTRODUZIONE.....	5
1.1. Processo Industriale per Imballaggi Alimentari.....	6
1.1.1. Supporti.....	6
1.1.2. Vernici.....	10
1.1.3. Imballaggi.....	12
1.2. Composizioni e tipi di formulazioni fotoreticolabili.....	14
1.2.1. Formulazioni cationiche.....	16
1.2.2. Formulazioni radicaliche.....	19
1.3. Tecnologia Radcure.....	26
1.3.1. Lampade UV e LED.....	26
2. OBIETTIVO DELLA TESI.....	32
3. RISULTATI E DISCUSSIONI.....	33
3.1. Preparazione dei campioni.....	33
3.2. Screening iniziale.....	34
3.2.1. Poliesteri acrilate.....	34
3.2.2. Poliuretani acrilati.....	41
3.2.3. Valutazioni prestazioni meccaniche: Wedge Bend.....	43
3.2.4. Aggiunte di esteri di cellulosa.....	44
3.3. Studio sulle condizioni di reticolazione.....	44
3.3.1. Variazioni DOSE e grammatura.....	44
3.4. Screening della base con differenti catalizzatori.....	47
3.5. Studio su aggiunte di componenti ausiliari: Vinilite.....	49
3.5.1. Preparazione dei campioni modificati e test preliminari.....	49
3.5.2. Valutazione fattibilità industriale: Formazione del coperchio esterno....	51
3.6. Valutazione performance supporti: ECCS, TCCT e LTS.....	53
3.7. Studio tecnologia LED.....	56
3.7.1. Test reticolazione e scelta DOSE.....	56
3.7.2. Screening campione LED.....	57
3.8. Analisi IR.....	58
3.8.1. Analisi IR dei campioni UV.....	58
3.8.2. Analisi IR dei campioni LED.....	60
3.9. Analisi GC-MS.....	62
3.10. Analisi Tensione superficiale.....	65

3.10.1. Analisi tensione superficiale del liquido.....	65
3.10.2. Analisi tensione superficiale del coating.....	66
3.11. Valutazione della temperatura di transizione vetrosa.....	67
3.12. Analisi SEM EDX dei supporti di BSG.....	69
3.13. Analisi angolo di contatto.....	73
4. CONCLUSIONI.....	75
5. PARTE SPERIMENTALE.....	76
5.1. Materiali e Metodi.....	76
5.2. Analisi Strumentale.....	76
5.2.1. Spettroscopia FT-IR.....	76
5.2.2. Gascromatografia.....	82
5.2.3. Tensione superficiale e bagnabilità.....	96
5.2.4. Analisi DSC.....	99
5.2.5. Microscopia SEM EDX.....	101
6. Bibliografia.....	107
7. Ringraziamenti.....	109

1 - INTRODUZIONE

Il lavoro di tesi è stato svolto in collaborazione con l'azienda Metlac Group, la quale si suddivide in diverse compagnie: Metlac, Metinks, Ceritec e Bebetec. Metlac è la società principale del gruppo, si trova a Bosco Marengo, Alessandria, conduce attività di amministrazione, operations e commercializzazione. Metinks ha sede a Cava dei Tirreni (Salerno) e produce inchiostri off-set per il mondo della litolatta. Il gruppo Ceritec situato sempre a Bosco Marengo, rappresenta il dipartimento dedicato alle attività di ricerca e sviluppo, assistenza tecnica e controllo qualità. Infine, vi è il gruppo Bebetec, divisione creata per la parte amministrativa e dedicata anche al mercato del Beer&Beverage (*B&B*).

Metlac Group occupa una posizione leader nel mondo del packaging alimentare producendo più di 80.000 tonnellate all'anno di prodotti vernicianti, sia a base di BPA che BPA free, quali smalti, lacche, vernici e inchiostri per stampa off-set destinati alla protezione interna e alla decorazione e protezione esterna di imballaggi metallici per alimenti e bevande. La maggior parte dei prodotti Metlac riguardano coatings a base solvente o acqua destinati ad una cottura per via termica in forno[1].

Vengono però anche formulati, ormai da anni, rivestimenti ad indurimento tramite l'interazione con radiazioni elettromagnetiche (UV/LED). La tecnologia di polimerizzazione radiante è un'opzione molto promettente nello sviluppo di coatings sostenibili, consentendo principalmente l'eliminazione dei solventi organici (non necessari) e che comporta di conseguenza ad una significativa diminuzione di composti organici volatili (VOC) che vengono liberati nell'ambiente. Inoltre, queste tecnologie permettono un notevole risparmio in termini di consumo energetico ed economico tradizionali (costo del gas, carbon tax ecc..) in confronto ai metodi di cottura tradizionali.

L'obiettivo della tesi prevede lo sviluppo di formulati reticolabili con tecnologia Radcure (cioè polimerizzazione radiante) per la protezione esterna di imballaggi alimentari, cercando di mantenere le stesse stringenti caratteristiche dei coatings a solvente impiegati in questo momento nel settore food. Nello specifico si sono preparati, su scala di laboratorio, coatings destinati alla protezione esterna degli imballaggi alimentari fotopolimerizzati con lampada UV direttamente applicati sui substrati metallici.

1.1 Processo Industriale per Imballaggi Alimentari

In Metlac si sviluppano vernici destinate ad essere applicate su superfici esterne ed interne di imballaggi alimentari. I coatings vengono applicati su un supporto, di diversa natura, che è sotto forma di fogli o rotoli (*coil*) che vengono poi trasformati in contenitori e successivamente riempiti con il cibo, chiusi e sterilizzati o pastorizzati. Nella fase di trasformazione in scatola e durante il trattamento termico il polimero non si deve degradare. Di seguito (*figura 1.2*) viene mostrato un esempio di ciclo di produttivo [1]:

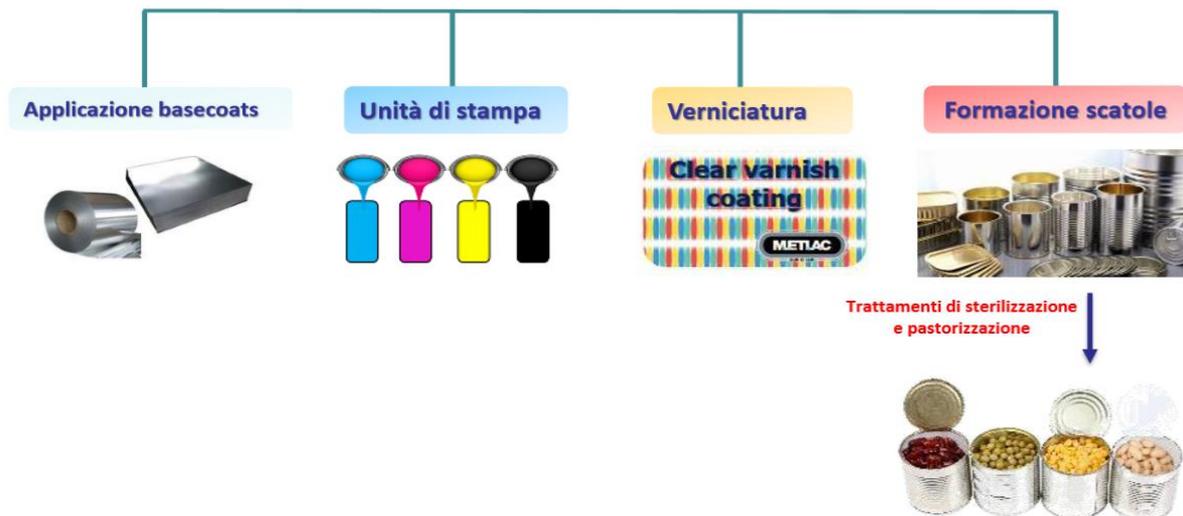


Figura 1.2 : ciclo completo di produzione

Nel settore del beverage e dei tubetti la verniciatura avviene sul manufatto finito.

1.1.1 Supporti

In questo lavoro di tesi verranno presi in considerazione i principali supporti metallici attualmente in uso o nuove scelte più “green” per alcune specifiche lavorazioni riguardanti il settore food. La maggior parte dei supporti sono prodotti in coil che vengono poi tagliati in fogli di dimensioni circa 1x1 metro. I supporti metallici su cui vengono applicati i rivestimenti possono essere di svariato tipo [1]:

- Banda Stagnata Elettrolitica (*ETP = Electrolytic Tin Plate*)
- Banda Cromata Elettrolitica (*ECCS = Electrolytic Coated Chromium Steel*)
- Alluminio

La banda stagnata elettrolitica (*Figura 1.3*) ha un corpo centrale in acciaio, a basso tenore di carbonio,

sopra il quale viene depositato dello stagno per proteggere dalla corrosione, andando a formare una lega Sn-Fe e stagno metallico libero. La deposizione viene fatta, sia esternamente che internamente, per via elettrolitica e il peso dello stagno varia tra gli 1,0 g/m² e gli 11,2 g/m² per lato; maggiore è lo spessore maggiore è la resistenza alla corrosione. Per definire la quantità di stagno sul supporto ci sono sigle normate:

- E : entrambi i lati presentano la stessa quantità (spessore) di stagno
- D : banda stagnata differenziata, ovvero con diversi depositi di stagno

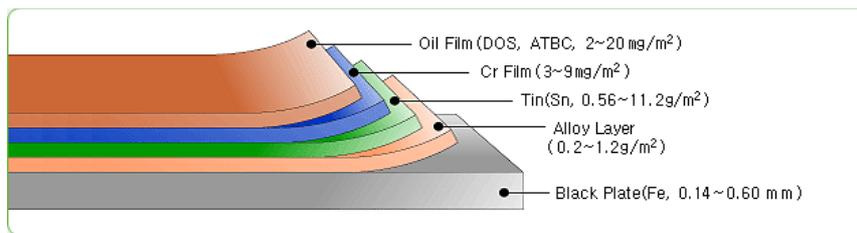


Figura 1.3 : sezione laterale di una ETP (rappresentata solo una faccia della lastra)

ETP prodotta con Sn è ideale per l'adesione dei coatings ma si ossida rapidamente e facilmente, per questo necessita che l'ossidazione venga inibita: la banda stagnata viene passivata mediante un trattamento con acido cromico. Più alto è il deposito di passivazione minori sono le prestazioni di adesione. Su quest'ultimo strato, per protezione, viene aggiunto uno strato di olio lubrificante (0,005 µm), fra questi il più usato in Unione Europea è il DOS (Diocetyl Sebacate), mentre negli USA è l'ATBC (Acetyl Tributyl Citrate).

La passivazione è un aspetto molto importante per questa tipologia di banda, attualmente lo standard mondiale si basa sull'uso di un bagno di bicromato di sodio (Na₂Cr₂O₇), che contiene Cr⁶⁺.

Lo ione Cr⁶⁺ è cancerogeno, mutageno e tossico per la riproduzione; queste caratteristiche non sono rilevabili sul prodotto finito ma è molto pericoloso per i lavoratori che si occupano della produzione del supporto metallico stesso, e per l'ambiente (essendo molto solubile in acqua). In attuazione della direttiva (UE) 2017/2398 del Parlamento europeo e del Consiglio relativa alla protezione dei lavoratori contro i rischi derivanti da un'esposizione ad agenti cancerogeni o mutageni è stato pubblicato in 9 Giugno 2020 il DL N° 44 con il quale si sancisce una riduzione del valore limite di esposizione professionale con dosaggio pari a 0,005 mg/m³.

Ad oggi si sta cercando di implementare processi esenti da cromo (*Cr-free*). Nei trattamenti di passivazione Cr-free si sta sviluppando un processo chiamato Bonderite, miscela di titanio- zirconio incorporato in una matrice polimerica organica, in cui la struttura del metallo rimane invariata ma viene formato un deposito di ossido di stagno.

L'aggiornamento sul mercato di laminati metallici realizzati senza l'impiego di cromo esavalente è

ormai imminente; la norma tecnica di riferimento per la produzione di laminati in banda stagnata elettrolitica (ETP) e la banda cromata elettrolitica (ECCS) è stata revisionata nel 2022 (UNI EN 102020:2022). Le varie aziende coinvolte in questo cambiamento si stanno adattando all'utilizzo di questi nuovi materiali.

Ad esempio, un'alternativa all'attuale ETP è il CFPA, che presenta passivazione Titanio/Zirconio con due possibili codifiche:

- Codice 505: Lavorazione senza fase di condizionamento
- Codice 555: Passivazione preceduta da una fase di condizionamento che permette di ottenere uno strato di ossido di stagno di almeno $0,3 \text{ C/dm}^2$

La banda cromata (*Figura 1.4*) è un supporto più economico e non presenta copertura di Sn; per questo, rispetto alla banda stagnata, ha minore resistenza alla corrosione e agli acidi, perciò deve sempre essere verniciata.

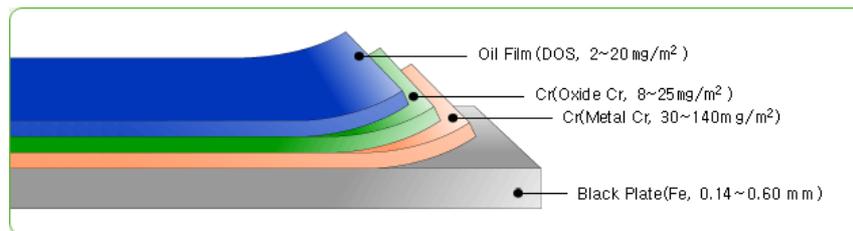


Figura 1.4 : sezione laterale di una ECCS (rappresentata solo una faccia della lastra)

Mostra difficoltà durante la fase di saldatura e ha un colore grigio molto scuro richiedendo coatings molto coprenti. Subiscono un trattamento di cromo e idrossido di cromo applicato mediante elettrodeposizione; $50\text{-}140 \text{ mg/m}^2$ di cromo metallico e $7\text{-}35 \text{ mg/m}^2$ di ossido di cromo su entrambi i lati (ECCS). Esistono altre tipologie di banda cromata che sono state utilizzate negli studi per la tesi siccome presentano trattamenti in assenza di Cr(VI):

- TCCT → il trattamento viene eseguito utilizzando ossidi di Cr(III) invece del Cr(VI)
- LTS → trattamento equivalente alla banda stagnata esente da cromo (es. Bonderite)

La forma trivalente del cromo rappresenta una soluzione non tossica (se non in dosi elevate), essendo un microelemento utile al metabolismo e meno mobile risultando poco solubile in acqua dove tende a adsorbirsi alla matrice solida o a precipitare sotto forma di idrossido di cromo Cr(OH)_3

Infine, si descrive l'alluminio, che è il supporto intrinsecamente più resistente alla corrosione rispetto agli altri due precedentemente descritti, ed è molto più flessibile e deformabile dell'acciaio. Tutti i tipi di alluminio usati nell'industria del packaging subiscono un trattamento superficiale per garantire

l'adesione dei coatings. Le proprietà fisiche dell'alluminio utilizzato come supporto dipendono e variano in relazione alla presenza di altre tracce di metalli (*Tabella 1.1 e 1.2*).

Lega	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
A	0,1	0,7	0,6	1,2	0,1	-	0,2	-
B	0,1	0,45	-	0,1	2,5	0,25	0,1	-
C	0,15	0,35	0,2	0,15	4,5	0,15	0,25	0,1
D	0,15	0,35	0,2	0,1	1,8	0,1	0,15	0,1
E	0,15	0,35	0,2	0,4	4,7	0,25	0,25	0,1

Tabella 1.1 : alcune possibilità di leghe dell'alluminio

Lega	Forza tensile	Elongazione	Applicazioni
A	9,8	8%	Closures ROPP pilfer, capsule liquori
B	21,0	3%	DRD cans basse, scatole sardine
C	25,4	4%	EOE
D	14,7	7%	DRD cans deep, alte imbutiture
E	27,2	4%	EOE

Tabella 1.2 : proprietà ed applicazioni delle leghe descritte nella Tabella 1.1

Sul mercato sono presenti diverse tipologie di leghe a seconda dei metalli presenti in traccia, ottenendo supporti con diverse proprietà di adesione. Ad esempio, il Mg è introdotto per migliorare la forza/resistenza tensile, ma si ossida facilmente portando a una cattiva adesione dei coatings. Per superare i problemi di adesione con le leghe di magnesio si effettuano trattamenti chimici con cromati o fosfati che sono generalmente utilizzati per produrre superfici recettive ai coatings. I tipi di trattamento possibili sono i seguenti:

- Rinse → dopo l'immersione del metallo nel prodotto è necessaria una successiva fase di lavaggio con acqua demineralizzata e di una successiva fase di essiccazione. Questo comporta un trattamento delle acque di lavaggio per eliminare tutti i prodotti inquinanti prima che vadano allo scarico;
- No Rinse → sono prodotti che non necessitano di un lavaggio ma solo di una essiccazione una volta applicati. Possono essere considerati dei prodotti a consumo totale.

1.1.2 Vernici

Esistono diverse tipologie di formulazioni che si distinguono in base alla tipologia di solvente organico oppure alla sua presenza[1]:

- *Vernici solvent based (S/B)*, sono rappresentate da miscele di resine in solventi organici. Polimerizzano mediante l'uso del calore il quale permette l'evaporazione del solvente. Queste vernici sono molto utilizzate perché hanno un basso costo e si possono utilizzare su una varietà molto ampia di materiali, ma portano ad una elevata produzione di VOC e l'asciugatura del prodotto è piuttosto lenta;
- *Vernici water based (W/B)*, il principio è lo stesso delle S/B perché sono miscele di resine disciolte o in emulsione in H₂O/solventi che polimerizzano per via termica; queste contengono anche dei co-solventi siccome pochi polimeri sono solubili in acqua a causa dell'elevata tensione superficiale. Sono considerati più sicuri perché permettono una bassa produzione di VOC ma l'asciugatura è comunque lenta.

Queste prime 2 tipologie di vernici polimerizzano per via termica. Le tempistiche di polimerizzazione vanno dai 2-3 minuti fino a 10-14 minuti in un forno a temperature comprese tra i 170 e i 230 °C. Solitamente la condizione standard è 10 minuti a 200 °C. Entrambe le tipologie prevedono formulazioni comprendenti leganti, reticolanti, catalizzatori, lubrificanti, pigmenti e solventi. Esiste una terza categoria di vernici che si distingue da quelle appena descritte siccome cambia la modalità di reticolazione e non è presente un solvente:

- *Vernici solvent free*, ovvero un'alternativa più ecologica e senza rilascio di VOC (*Figura 1.5*). Solitamente, si presentano come miscele di resine a bassa viscosità e buona lavorabilità. Polimerizzano mediante l'uso di radiazioni UV o LED o fasci di elettroni (EB) e i tempi di reticolazione sono estremamente più bassi rispetto alle vernici solvent based (frazioni di secondo), portando così a una maggiore velocità delle linee di produzione e ad un risparmio energetico e di spazio. Nella tecnologia LED ed EB si lavora a freddo, in assenza di emissioni di calore; per quanto riguarda invece le radiazioni UV, le lampade utilizzate solitamente producono una radiazione che presenta una piccola parte di componente infrarossa. Questa tecnologia permette di ottenere alte prestazioni e ottima qualità dei materiali finiti. La polimerizzazione deve essere attentamente controllata, siccome si potrebbero avere problemi di migrazione che porterebbero ad una scarsa adesione generale [2].

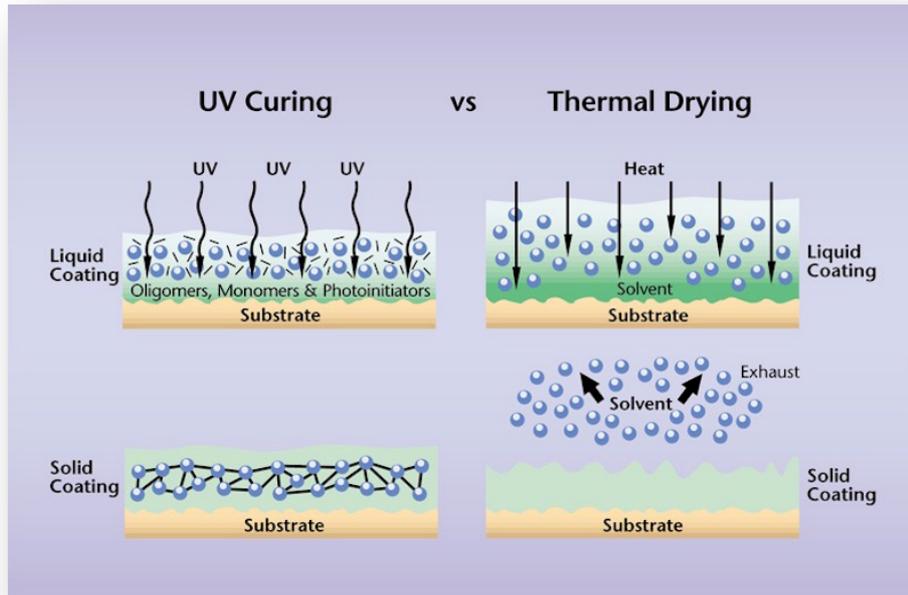


Figura 1.5 : differenza principale nel passaggio di reticolazione tra vernici senza solvente e vernici solvent based

In generale le vernici servono per proteggere e preservare internamente l'alimento ed esternamente l'imballaggio. Le vernici ad asciugatura UV/LED sono utilizzabili al momento solo per il rivestimento esterno dell'imballo in quanto non vi è approvazione per contatto diretto con l'alimento per la presenza dei fotoiniziatori.

Analizzando i contenitori in sezione (*Figura 1.6*), questi sono costituiti da diversi strati:

- Corpo di metallo con uno spessore variabile;
- Polimero interno di protezione con uno spessore variabile in funzione del riempimento;
- Per quanto riguarda la parte esterna sono presenti più strati [1]: il rivestimento direttamente a contatto con il metallo è definito "basecoat" ed ha uno spessore di circa 12-16 μm , sul quale vengono applicati diversi inchiostri che conferiscono il colore alla scatola. Può essere uno smalto (bianco) o un ancorante (trasparente). Infine, viene applicato un altro coating/vernice trasparente che serve da protezione.

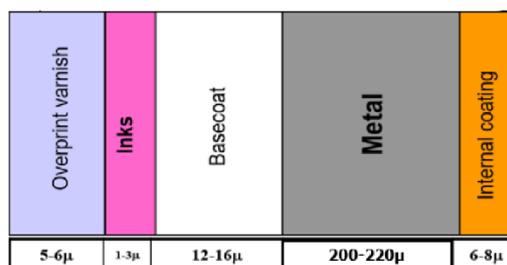


Figura 1.6 : sezione contenitore metallico dall'esterno (sx) all'interno (dx)

L'esterno dell'imballaggio è molto complesso siccome deve rispettare determinate caratteristiche sia estetiche che chimiche: devono essere resistenti alle trasformazioni meccaniche (buona flessibilità delle vernici) ed avere buone proprietà di resistenza alle abrasioni. Internamente, il coating deve soddisfare diversi requisiti di stabilità dal momento in cui va a contatto con il cibo. Non deve alterare il sapore e l'odore dell'alimento, deve essere resistente chimicamente ai più svariati riempimenti garantendo che l'alimento si conservi 3-4 anni, deve proteggere dalla corrosione ed infine deve dare buone prestazioni meccaniche. I coatings utilizzati hanno una doppia funzione: proteggere l'alimento dall'imballaggio e l'imballaggio dall'alimento. Il prodotto verniciante prima di essere idoneo per poter essere mandato al processo produttivo deve essere conforme alle norme vigenti sugli imballaggi alimentari.

1.1.3 Imballaggi

Nel mercato del metal packaging esistono svariate famiglie di manufatti, i quali vengono classificati in quattro macro-gruppi [1]:

1. Caps & closures:
 - Crown caps (tappi a corona)
 - Capsule twist-off (tappi dei vasetti di vetro)
 - Capsule Pilfer Proof (ROPP)

2. Food:
 - Scatole a tre pezzi
 - Scatole a due pezzi (DRD)
 - Coperchi ad apertura facilitata
 - DWI cans

3. Beverage:
 - Lattine per bevande

4. General line:
 - Bombolette aerosol
 - Speciality packaging (manufatti metallici di funzione prettamente estetica)
 - Tubetti e bombole monoblocco

Le vernici esterne e interne hanno requisiti diversi in funzione delle caratteristiche che deve avere l'imballaggio su cui vengono applicati. Di seguito si valutano i principali requisiti di applicazione delle vernici esterne [3]:

1. Coatings con flessibilità moderatamente elevata per imballaggi come:

- Capsule Twist-off
- Scatole DRD di alluminio
- Pilfer in alluminio

Queste applicazioni avvengono su foglio e per questo sono molto sollecitate allo stiramento.

Parlando nel dettaglio della produzione di capsule twist-off (*Figura 1.7*), queste richiedono buona flessibilità siccome la verniciatura si applica sul foglio prima di eseguire la trasformazione meccanica che darà la forma all'imballaggio.



Figura 1.7 : capsule Twist-off

La formazione del manufatto avviene in cinque passaggi:

- Creazione di una shell (primo stampo) che darà l'incavo per formare successivamente la capsula
- Inizio della fase di curvatura per la formazione del ricciolo
- Formazione del curling (alette), che permettono la chiusura ermetica con il vetro
- Applicazione, nella parte interna della capsula, di un mastice che aiuta la chiusura tra la capsula ed il vetro

Per alte flessibilità si devono scegliere polimeri a catena lunga con funzionalità ridotte agli estremi della catena. Lo stress meccanico è abbastanza severo, perciò durante il processo di deformazione il coating non si deve staccare dal metallo, per non creare possibili punti di ruggine.

2. Coatings che richiedono durezza e resistenza all'abrasione come:

- Bombolette aerosol
- Chiusure tappo Corona (*Figura 1.8*)



Figura 1.8 : tappi Corona

Molto simili alle capsule Twist-off ma oltre alla flessibilità, i coatings protettivi esterni devono essere molto duri e resistenti, perché durante la trasformazione sono raccolti in tramogge, processi che creano notevoli attriti e frizioni tra i vari crowns (spigoli vivi) che graffiano le superfici del manufatto. Il sistema esterno deve anche resistere ad un ulteriore passaggio in forno per le applicazioni interne che avvengono successivamente, per questo non deve dare problemi di abrasione o ingiallimento.

3. Coatings con elevata resistenza chimica come:

- Coperchi Easy Open (*Figura 1.9*)
- Capsule Twist-off



Figura 1.9 : coperchi Easy Open

Questi tipi di manufatti dopo essere stati riempiti subiscono diversi processi di trattamento termico come la sterilizzazione: questi bagni hanno un pH alcalino (massimo 9) perciò il polimero protettivo esterno deve resistere a una temperatura di circa 130 °C senza evidenziare Blushing. Per avere buona resistenza chimica, conviene scegliere vernici ramificate e con molte funzionalità, in modo tale da dare punti di attacco nella creazione del polimero e creare una maglia molto articolata che non faccia permeare i composti che danno attacco chimico.

1.2. Composizioni e tipi di formulazioni fotoreticolabili

I formulati fotoreticolabili, al contrario di quelli convenzionali, reticolano mediante l'uso di energia radiante e perciò non richiedono l'aggiunta di solventi organici, rappresentando un'ottima alternativa green futura. Questi formulati possono essere sia cationici che radicalici e la loro combinazione permette di ottenere sistemi ibridi in cui si ottengono benefici da entrambi.

Le principali differenze tra i due sistemi sono [4]:

1. Formulazione radicalica, detta anche acrilica:

- Resine → prodotti acrilati
- Reticolanti → acrilati, principalmente degli esteri acrilati (ad esempio HDDA, TMPTA, TPGDA, DPHA)

- Fotoiniziatori → Suddivisi in Norrish di tipo I o II (es. alpha-idrossichetoni, fosfinossidi, benzofenoni)

2. Formulazione cationica:

- Resine → Epossidi, ossetani, olefine, lattoni, lattami e ammine cicliche. La più comuni per il metalpackaging sono resineepossidiche cicloalifatiche Reticolanti → polioli, vinileteri, ossetani e glicidileteri (ossirani)
- Fotoiniziatori → acidi di Lewis che sono principalmente i sali di solfonio e/o iodonio

Vengono aggiunti altri componenti additivi in piccole quantità per migliorare alcune proprietà come la resistenza al graffio, l'abrasione, la scivolosità e la bagnabilità del supporto. Resine e reticolanti formano la struttura portante della formulazione. La corretta miscela è essenziale per conferire le proprietà di adesione, flessibilità, durezza e brillantezza. Le prestazioni che si ottengono sono diverse in base alla formulazione (*Figura 1.10*) ed alla radiazione utilizzata [5].

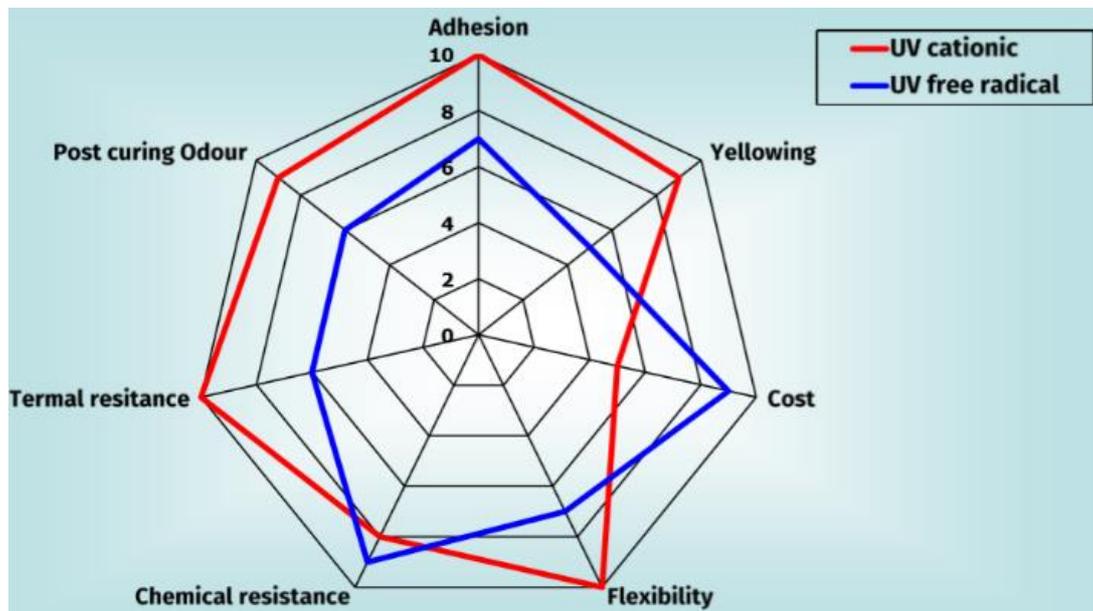


Figura 1.10 : grafico a ragnatela che descrive le differenze principali tra formulati reticolanti UV cationici e radicalici

Nel settore dell'imballaggio metallico si utilizzano quasi esclusivamente formulazioni che reticolano per via cationica per le proprietà di adesione e resistenza ai trattamenti termici, ma rappresenta una minoranza in confronto alle chimiche a solvente o radicaliche . Le formulazioni radicaliche sono ampiamente utilizzate in moltissimi altri settori come quello del legno, plastiche e automotive. Questa tesi nasce con l'intento di studiare se l'applicazione diretta su metallo di una formulazione UV radicalica è possibile e valuta quali parametri sono più impattanti sui risultati di proprietà del coating. Viene scelta la via di polimerizzazione radicalica in quanto la resina di base principale attualmente utilizzata per la chimica cationica (3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4- Epoxycycloexane carboxylate) verrà riclassificata mutagena H341 categoria B, comportando una rietichettatura di tutti i formulati che ne prevedono l'utilizzo.

Inoltre, tutti i formulati oggetti di studio in questo lavoro di tesi seguono le ultime normative riguardanti la salvaguardia dell'ambiente e la salute, non contenendo composti perfluoroalchilici come il PFAS e polisilossani ciclici (SVHC).

1.2.1 Formulazioni cationiche

La polimerizzazione cationica presenta diversi vantaggi [4, 6]:

- Assenza di inibizione data dall'ossigeno, facilitandone l'applicazione industriale
- Fenomeno di *Dark Curing* (reticolazione al buio), ovvero la reticolazione non termina nel momento in cui viene spenta la sorgente di radiazioni, ma prosegue per circa altre 24 ore. Questo fenomeno è molto utile siccome può capitare che la reticolazione non sia del tutto completa nel momento in cui termina l'apporto di energia da parte della lampada; il Dark Curing permette quindi di raggiungere gradi di polimerizzazione più elevati, favorendo adesione e performance generali
- Utilizzo di monomeri epossidici con un livello di tossicità/irritazione minore rispetto a metacrilati e acrilati
- Migliore adesione anche su supporti complessi
- Basso shrinkage
- Flessibilità eccezionale
- Bassa migrazione
- Poco odore
- Bassa viscosità
- Coatings molto malleabili e brillanti

Tra gli svantaggi, si ha:

- Materie prime limitate
- Minore reattività di un sistema acrilico
- Costi elevati
- Fortemente dipendente dalle condizioni di umidità. La reticolazione viene inibita o rallentata a livelli di umidità molto elevati oppure molto bassi. Questo svantaggio ha particolare importanza se viene utilizzata una lampada LED, a causa delle energie di reticolazioni minori rispetto alle lampade UV. La velocità di polimerizzazione con il 50% di umidità si riduce della

metà rispetto a condizioni di umidità di circa il 30% (*Grafico 1.1*). Per questo motivo a livello industriale ci sono sistemi di controllo di temperatura e umidità [7].

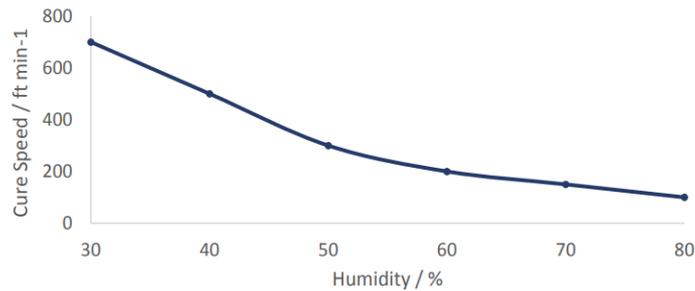


Grafico 1.1 : dipendenza della velocità di reticolazione dall'umidità dell'aria (con formulazioni cationiche)

Nel mercato globale lo sviluppo è molto basso, probabilmente a causa dei costi più elevati e della minore reattività rispetto agli acrilati e metacrilati. Le principali applicazioni riguardano coatings, adesivi, inchiostri e stampe 3D [8].

La formulazione cationica è composta da:

- *Resina* → possono essere utilizzati i vinil eteri e gli epossidi. I primi hanno una bassa tossicità e una elevata reattività, dovuta ai doppi legami, paragonabile a quella dei monomeri acrilati, ma hanno trovato bassa applicazione in ambito industriale a causa dell'elevato costo. La tipologia di resine più utilizzata è quella degli epossidi; pur avendo reattività minore hanno diversi vantaggi, tra cui un'eccellente resistenza chimica, buona resistenza termica, un alto grado di adesione ai supporti e buone proprietà meccaniche. Le resine di base appartenenti a questa classe più reattive e utilizzate sono le epossidiche cicloalifatiche con anello a tre membri (ossirani). Il 75% della produzione mondiale di resine epossidiche si basa sulla reazione tra il Bisfenolo A e l'Epicloridina, producendo il diglicidil etere di bisfenolo A (*DGEBA*; *Figura 1.11*)

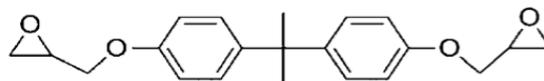


Figura 1.11 : struttura DGEBA

- *Diluyente reattivo* → possono essere polioli, vinileteri e glicidileteri. Permettono di aumentare il potere diluente, aspetto fondamentale per l'utilizzo di formulati con assenza di solventi. Hanno anche la funzione di cross-linkers e di flessibilizzanti. La specie solitamente usata industrialmente è il glicidiletere (*Figura 1.12*)

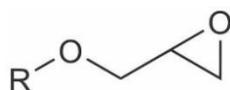


Figura 1.12 : struttura glicidiletere

- *Fotoiniziatore* → generalmente sono sali di Solfonio o Iodonio. Tra i primi fotoiniziatori studiati c'è il sale di Solfonio Trifenil solfonium e un sale di Iodonio, il Diaryliodonium (*Figura 1.13*) [9]. Dopo l'esposizione a radiazioni si ottiene un acido forte di Brønsted, il quale avvia le reazioni di polimerizzazione e rimane attivo anche dopo lo spegnimento della lampada, permettendo alla polimerizzazione di procedere (*Dark Curing*). Il gruppo carico positivamente è responsabile dell'assorbimento e perciò la sua struttura controlla le caratteristiche di assorbimento, la fotosensibilità e la resa quantica. Il profilo di assorbimento deve combaciare il più possibile con lo spettro di emissione della lampada; nel caso di lampade LED è difficile trovare un fotoiniziatore che abbia un assorbimento ad una specifica lunghezza d'onda, motivo per il quale si usa un co-fotoiniziatore (*Sensitizer*). Il controione determina la forza dell'acido che si forma durante la fotolisi e la sua efficienza di iniziazione. Esistono diversi controioni aventi differente nucleofilicità: più bassa è la nucleofilicità, più si forma un acido forte e più il fotoiniziatore è efficiente nel reticolare il prodotto.



Figura 1.13 : da sx a dx, sale di Solfonio e sale di Iodonio

- *Sensitizer* → necessari per lampada LED perché assorbono ad una lunghezza d'onda caratteristica che successivamente viene trasferita al fotoiniziatore. La classe più diffusa sono i tioxantoni, composti in grado di attivare solo i Sali di Iodonio ma non quelli di Solfonio [7]. Tra queste strutture il 2,4-dietiltioxantone DETX (*Figura 1.14*) è il più utilizzato, è una polvere gialla che ha un assorbimento molto intenso nella zona di interesse, a circa 360 nm e 390 nm [10].

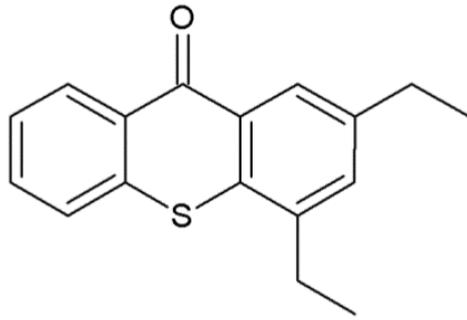


Figura 1.14 : struttura del DETX

1.2.2 Formulazioni radicaliche

É la tecnologia dominante, utilizzata nel più del 95% dei casi; in questo caso il fotoiniziatore, dopo l'esposizione alla radiazione, forma un radicale libero che può permettere l'inizio e la propagazione della polimerizzazione. La tecnologia radicalica presenta diversi vantaggi:

- Velocità di reticolazione elevata a temperatura ambiente (frazioni di secondo)
- Resistenza chimica più elevata rispetto alle formulazioni cationiche
- Consumo di energia basso
- Tecnologia meno ingombrante rispetto ai forni per formulazioni a base solvente
- Migliore controllo dei parametri di reticolazione (dark curing assente)
- Le formulazioni sono molto stabili in assenza di irraggiamento UV
- Enorme scelta di oligomeri/monomeri, possibilità di modulare la formulazione in modo estensivo
- Costi più bassi

Gli svantaggi di questa tecnologia sono invece diversi:

- Alto shrinkage
- Adesione minore (soprattutto su metalli e alcune tipologie di plastiche)
- Possibile inibizione del processo di reticolazione da parte dell'O₂

Come per le formulazioni cationiche, le miscele radicaliche sono composte da diversi reattivi che hanno funzioni differenti:

- *Resina* → acrilati o metacrilati come indicato nella *Figura 1.14*.

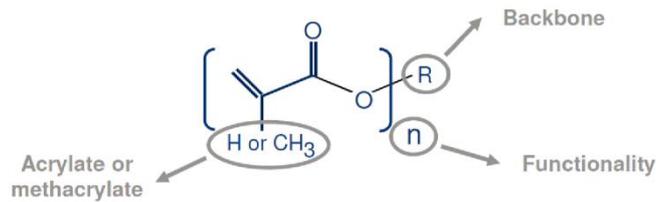


Figura 1.14 : struttura generale di un gruppo acrilato/metacrilato

Esiste una vastissima scelta di resine che permettono di modulare a proprio piacimento le caratteristiche finali della vernice in base alle necessità [11]:

- Gli epossiacrilati sono tra i più utilizzati in diversi campi di applicazione. Permettono di ottenere elevata reattività, durezza, brillantezza e resistenza chimica ad un costo più basso. Hanno però un'elevata viscosità e derivano dal bisfenolo-A o BPA (*Figura 1.15*), grosso problema nel food metal packaging;

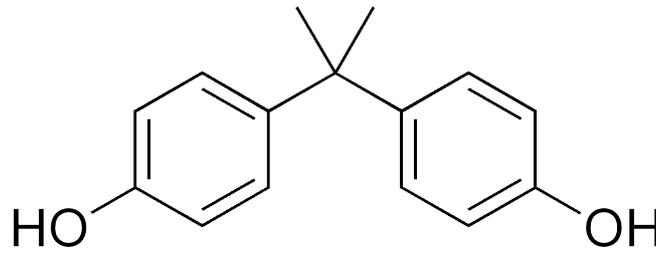


Figura 1.15 : struttura BPA

- Un'altra classe molto interessante sono le poliesteri ed i polieteri acrilati (*Figura 1.16*), che danno buona flessibilità ed adesione, perciò vengono usati come reticolanti, abbassando la viscosità del prodotto fornendo una buona bagnabilità alla formulazione;

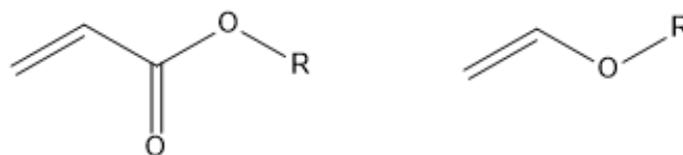


Figura 1.16 : struttura generale poliesteri e polieteri acrilati

- Gli uretani acrilati (*Figura 1.17*) hanno un basso costo ed un'elevata versatilità, possono avere struttura aromatica o alifatica. In base a quest'ultima caratteristica, le proprietà sono differenti: le strutture alifatiche conferiscono resistenza chimica e weathering resistance, le strutture aromatiche danno resistenza chimica e durezza

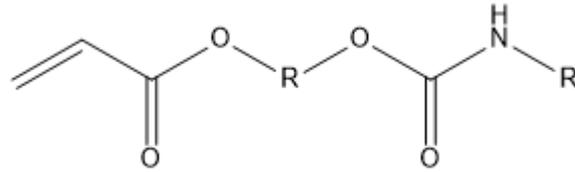


Figura 1.17 : struttura generale uretani acrilati

- Gli acrilati modificati con ammine (*Figura 1.18*) sono molto reattivi e proteggono la reticolazione dalla presenza di ossigeno che inibisce le reazioni radicaliche

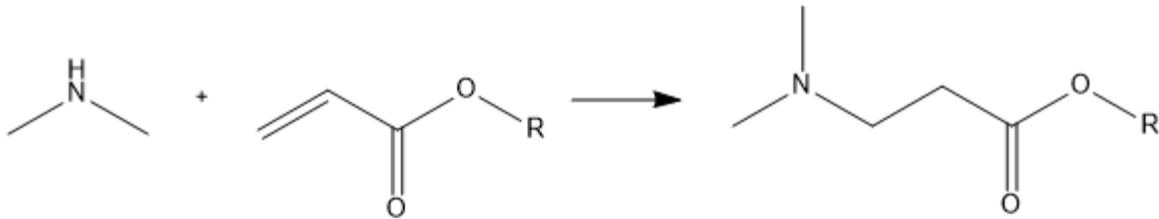


Figura 1.18 : reazione per la formazione di acrilati modificati con ammine

All'aumentare del numero di funzionalità della resina di base aumenta la reattività, lo shrinkage e la resistenza ai solventi ma diminuisce il potere diluente e la flessibilità.

- *Fotoiniziatore* → Sono principalmente chetoni aromatici che presentano un profilo di assorbimento centrato nella zona degli UV. Ne esistono di 2 famiglie a differenza dei fotoiniziatori per polimerizzazione cationica che funzionano in modo differente [11]:
 - Fotoiniziatori di tipo I (chiamati anche Norrish tipo I) che sono sottoposti ad una scissione omolitica (*Figura 1.19*)

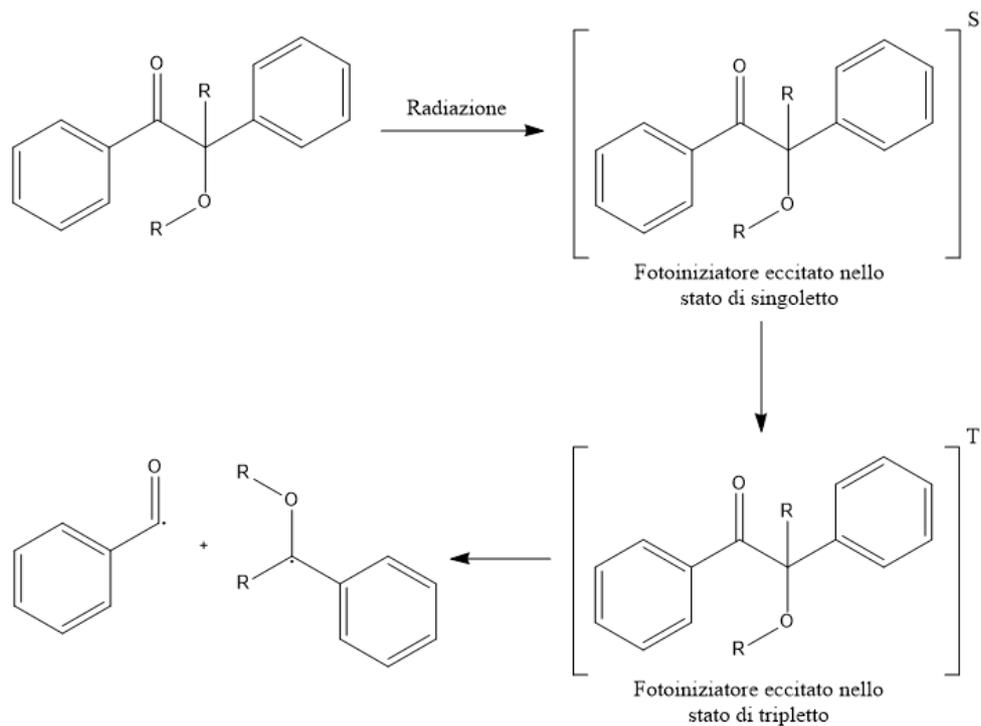


Figura 1.19 : reazione Norrish di tipo I

- Fotoiniziatori di tipo II (o Norrish tipo II) che generano radicali per eliminazione di idrogeno o trasferimento elettronico (*Figura 1.20*) grazie all'ausilio di un co-iniziatore (solitamente un'ammina terziaria)

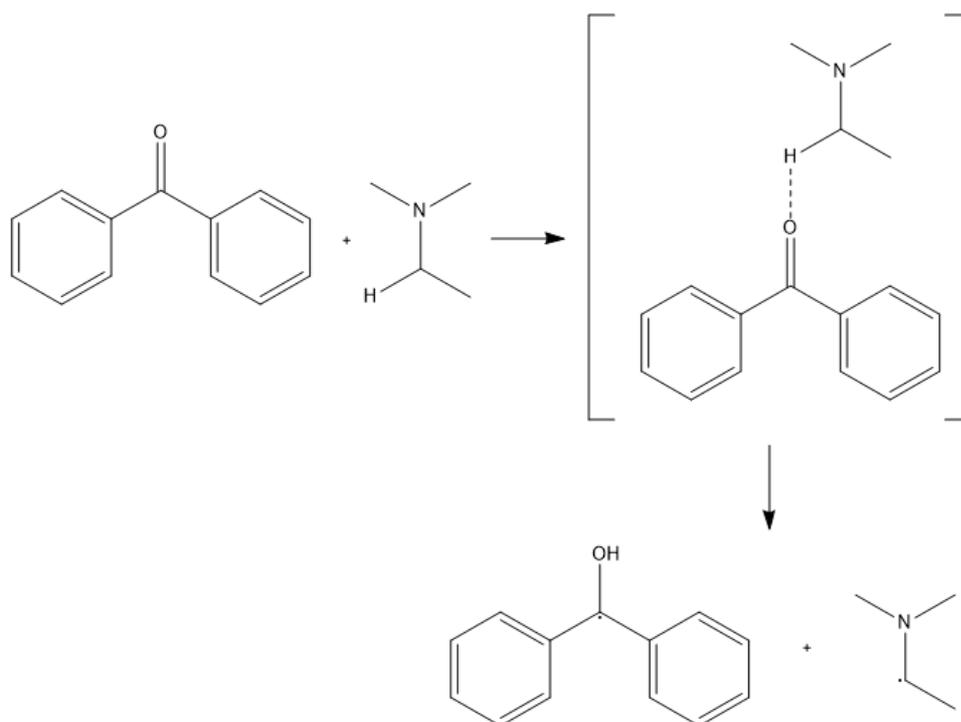


Figura 1.20 : reazione Norrish di tipo II

I fotoiniziatori Norrish di tipo I sono stati i più studiati negli anni a causa del processo di tipo unimolecolare, che è intrinsecamente più efficiente rispetto ad una reazione biomolecolare e l'efficienza solitamente è migliore rispetto ai fotoiniziatori Norrish di tipo II. I principali fotoiniziatori di tipo I sono i seguenti [11]:

- *Benzene derivati* → i primi sviluppati ed utilizzati per l'UV, attualmente abbandonati a causa delle diverse problematiche che possiedono: affinità non elevata con gli acrilati, bassa stabilità termica e elevato grado di ingiallimento post reticolazione
- *Benzil chetali* → il fotoiniziatore principale appartenente a questa famiglia è il 2,2-dimetossi-2-fenilacetofenone (DMPA, *Figura 1.21*), che rispetta i più importanti requisiti che dovrebbe avere un fotoiniziatore, ovvero un'elevata stabilità termica e una produzione veloce ed efficiente di radicali durante la fase di inizio della reazione. Il DMPA è attualmente ancora molto utilizzato a causa della sua elevata efficienza a basso costo, anche se presenta problemi quali il forte ingiallimento dopo la reticolazione e la possibilità di avere reazioni secondarie non desiderate che possono avvenire durante l'irraggiamento. Gli utilizzi principali di questo fotoiniziatore si concentrano sui coatings per legno e inchiostri da stampa

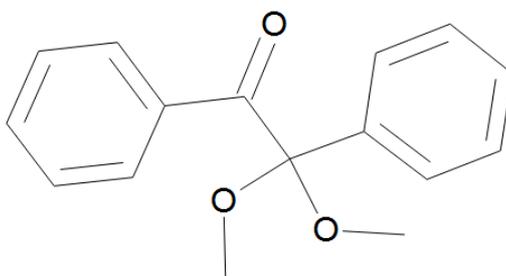


Figura 1.21 : struttura DMPA

- *α -idrossialchilfenoni* → i primi prodotti per applicazioni UV sono stati il solido 1-idrossicicloesilfenilchetone (HCPK) e il liquido 2-idrossi-2-metil-1-fenilpropan-1-one (*Figura 1.22*), pensati come fotoiniziatori che non portano ad ingiallimento. A partire dai due fotoiniziatori elencati precedentemente, sono stati sviluppati una serie di derivati che presentano una reattività simile al DMPA, ma con una solubilità migliore negli acrilati e un minore grado di ingiallimento dopo la reticolazione. Questi

particolari fotoiniziatori non permettono un buon passaggio della radiazione UV oltre il primo strato superficiale; quindi, sono indicati soprattutto per film molto sottili

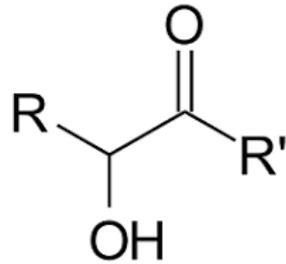


Figura 1.22 : struttura generale di un α -idrossichetone

- α -amminoacetofenoni \rightarrow sviluppati principalmente per formulazioni pigmentate, presentano una struttura simile agli α -idrossialchilfenoni, ma presentano un sostituito amminico al posto del gruppo ossidrilico (Figura 1.23). La presenza del gruppo amminico terziario permette una minore inibizione della reticolazione da parte dell'ossigeno

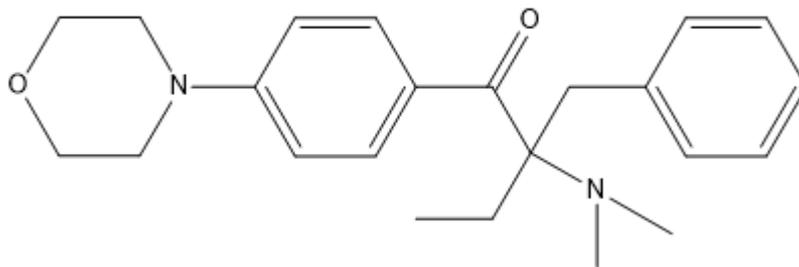


Figura 1.23 : esempio di α -amminoacetofenone, ovvero il 2-benzil-2-dimetilammino-1-(4-morfolinofenil)-butanone-1 o BDMD

- *Acilfosfinossidi* \rightarrow sono i fotoiniziatori di più recente sviluppo ed attualmente sono presenti sul mercato come mono-acilfosfinossido (MAPO) e bis-acilfosfinossido (BAPO). Questi fotoiniziatori (Figura 1.24) presentano una struttura molto diversa dai precedenti che porta a caratteristiche generali diverse, ovvero una reattività molto elevata (che porta ad un'ottima velocità di reticolazione), forte assorbimento soprattutto nella regione dell'UV-A e in parte del visibile ed infine permette un buon grado di penetrazione da parte della luce negli strati più profondi del coating, con un basso grado di ingiallimento. La reattività è principalmente legata all'ottima capacità di iniziazione da parte dei radicali fosfinolici rispetto ai radicali acrilici. Inoltre, una molecola di BAPO porta alla formazione di ben quattro radicali che possono

individualmente iniziare una catena. Questi fotoiniziatori possono essere utilizzati per reticolare film spessi oppure pigmentati e solitamente vendono sfruttati in formulazioni contenenti acrilati, stirene e poliesteri insaturi. Il principale svantaggio di questi fotoiniziatori è che siccome possono anche assorbire una parte dello spettro del visibile iniziando la reazione di reticolazione, devono essere stoccati in assenza di luce ambientale oppure in contenitori opachi

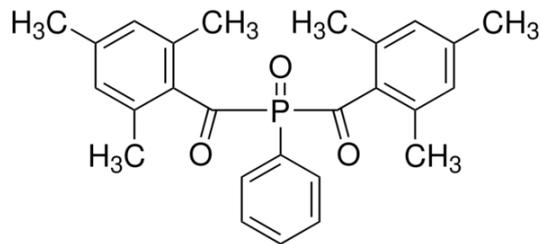


Figura 1.24 : struttura del BAPO

I fotoiniziatori Norrish di tipo II sono principalmente dei chetoni aromatici (o derivati) che dopo l'assorbimento di luce portano ad una reazione bimolecolare composta da un iniziale trasferimento elettronico seguita da un processo di astrazione protonica da parte di un co-iniziatore, solitamente un'ammina terziaria. Quest'ammina funziona sia come co-iniziatore, sia diminuisce l'inibizione dell'ossigeno, ma porta ad un aumento del grado di ingiallimento ed una perdita di forza del film finale. Questi fotoiniziatori vengono comunque utilizzati a causa del costo molto basso.

- *Fotosensitizer* → un buon fotosensitizer per applicazioni UV/LED permette una migliore sensibilità del fotoiniziatore a lunghezze d'onda più alte, quindi può assorbire la parte dello spettro che il fotoiniziatore non può assorbire e trasmette l'energia a quest'ultimo. Successivamente, il fotosensitizer deve poter tornare allo stato fondamentale e riattivare altre molecole di fotoiniziatore.

Molti fotosensitizer utilizzati attualmente sono basati su tioxantoni (*Figura 1.25*). Per poter lavorare correttamente, lo stato eccitato del fotosensitizer deve avere un'energia maggiore rispetto a quello del fotoiniziatore di almeno 3 kcal/mol^{-1} . La scelta è quindi dettata dal tipo di fotoiniziatore che si vuole utilizzare.

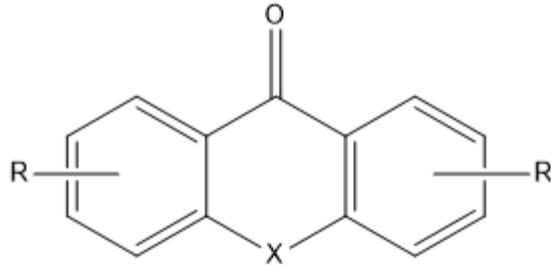


Figura 1.25 : struttura generale xantone ($X = S$ o O)

1.3. Tecnologia Radcure

La tecnica di fotopolimerizzazione (radiation curing o Radcure) è stata sviluppata dal professore Crivello a fine degli anni '70 e sta ottenendo un crescente interesse in diversi campi come la microelettronica, le applicazioni dentali, componenti automobilistici, inchiostri e rivestimenti protettivi. Attualmente, vengono studiate ed utilizzate 3 fonti diverse di energia radiante per la reticolazione radcure:

- UV
- LED
- Electron-Beam (EB)

1.3.1 Lampade UV e LED

La radiazione ultravioletta (UV) è un tipo di radiazione elettromagnetica che, all'interno dell'intero spettro della luce solare, è compresa tra le lunghezze d'onda di 100 nm e 400 nm circa (*Figura 1.26*).

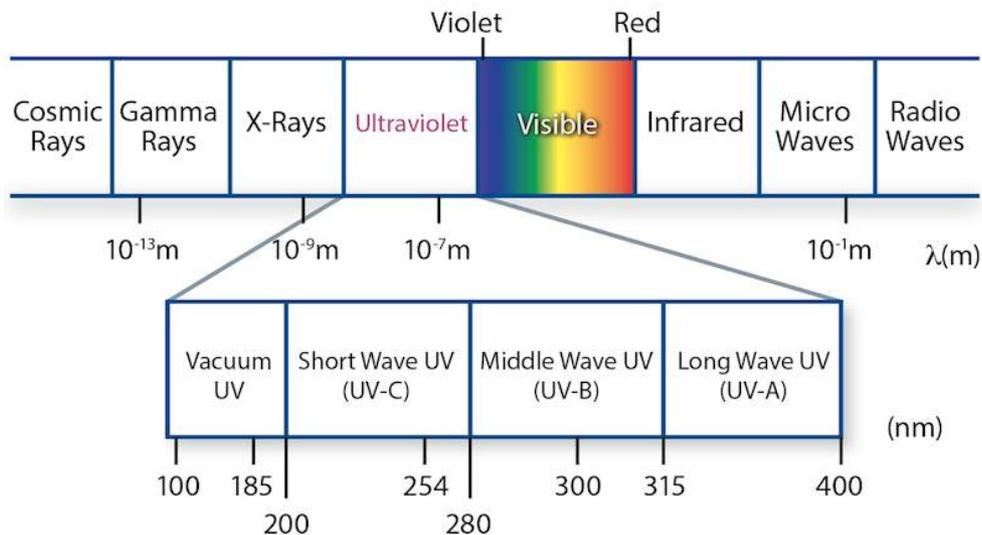


Figura 1.26 : spettro elettromagnetico, con suddivisione della regione UV nelle sue componenti principali

La parte dello spettro elettromagnetico rappresentato dalla radiazione UV è suddivisa principalmente in 3 zone, in base alla lunghezza d'onda:

- UV di lunghezza d'onda elevata (UV-A)
- UV di lunghezza d'onda media (UV-B)
- UV di lunghezza d'onda bassa (UV-C)

Nella tecnologia radcure UV, fotoiniziatori differenti attualmente utilizzabili rispondono a diverse lunghezze d'onda quando sono irradiati.

Le lampade utilizzate in questa particolare tecnologia contengono principalmente mercurio:

- lampade ad arco al mercurio a media pressione → sono il cavallo di battaglia delle lampade per applicazioni di fotopolimerizzazione UV grazie ad una buona efficienza di reticolazione, ad un'ottima versatilità di design e un costo moderato. Sono costituite da un bulbo contenente mercurio che viene ionizzato e porta alla liberazione della radiazione caratteristica del mercurio, compresa tra 200 nm e 500 nm. Utilizzando questa lampada, l'emissione è diretta sul campione (processo planare);
- lampade a mercurio drogato con alogenuri metallici → sono un tipo di lampada ad arco di mercurio a media pressione, in cui la radiazione generata viene modificata mediante l'aggiunta di alogenuri metallici. L'emissione di questa famiglia di lampade è leggermente spostata verso la zona del visibile;
- lampada a microonde → in queste particolari lampade, il mercurio viene vaporizzato mediante l'ausilio di microonde e questo processo libera una radiazione elettromagnetica caratteristica. Sono le lampade per applicazioni UV più costose e più efficienti.

La tecnologia LED, si differenzia dall'UV perché non c'è emissione di una radiazione policromatica ma si hanno bande monocromatiche molto ristrette che solitamente cadono tra i 385 e i 405 nm (*Figura 1.27*). Le lampade LED vengono classificate in base alla lunghezza d'onda a cui lavorano:

- 365 nm;
- 385 nm;
- 395 nm;
- 405 nm.

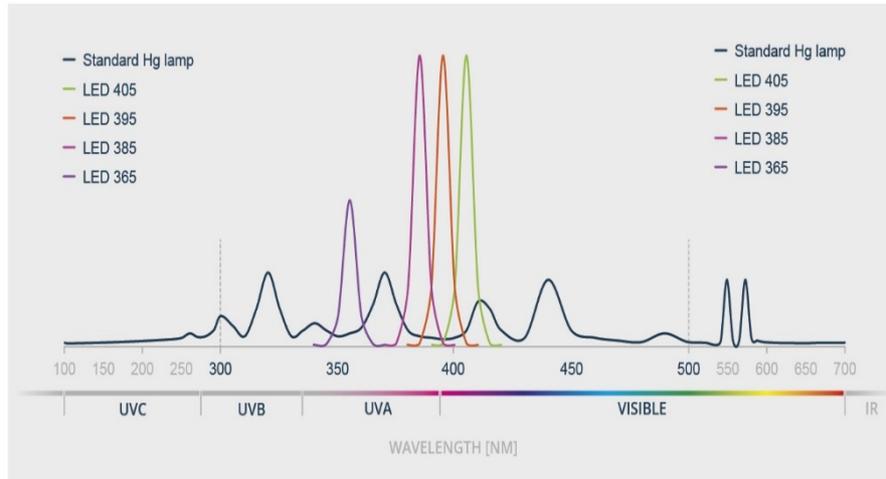


Figura 1.27 : spettri di emissione delle diverse tipologie di lampade LED e di una lampada a mercurio standard

Rispetto alle lampade UV, è più difficoltoso trovare un fotoiniziatore che abbia un assorbimento ad una specifica lunghezza d'onda; per questo, si necessita di un componente aggiuntivo in grado di assorbire una lunghezza d'onda precisa, per migliorare l'efficienza di reticolazione. Questo componente viene chiamato fotosensitizer, ovvero un co-fotoiniziatore che assorbe la radiazione quasi monocromatica della lampada LED e la trasferisce al fotoiniziatore, che darà inizio alla reticolazione.

Le sorgenti LED sono costituite da diodi (semiconduttori), che in base al materiale con cui sono costituiti emettono ad una lunghezza d'onda caratteristica. Inoltre, sono costruite con una serie di lenti che permettono alla radiazione emessa di essere concentrata e focalizzata in una zona precisa, per massimizzare l'energia.

I moduli usati in Metlac permettono di lavorare utilizzando entrambe le emissioni: UV(lampade a Hg o Ga) e/o LED (grazie ad insieme di diodi posti in serie). Il sistema permette di modulare la potenza delle lampade ed il quantitativo di energia radiante emessa. In *Figura 1.28* è mostrato lo strumento utilizzato in azienda.



Figura 1.28 : lampada UV/LED presente in Metlac ed utilizzata per scopo di tesi

Il processo di reticolazione presenta alcuni parametri da controllare per poter modulare l'andamento della reazione:

- DOSE (mJ/cm^2) \rightarrow energia irradiata sul campione per unità di superficie. È inversamente proporzionale alla velocità del nastro trasportatore posto sotto la lampada, che sposta il pannello con la vernice dall'entrata della lampada all'uscita. Questo significa che il DOSE viene gestito a partire dalla velocità del trasportino (e quindi dal tempo di permanenza del pannello sotto la radiazione);
- Intensità della radiazione (W/cm^2) \rightarrow potenza della lampada per unità di superficie. Dipende dal tipo di lampada utilizzata e dalla distanza tra la lampada e il pannello verniciato. È indipendente dalla velocità del trasportino.

Questi parametri possono essere misurati usando diversi dispositivi.

Per quanto riguarda la tecnologia UV i più utilizzati sono i radiometri, ad esempio l'Eit power puck (*Figura 1.29*): è uno strumento elettro-ottico autosufficiente progettato per misurare e visualizzare l'irradiazione UV massima e la densità totale di energia utilizzata nel processo di polimerizzazione. Consente di misurare le singole zone dello spettro UV (UVA, UVB, UVC e UV-Vis).



Figura 1.29 : Eit Power Puck I

Un altro radiometro molto usato è il Microcure che è molto simile all'Eit Power Puck, ma è costituito da due componenti principali: il radiometro con il sensore che effettua la misura e un DataReader per poter leggere e visualizzare il risultato che in questo caso analizza solo l'informazione nella regione dell'UV-A. Questo strumento di misura è principalmente usato per le linee industriali dove ci sono problemi di spazi, come ad esempio nel settore B&B. L'ultimo tipo di dispositivo che si può impiegare è l'UV Dose Strips che è costituito da adesivi costituiti superficialmente da un materiale sensibile ai raggi UV. Esattamente come succede per gli strip per la valutazione del pH, questa tipologia di strip assumerà un colore differente in base al DOSE. Non è una strumentazione particolarmente precisa, ma presenta una dimensione molto più ridotta, che quindi risulta ottimale nel caso in cui ci fossero problematiche di spazio oppure se la lampada è troppo vicina al nastro trasportatore. Per le lampade LED è usato un radiometro denominato LEDcure che misura l'intensità di una o più singole radiazioni monocromatiche nella regione compresa tra 365 e 405 nm.

Vantaggi tecnologia UV/LED rispetto alla tecnologia convenzionale [12]:

- Produttività: tempi di reticolazione molto brevi;
- Emissioni ambientali: assenza di COV e solventi, prodotti 100% solidi (cioè non hanno nessuna sostanza volatile anche se sono liquidi), nessuna o ridotta emissione;
- Costi: consumo energetico basso rispetto ad un sistema che richiede un forno riscaldato a 200°C con gas metano, spazi di impianto ridotti legati al tempo di reticolazione.

Svantaggi:

- La catalisi solitamente ha un costo molto elevato e porta a prodotti che possono essere utilizzati solo per applicazioni esterne siccome sono sostanze che non hanno approvazione per il contatto diretto alimentare;
- La radiazione quando colpisce il materiale ha una bassa capacità di penetrazione. Per questo molte volte non si usa solo un fotoinziatore, ma due, uno che agisce in profondità e uno di superficie.

Le lampade LED, rispetto a quelle convenzionali UV, hanno altri vantaggi [13]:

- Lampada con bassa potenza in ingresso;
- Consumo energetico molto inferiore delle lampade UV, circa il 50-70%;
- Manutenzione più semplice e meno frequente;

- La lampada si può spegnere ed accendere istantaneamente, mentre nelle lampade UV bisogna attendere che il mercurio all'interno del bulbo venga vaporizzato;
- La durata della lampada è molto elevata: circa 10 volte maggiore di quella ad UV, la durata di una lampada LED è di circa 20000 ore;
- Larghezza di banda ridotte che permette di ottenere una situazione di controllo maggiore nei confronti delle radiazioni emesse;
- Le sorgenti hanno una radiazione concentrata nel range dell'UVA. L'assenza degli UVC, responsabili dell'attivazione dell'ossigeno presente nell'aria, non permette la formazione di ozono evitando la presenza di strumenti di abbattimento o aspirazione di quest'ultimo. La presenza esclusiva di UVA porta anche all'assenza di raggi infrarossi nella regione del NIR che hanno un impatto sul calore;
- Non utilizzano mercurio: ad oggi ci sono direttive (2011/65/UE) che limitano l'utilizzo di sostanze tossiche, tra cui il mercurio, nelle apparecchiature tecniche. Tra qualche anno è probabile che vengano inasprite le restrizioni nell'utilizzo.

Svantaggi:

- A livello di prodotto e formulazione l'unica differenza tra queste due tecnologie è la catalisi; nel caso delle lampade LED è necessario anche un fotosensibilizzante e perciò un costo aggiuntivo;
- È necessario un sistema di raffreddamento ad aria (per basse potenze) o ad acqua (per alte potenze) quando si opera con una tecnologia LED per mantenere la lampada stabile.

2 - OBIETTIVO DELLA TESI

La presente tesi prende le basi dalla grande richiesta di innovazione tecnologica riguardante l'industria che produce coating protettivi per imballaggi metallici destinati al settore alimentare. L'obiettivo principale è quindi di eseguire uno studio incentrato sulla fattibilità del passaggio da sistemi a solvente a sistemi di polimerizzazione a basso impatto energetico ed ambientale che sfruttano tecnologie UV o LED. Nello specifico è stato effettuato uno studio di adesione a diversi substrati metallici di resine e formulati polimerizzati UV/LED destinati al food packaging, con un occhio di riguardo all'utilizzo di materie prime e supporti più "green".

Il lavoro svolto prevede la preparazione di una base di lavoro radicalica e la conseguente valutazione su differenti supporti metallici, seguendo diverse linee guida:

- Formulazione esente da solvente e reticolata mediante tecnologie a basso impatto energetico (UV/LED);
- Supporto metallico esente da trattamenti con Cr(VI);
- Assenza di PFAS e derivati del Bisfenolo-A (BPA);
- Conformità alle attuali normative legate a questo settore come la NESTLE' Regulation 2024 e la German Ordinance 2026.

Sono state prese in considerazione le attuali condizioni utilizzate in un processo di reticolazione UV/LED, prestando attenzione a quelle più critiche durante la fase di produzione e alle più impattanti sull'adesione del coating al substrato metallico.

Inoltre, sono state effettuate diverse caratterizzazioni dei formulati reticolati e liquidi, oltre ai supporti stessi, per ottenere informazioni riguardanti il comportamento chimico e fisico del coating in relazione alla sua composizione.

3 - RISULTATI E DISCUSSIONI

3.1 Preparazione dei campioni

La prima parte di questo lavoro di tesi ha previsto la preparazione di una base formulativa comune, alla quale vengono aggiunti specifici componenti di natura chimica diversa per valutarne l'influenza su determinate proprietà della vernice finale. La composizione della base è indicata nella tabella seguente (*Tabella n°1*):

%	Materie Prime	Codice
62,88	Oxybis(methyl-2,1- ethanediyl) diacrylate Poliestere acrilata 2fz	RX
12,50	Triacrilato di propano etossilato trimetilolo (TMPEOTA)	R55
0,75	Stabilizzante	B24
16,63	A16 15% R32 85%	900 ^a
1,00	Lubrificante	E84
1,88	BAPO Phenyl bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide	C63
4,38	Alpha idrossi chetone (KIP)	C95

Tabella n°1. Composizione base delle vernici discusse nella tesi. ^a900 si compone di un 15% di una cera micronizzata non contenente PFAS (A16) ed il resto 85% di un'altra resina poliestere acrilata tetrafunzionale (etichettata come R32)

Nello specifico la base UV è costituita da 2 resine principali (RX e R55), uno stabilizzante ed un lubrificante (B24 e E84 rispettivamente), un semipreparato di cera (900) e due fotoiniziatori (C63 e C95).

La preparazione è stata eseguita mediante aggiunte con precisa sequenza dei singoli componenti seguite da una miscelazione decisa tramite agitatore da laboratorio Maver per poterli amalgamare ad ogni step della preparazione. La difficoltà principale nella fase di lavorazione è stata la pesata della resina RX a causa della sua elevata viscosità (ed è quindi stata inserita in camera calda a 50°C per facilitarne l'utilizzo) e la completa miscelazione dei due fotoiniziatori, che hanno richiesto dai 2 ai 3 giorni di continui passaggi di camera calda a 50°C e miscelazione decisa eseguita circa a 30 giri/ min per 15/20 min.

La base al termine della preparazione si presenta di colore giallo paglierino, abbastanza viscosa (ma comunque lavorabile facilmente a temperatura ambiente) e sembra aver inglobato dell'aria, probabilmente a causa dei passaggi continui di miscelazione per il discioglimento dei fotoiniziatori. Un eccessivo quantitativo di aria potrebbe portare a problemi in fase di applicazione della vernice e cambiamenti delle sue proprietà dopo l'asciugatura (adesione, proprietà meccaniche, etc.). Viene

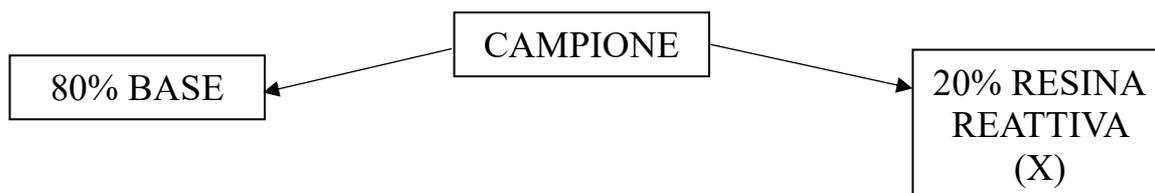
eseguito controllo su vetrino tramite applicazione a barra per valutare il completo discioglimento dei fotoiniziatori. Si osserva principalmente se sono presenti grumi o particelle rimaste non disciolte nel coating applicato.

3.2 Screening Iniziale

Il primo studio svolto a partire dalla base UV è stato concentrato sulla variazione della tipologia di resina reattiva oltre ad una prima scrematura di alcune variabili facilmente controllabili.

3.2.1 Poliesteri acrilate

Sono stati preparati i primi campioni per la reticolazione ed i test preliminari a partire dalla base appena ottenuta seguendo la composizione generale descritta nello schema:

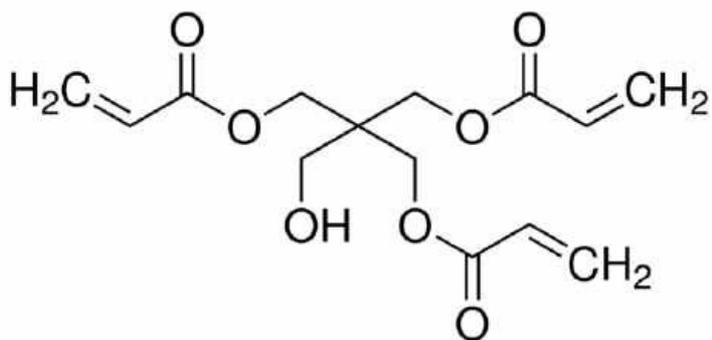


%	Materie Prime	Codice
50,3	Oxybis(methyl-2,1- ethanediyl) diacrylate Poliestere acrilata 2fz	RX
10,0	Triacrilato di propano etossilato trimetilolo (TMPEOTA)	R55
0,6	Stabilizzante	B24
13,3	A16 15% R32 85%	900*
0,8	Lubrificante	E84
1,5	BAPO Phenyl bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide	C63
3,5	Alpha idrossi chetone (KIP)	C95
20	Resina reattiva	X

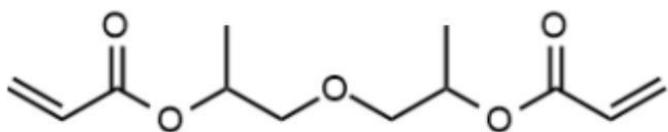
Tabella n°2 : composizione percentuale dei campioni preparati

Le resine reattive utilizzate nel primo screening fanno tutte parte della famiglia delle poliesteri acriliche. In totale, sono stati preparati 9 campioni diversi a partire dalle 9 poliesteri acriliche elencate di seguito:

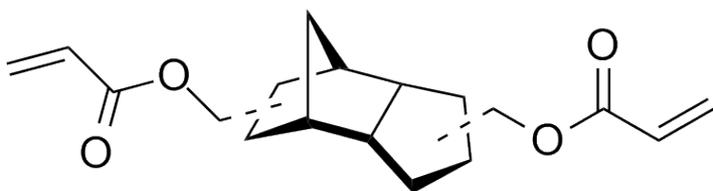
- **Pentaeritritolo triacrilato o PETiA (cod. A84)**



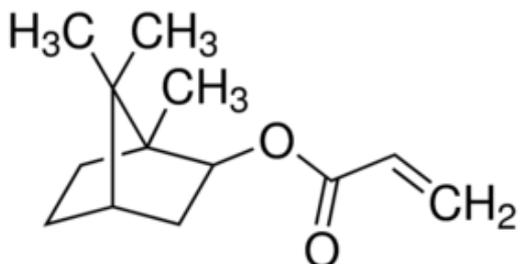
- **Oligomero Poliesteri acrilato 40% in Dipropilene Glicole Diacrilato o DPGDA (cod. S99)**



- **Triciclodecan dimetanol diacrilato o TCDDA (cod. M62)**

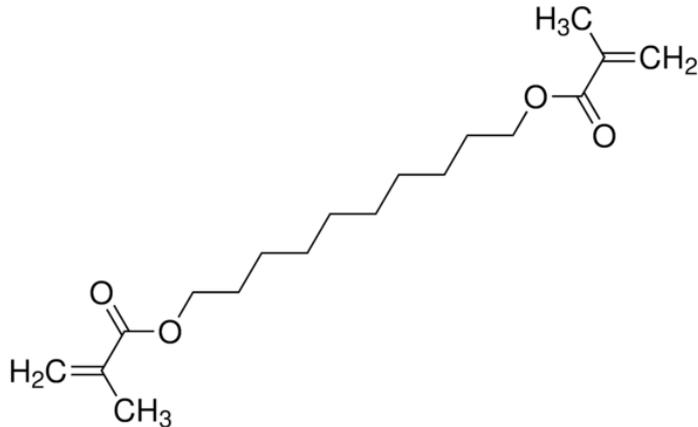


- **Isoboronil Acrilato o IBOA (cod. R51)**

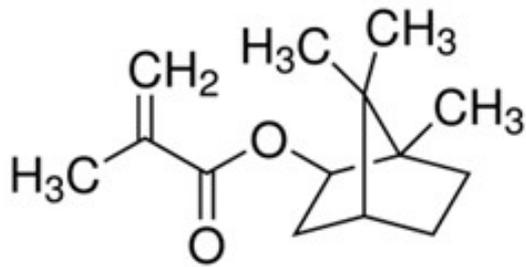


- **Resina poliesteri acrilata monofunzionale (contenuto biobased) (cod. G35)**

- Resina poliester difunzionale diluito al 40% in DPGDA (cod. M95)
- DDDA, 1-10 Decandiolo dimetacrilato (cod. M10)



- Resina poliester acrilata difunzionale in glicole diacrilato neopentile propossilato (cod. R46)
- Isobornil Metacrilato o IBOMA (cod. R48)



In questa prima fase di screening, sono stati valutati i 9 campioni, insieme alla base diluita dello stesso fattore (80% base + 20% costituito da RX/R55 in rapporto circa 5:1). Sono inoltre state scelte le condizioni di applicazione e reticolazione che da questo momento in poi verranno definite come condizioni standard (STD), ovvero:

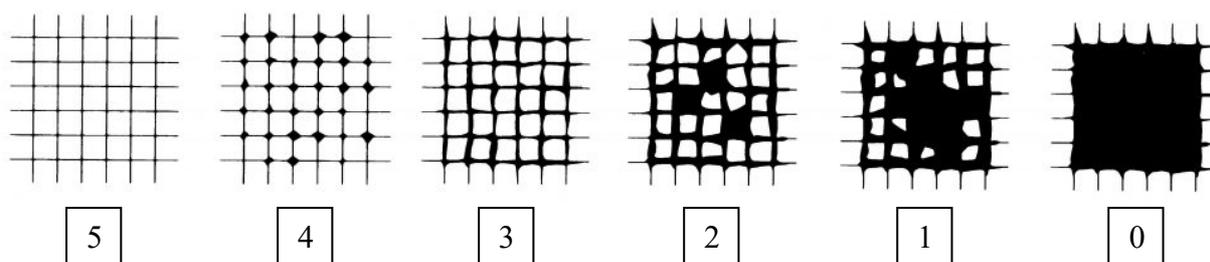
- Grammatatura/spessore del film pari a 6 μm (che è equivalente al film secco delle lacche monomano per esterno convenzionali a solvente attualmente in commercio per lavorazioni come ad esempio i coperchi easy open)
- DOSE totale (UV-A,B, C -vis) di 357 mJ/cm^2 o 702 mW/cm^2 (il DOSE si varia cambiando la velocità del nastro trasportatore che sposta il pannello sotto la lampada mantenendo fissa la potenza). Non esiste un valore di riferimento per il DOSE, ma solitamente si trattano dei range di energia. Per vernici UV, il range STD di riferimento è di 300-500 mJ/cm^2 misurato con EIT powerpuck II

Le variabili inizialmente valutate sono state le seguenti:

- Supporto → scelte per i test la banda stagnata STD (BSG STD) e banda stagnata Cr-Free (BSG Cr-Free);
- Presenza o assenza di una fase di ricottura in forno successiva alla reticolazione UV (200°C per 10 min);
- Presenza o assenza di una fase di passivazione (pas) del supporto prima dell'applicazione e reticolazione della vernice (200°C per 10 min).

Sono stati effettuati i test preliminari che vengono eseguiti solitamente per ogni campione di vernice, ovvero l'adesione (mediante quadrettatura), la reattività (o Rub Test, utilizzando l'acetone) e le performance meccaniche (mediante il Wedge Bend).

- **Determinazione dell'adesione mediante quadrettatura [1]:** è il test preliminare per eccellenza che permette di eseguire una prima valutazione del grado e della forza di adesione della vernice con lo strato con cui è a contatto dopo la reticolazione (nel nostro caso, la vernice UV è direttamente a contatto con il supporto metallico). Per lo svolgimento di questo test, si utilizza un cutter per eseguire una serie di tagli che producano una griglia composta da un numero preciso di quadretti (5x5) e successivamente si utilizza un pezzo di nastro adesivo in plastica vinilica che si attacca sopra i tagli e, staccandolo, si controlla quanta vernice è rimasta adesa sul pannello. Il risultato viene espresso mediante un numero, come riportato di seguito (oppure anche mediante una percentuale, che indica quanti "quadretti" sono rimasti attaccati).



0. L'adesione e il distacco risultano superiori al 65%. Risultato non accettabile
1. Il prodotto è stato asportato in gran parte lungo le incisioni e la maggior parte dei quadratini è stata completamente asportata. L'area interessata negativamente varia dal 35% al 65%. Risultato non accettabile
2. Il prodotto è stato asportato lungo le linee e in parte nei quadratini. L'area interessata negativamente varia dal 15% al 35%

3. Parte di prodotto è stato asportato lungo le linee di taglio e nelle intersezioni. L'area interessata negativamente è di circa il 15%
4. Piccole particelle del prodotto sono state asportate nei punti di intersezione delle linee e circa un 5% dell'area è stata asportata
5. Le incisioni non risultano in alcun modo intaccate e nessuna parte dei quadrati di prodotto è stata asportata

All'interno della tesi, per le valutazioni sono anche stati utilizzati valori intermedi tra le unità nelle valutazioni per evidenziare le differenze più fini tra i risultati.

- **Test di reattività (Rub Test) [2]:** è il test preliminare che permette la valutazione della resistenza chimica della vernice ad un solvente, che nel nostro caso si tratta di acetone. Si svolge impregnando un pezzo di cotone con il solvente utilizzato e, applicando una pressione continua, si lascia scivolare il pezzo di cotone sulla vernice con un movimento lineare contrapposto, chiamato doppio colpo (dc). Si procede fino ad evidenziare delle differenze, o fino ad un massimo di 50 doppi colpi.
- **Determinazione del grado di porosità mediante Wedge Bend [3]:** il test permette di valutare la flessibilità della vernice (in parte anche legata alla sua adesione al substrato). Si prepara il pannello tagliandolo 5x12 cm e si inserisce nello strumento apposito. Lo strumento è costituito da un mandrino del diametro di 6 mm che viene utilizzato per piegare ad U il pannello in esame ed una piegatrice (*Figura 3.1*). Il pannello piegato ad U viene alloggiato nella scanalatura alla base della piegatrice, che presenta una profondità decrescente da 6 a 0 mm. Si porta il martello da 2,27 kg in posizione sopra al pannello e si lascia cadere, provocando una deformazione sul campione che sarà nulla dove la scanalatura è più alta e massima dove la scanalatura è più bassa.



Figura 3.1 : strumento per piegare il pannello presente in azienda

Infine, si raccoglie il pannellino piegato e si immerge per 5 minuti in una soluzione di solfato di rame, che permette di visualizzare meglio i punti di distacco della vernice dal metallo, ossidando la parte scoperta. Il risultato si esprime in percentuale di positività, ovvero la quantità di vernice che non si è distaccata lungo i 12 cm.

Come per tutti gli altri test meccanici in questo campo, il Wedge Bend viene eseguito solo successivamente alla fase del ricottura a forno, siccome a livello di produzione industriale le principali sollecitazioni meccaniche avvengono dopo la fase di asciugatura della vernice interna (che attualmente esiste solo in forma di vernice a solvente). I primi due test eseguiti su tutti i campioni sono stati l'adesione e la reattività, mentre il Wedge Bend è stato eseguito solo successivamente sui campioni considerati migliori o più promettenti. I risultati sono i seguenti:

BSG Std**BSG Cr-Free**

<i>Asciugatura</i>	<i>Campioni</i>	<i>Adesione</i>	<i>Reattività</i>
UV	Pol A84	0	8 dc
	Pol S99	0	2 dc
	Pol M62	0	7 dc
	Pol R51	0	3 dc
	Pol G35	0	2 dc
	Pol M95	0	2 dc
	Pol M10	0	5 dc
	Pol R46	0	2 dc
	Pol R48	0	7 dc
	Pol A84 (pas)	0	10 dc
	Pol S99 (pas)	0	2 dc
	Pol M62 (pas)	0	7 dc
	Pol R51 (pas)	0	3 dc
	Pol G35 (pas)	0	2 dc
	Pol M95 (pas)	0	4 dc
	Pol M10 (pas)	0	5 dc
	Pol R46 (pas)	0	3 dc
	Pol R48 (pas)	0	8 dc
	Base	0	3 dc
	Base (pas)	0	3 dc
UV + ricottura in forno	Pol A84	0	30 dc
	Pol S99	0	3 dc
	Pol M62	2	30 dc
	Pol R51	5	7 dc
	Pol G35	5-	3 dc
	Pol M95	5-	3 dc
	Pol M10	4	6 dc
	Pol R46	4-	2 dc
	Pol R48	5	29 dc
	Pol A84 (pas)	0	17 dc
	Pol S99 (pas)	4	3 dc
	Pol M62 (pas)	4,5	30 dc
	Pol R51 (pas)	4,5	5 dc
	Pol G35 (pas)	4+	3 dc
	Pol M95 (pas)	5-	6 dc
	Pol M10 (pas)	4	12 dc
	Pol R46 (pas)	4+	4 dc
	Pol R48 (pas)	5	30 dc
	Base	5	5 dc
	Base (pas)	5	5 dc

<i>Asciugatura</i>	<i>Campioni</i>	<i>Adesione</i>	<i>Reattività</i>
UV	Pol A84	0	5 dc
	Pol S99	0	2 dc
	Pol M62	0	2 dc
	Pol R51	0	3 dc
	Pol G35	0	2 dc
	Pol M95	0	2 dc
	Pol M10	0	4 dc
	Pol R46	0	3 dc
	Pol R48	0	5 dc
	Pol A84 (pas)	0	10 dc
	Pol S99 (pas)	0	2 dc
	Pol M62 (pas)	0	6 dc
	Pol R51 (pas)	0	2 dc
	Pol G35 (pas)	0	2 dc
	Pol M95 (pas)	0	3 dc
	Pol M10 (pas)	0	4 dc
	Pol R46 (pas)	0	4 dc
	Pol R48 (pas)	0	5 dc
	Base	0	2 dc
	Base (pas)	0	2 dc
UV + ricottura in forno	Pol A84	4+	> 50 dc
	Pol S99	1+	5 dc
	Pol M62	5-	> 50 dc
	Pol R51	5	19 dc
	Pol G35	5	17 dc
	Pol M95	5-	4 dc
	Pol M10	5-	50 dc
	Pol R46	3	3 dc
	Pol R48	5	27 dc
	Pol A84 (pas)	5-	> 50 dc
	Pol S99 (pas)	2,5	7 dc
	Pol M62 (pas)	5-	> 50 dc
	Pol R51 (pas)	5	16 dc
	Pol G35 (pas)	5	13 dc
	Pol M95 (pas)	5	6 dc
	Pol M10 (pas)	5-	42 dc
	Pol R46 (pas)	4+	3 dc
	Pol R48 (pas)	5	28 dc
	Base	5	24 dc
	Base (pas)	5	23 dc

Come si può vedere dai risultati, soprattutto senza la ricottura in forno, l'adesione è sempre stata nulla in tutti i campioni. Teoricamente, per avere un prodotto che sia minimamente proponibile, l'adesione dopo ricottura in forno dovrebbe essere completa (ovvero con valutazione 5), ma alcuni campioni non raggiungono questo prerequisito.

Passando da BSG STD a BSG Cr-Free, si può notare un generale aumento dell'adesione e della

reattività dopo ricottura in forno, mentre non si notano differenze nette di risultati tra pannelli passivati e pannelli non passivati.

3.2.2 Poliuretani acrilati

Sono stati preparati altri 6 campioni seguendo la stessa composizione percentuale dello screening sui poliesteri acrilati, ma come resine reattive sono stati utilizzati i seguenti 6 poliuretani acrilati:

- **Poliuretano alifatico difunzionale (cod. G22)**
- **Poliuretano alifatico acrilato diunzioanle 60% in IBOA (cod. M16)**
- **Poliuretano alifatico acrilato difunzioanle (cod. E09)**
- **Poliuretano alifatico acrilato difunzioanle(cod. E30)**
- **Poliuretano alifatico acrilato difunzionale 25% in TPGDA (cod. E45)**
- **Resina poliuretanic alifatica acrilata difunzionale in 2-(2-etossi)etilacrilato (cod. R02)**

La preparazione di questi campioni è stata più difficoltosa rispetto ai poliesteri acrilati a causa della viscosità molto più elevata dei poliuretani utilizzati come resine reattive.

Sono stati eseguiti gli stessi test di adesione e reattività dello screening sui poliesteri ed i risultati sono stati riportati nelle tabelle seguenti:

<i>BSG Std</i>				<i>BSG Cr-Free</i>			
<i>Asciugatura</i>	<i>Campioni</i>	<i>Adesione</i>	<i>Reattività</i>	<i>Asciugatura</i>	<i>Campioni</i>	<i>Adesione</i>	<i>Reattività</i>
UV	Pu G22	0	2 dc	UV	Pu G22	0	2 dc
	Pu M16	0	2 dc		Pu M16	0	2 dc
	Pu E09	0	2 dc		Pu E09	0	2 dc
	Pu E30	0	2 dc		Pu E30	0	2 dc
	Pu E45	0	2 dc		Pu E45	0	2 dc
	Pu R02	0	3 dc		Pu R02	0	3 dc
	Pu G22 (pas)	0	2 dc		Pu G22 (pas)	0	2 dc
	Pu M16 (pas)	0	4 dc		Pu M16 (pas)	0	3 dc
	Pu E09 (pas)	0	2 dc		Pu E09 (pas)	0	2 dc
	Pu E30 (pas)	0	2 dc		Pu E30 (pas)	0	2 dc
	Pu E45 (pas)	0	3 dc		Pu E45 (pas)	0	2 dc
	Pu R02 (pas)	0	3 dc		Pu R02 (pas)	0	3 dc
	Base	0	2 dc		Base	0	2 dc
	Base (pas)	0	4 dc		Base (pas)	0	3 dc
UV + ricottura in forno	Pu G22	3	2 dc	UV + ricottura in forno	Pu G22	4	3 dc
	Pu M16	4	7 dc		Pu M16	4	17 dc
	Pu E09	4	4 dc		Pu E09	4	10 dc
	Pu E30	4	4 dc		Pu E30	4	6 dc
	Pu E45	4	3 dc		Pu E45	4	7 dc
	Pu R02	4	6 dc		Pu R02	4	11 dc
	Pu G22 (pas)	4	3 dc		Pu G22 (pas)	4	3 dc
	Pu M16 (pas)	4	13 dc		Pu M16 (pas)	4	10 dc
	Pu E09 (pas)	4	8 dc		Pu E09 (pas)	4	13 dc
	Pu E30 (pas)	4	4 dc		Pu E30 (pas)	4	7 dc
	Pu E45 (pas)	4	4 dc		Pu E45 (pas)	4	9 dc
	Pu R02 (pas)	4	5 dc		Pu R02 (pas)	4	10 dc
	Base	5	13 dc		Base	5	19 dc
	Base (pas)	5	16 dc		Base (pas)	5	18 dc

Come si può notare dai risultati, viene mantenuta la stessa tendenza di miglioramento della reattività nella BSG Cr-Free rispetto alla BSG STD, ma si è perso di adesione sui poliuretani rispetto ai poliesteri. Per questo motivo, si è deciso di abbandonare lo studio sui poliuretani acrilati e di concentrarsi sui campioni migliori dei poliesteri.

3.2.3 Valutazioni prestazioni meccaniche: Wedge Bend

Vengono selezionati i campioni considerati migliori o più promettenti dai precedenti due screening, ovvero i seguenti:

- Pol M95
- Pol R51
- Pol G35
- Pol M10
- Pol M62
- Pol R48

La selezione è stata eseguita in base alle risposte ai primi due test solamente dopo ricottura in forno, siccome i risultati senza simulazione termica dell'interno sono stati insufficienti in tutti i casi.

Il test del Wedge Bend è stato eseguito eliminando la passivazione del pannello dalle variabili, ma mantenendo ancora la differenza tra i due supporti di BSG STD e BSG Cr-Free, con i seguenti risultati:

<i>Campione</i>	<i>% Positivo (BSG Std)</i>	<i>% Positivo (BSG Cr-Free)</i>
Base	45,0%	45,8%
Pol M95	44,2%	45,0%
Pol R51	45,2%	47,5%
Pol G35	41,6%	45,5%
Pol M10	42,5%	43,8%
Pol M62	40,0%	43,8%
Pol R48	45,0%	46,7%

Secondo i risultati ottenuti dopo il wedge bend test, i campioni che risultano avere migliori prestazioni meccaniche correlate anche a maggior flessibilità sono il Pol R51 e il Pol R48 e si nota una tendenza di risultati migliori nei campioni reticolati sul supporto di BSG Cr-Free rispetto ai campioni di BSG STD. Di conseguenza, sono stati mantenuti i due campioni sopra citati ed è stata eliminata la BSG STD dalle variabili dello screening.

I risultati finali dello Screening Iniziale sono stati raggruppati nella tabella seguente:

<i>Asciugatura</i>	<i>Campioni</i>	<i>Adesione</i>	<i>Reattività</i>	
UV	Pol R51	0	3 dc	
	Pol R48	0	5 dc	
	Base	0	2 dc	<i>WB (% positività)</i>
UV + ricottura	Pol R51	5	19 dc	47,5%
	Pol R48	5	27 dc	46,7%
	Base	5	24 dc	45,8%

3.2.4 Aggiunte di esteri di cellulosa

Un altro piccolo studio che è stato fatto sui campioni Pol R51 e Pol R48 precedentemente scelti è stato quello dell'aggiunta di diverse aliquote di due tipologie di esteri di cellulosa. Ciò viene eseguito con lo scopo di potenziare l'adesione dei campioni sul metallo utilizzando un'alternativa più green. Sono stati preparati i campioni a partire dai migliori della famiglia dei poliesteri acrilati e sono state eseguite aggiunte di 2% e di 5% dei due esteri di cellulosa studiati, svolgendo i test di adesione, reattività e Wedge Bend. In tutti i casi, i risultati sono stati peggiorativi ed inoltre la preparazione dei campioni è stata difficoltosa a causa della scarsa solubilità degli esteri nei campioni preparati. Per questi motivi, lo studio è stato sospeso.

3.3 Studio sulle condizioni di reticolazione

Selezionati i campioni migliori in termini di adesione, resistenza chimica e flessibilità mediante lo screening precedente (Pol R51 e Pol R48), è stato fatto uno studio sui risultati degli stessi test effettuati sui film reticolati in condizioni differenti, per studiare il comportamento adesivo del film variandone i parametri di reticolazione ed applicazione.

3.3.1 Variazioni DOSE e grammatura

Fino a questo momento, la reticolazione dei coatings è stata effettuata seguendo le condizioni STD, non riscontrando però le proprietà adesive volute, soprattutto prima della ricottura in forno. È stato quindi ipotizzato che una possibile causa fosse la non completa reticolazione dei coatings, soprattutto in profondità, ovvero nella zona direttamente più a contatto con il metallo che può portare dunque ad una peggior adesione al supporto.

Sono state quindi provate delle nuove condizioni di DOSE e grammatura, insieme a quelle STD, cercando di valutare ogni combinazione tra i due parametri.

Nuovo DOSE:

- 558 mJ/cm²

Non è stato provato un DOSE minore perchè porterebbe ad una peggiore reticolazione del coating.

Nuove grammature (calcolate):

- 4,64 µm
- 8,52 µm

Il calcolo delle grammature è stato svolto mediante il metodo di determinazione gravimetrica del peso del coating [4]. Questo metodo si basa sulla determinazione del peso del film (in g/m²) mediante la sua asportazione dal supporto. Dopo l'applicazione e la reticolazione del coating su un pannello di area nota (solitamente 100 cm²), si effettuano 3 pesate di quest'ultimo (per avere una media) e successivamente si asporta il film di vernice con un cubetto di zucchero imbevuto con l'acetone. Infine, viene ripesato il lamierino grezzo e per differenza si calcola il peso di film in 100 cm² di pannello.

Di seguito sono riportati i risultati dello studio sulle variazioni di DOSE e grammatura:

<i>Asciugatura</i>	<i>Campioni</i>	<i>Grammatura (μ)</i>	<i>DOSE (mJ/cm²)</i>	<i>Adesione</i>	<i>Reattività</i>		
UV	Pol R48	4,64	558	4	5 dc		
	Pol R48	6,00	558	3	7 dc		
	Pol R48	8,52	558	0	8 dc		
	Pol R48	4,64	357	0	3 dc		
	Pol R48	6,00	357	0	4 dc		
	Pol R48	8,52	357	0	4 dc		
	Pol R51	4,64	558	4	3 dc		
	Pol R51	6,00	558	4	6 dc		
	Pol R51	8,52	558	1	7 dc		
	Pol R51	4,64	357	3	3 dc		
	Pol R51	6,00	357	3	3 dc		
	Pol R51	8,52	357	1	5 dc		
	Base	4,64	558	0	3 dc		
	Base	6,00	558	0	6 dc		
	Base	8,52	558	0	7 dc		
	Base	4,64	357	0	3 dc		
	Base	6,00	357	0	4 dc		
	Base	8,52	357	0	5 dc	WB positività (%)	
	UV + ricottura	Pol R48	4,64	558	5	35 dc	49,2%
		Pol R48	6,00	558	5	37 dc	52,5%
Pol R48		8,52	558	5	42 dc	47,5%	
Pol R48		4,64	357	5	22 dc	47,5%	
Pol R48		6,00	357	5	27 dc	47,5%	
Pol R48		8,52	357	5	20 dc	45,8%	
Pol R51		4,64	558	5	35 dc	49,2%	
Pol R51		6,00	558	5	19 dc	49,2%	
Pol R51		8,52	558	5	25 dc	45,8%	
Pol R51		4,64	357	5	17 dc	47,5%	
Pol R51		6,00	357	5	19 dc	44,2%	
Pol R51		8,52	357	5	20 dc	44,2%	
Base		4,64	558	5	35 dc	47,5%	
Base		6,00	558	5	19 dc	50,0%	
Base		8,52	558	5	26 dc	47,5%	
Base		4,64	357	5	21 dc	40,0%	
Base		6,00	357	5	30 dc	45,8%	
Base		8,52	357	5	20 dc	43,3%	

Dai risultati ottenuti, si possono osservare alcune tendenze di valori:

- l'adesione diminuisce all'aumentare della grammatura (diminuzione considerevole per la grammatura più elevata);
- l'adesione aumenta molto all'aumentare del DOSE;
- la reattività aumenta leggermente all'aumentare della grammatura;
- la reattività aumenta all'aumentare del DOSE;
- le proprietà meccaniche valutate con il wedge bend non sembrano presentare una tendenza significativa, se non per i risultati leggermente migliori a DOSE più elevato.

Considerando i punti precedenti, è stata selezionata la condizione di grammatura 6,00 μm e DOSE 558 mJ/cm^2 come la migliore per questo studio, siccome i campioni a quelle condizioni presentano caratteristiche nettamente migliori, nello specifico :

- Adesione elevata
- Migliore reattività
- Migliore WB

Si riportano i risultati migliori nella tabella seguente:

<i>Asciugatura</i>	<i>Campione</i>	<i>Adesione</i>	<i>Reattività</i>	
UV	Pol R51	85%	6 dc	
	Pol R48	65%	7 dc	
	Base	0%	4 dc	WB positività (%)
UV + ricottura	Pol R51	100%	19 dc	49,20%
	Pol R48	100%	37 dc	52,50%
	Base	100%	19 dc	50,00%

3.4 Screening della base con differenti catalizzatori

Considerando la difficoltà iniziale nel discioglimento dei fotoiniziatori e le performance migliorate ma non ottimali dello screening delle proprietà di reticolazione soprattutto come resistenza chimica , si è pensato di modificare la catalisi della base e confrontarla con quella iniziale, andando a sostituire il fotocatalizzatore BAPO (cod. C63) con il *etil(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenil fosfinato* o TPO-L (cod. A33, *Figura 3.2*). Da considerare in questo caso che tale fotoiniziatore risulterebbe un'alternativa meno green rispetto al BAPO, in quanto non presente nella lista di approvazione Nestlé.

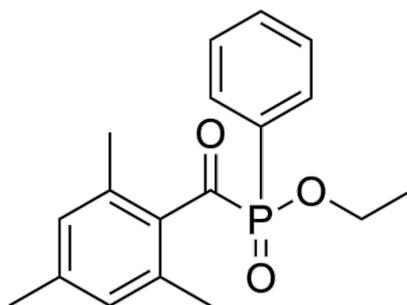


Figura 3.2 : struttura molecolare del TPO-L

La nuova base con TPO-L (Base T) è stata preparata seguendo la stessa procedura della base contenente BAPO (Base B). A partire dalla nuova Base T, sono stati anche preparati i campioni rispettivamente di Pol R51T e Pol R48T e sono stati eseguiti i test preliminari utilizzando le stesse procedure dello screening precedente (DOSE pari a 558 mJ/cm² con grammatura 6 µm). I risultati sono riportati nella tabella seguente:

<i>Asciugatura</i>	<i>Campioni</i>	<i>Adesione</i>	<i>Reattività</i>	
UV	Pol R51T	0	4 dc	
	Pol R51	4	6 dc	
	Pol R48T	0	6 dc	
	Pol R48	3	7 dc	
	Base T	0	4 dc	
	Base B	0	4 dc	
				WB positività (%)
UV + ricottura	Pol R51T	5	17 dc	48,7%
	Pol R51	5	19 dc	49,2%
	Pol R48T	5	32 dc	47,5%
	Pol R48	5	37 dc	52,5%
	Base T	5	15 dc	43,3%
	Base B	5	19 dc	50,0%

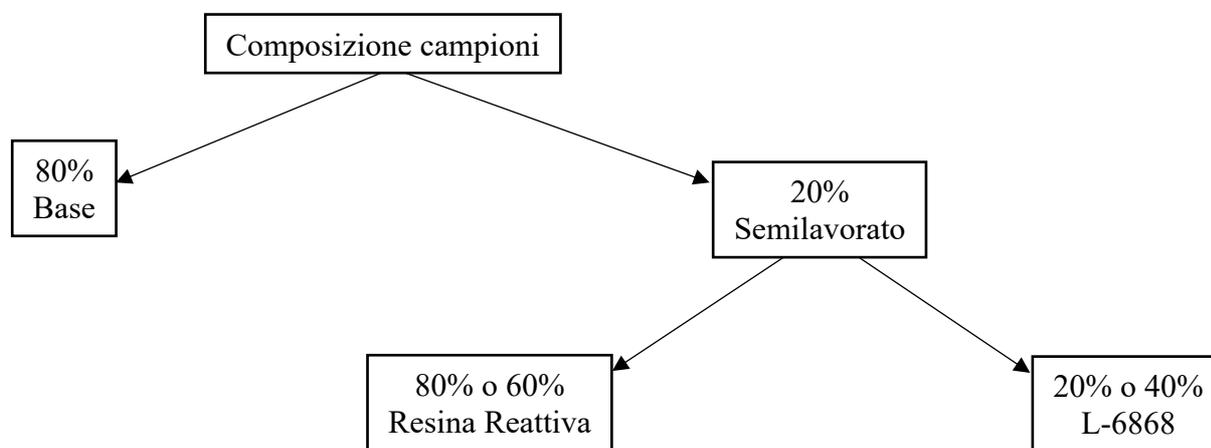
Nonostante la maggior facilità nella preparazione della Base T, siccome il TPO-L si presenta come un liquido e non una polvere come il BAPO, i risultati sono stati in tutti i casi peggiorativi: adesione nulla, reattività minore e WB peggiore. È stata quindi scartata la Base T e lo studio è stato continuato sulla Base B.

3.5 Studio su aggiunte di componenti ausiliari: Vinilite

Successivamente ai test di modifica del catalizzatore presente nella base, si è provato a modificare le proprietà dei coatings andando ad aggiungere un componente ausiliario; in questo caso si è pensato ad una vinilite (cod. L-6868) di peso molecolare tra 30'000 e 38'000 composta da 2 componenti: 44% vinil cloruro e 56% vinil acetato. La vinilite in questione dovrebbe migliorare la resistenza chimica, migliorare la flessibilità e l'adesione del coating al supporto.

3.5.1 Preparazione dei campioni modificati e test preliminari

Sono stati preparati dei nuovi campioni per questo studio come descritto nello schema successivo:



Le resine reattive utilizzate sono state quelle dei campioni scelti dai precedenti screening, ovvero la R51 (IBOA) e la R48 (IBOMA). Non è stato possibile preparare il campione al 40% di L-6868 in IBOMA perchè non era abbastanza solubile, quindi i nuovi campioni preparati sono stati:

- V51 20% → 80% di R51 + 20% di L-6868
- V51 40% → 60% di R51 + 40% di L-6868
- V48 20% → 80% di R48 + 20% di L-6868

Oltre a questi campioni, ne sono stati preparati altri in cui è stata effettuata una correzione del contenuto di resina reattiva per riportarla ad una concentrazione del 20% (o del 40%) sul totale, in modo da studiare gli effetti dei singoli componenti del semilavorato e allo stesso tempo i possibili effetti sinergici della coppia resina/vinilite. Gli altri campioni scalati (Scal) preparati per questo studio sono stati:

- V51 20% Scal → V51 20% con aggiunta del 4% di R51

- V51 40% Scal → V51 40% con aggiunta del 8% di R51 (in questo campione, sono state anche corrette le concentrazioni dei due fotoiniziatori a causa della diluizione più elevata. Le concentrazioni di C63 e C95 sono state riportate rispettivamente a 1,5% e 3,5%)
- V48 20% Scal → V48 20% con aggiunta del 4% di R48

A partire da questi nuovi 6 campioni modificati, sono stati effettuati i test preliminari come descritto nei precedenti screening e seguendo le condizioni di reticolazione considerate migliori (6 µm di grammatura e 557 mJ/cm² di DOSE). I risultati sono riportati di seguito:

<i>Asciugatura</i>	<i>Campioni</i>	<i>Adesione</i>	<i>Reattività</i>	
UV	Pol R51	4+	6 dc	
	V51 20%	4	3 dc	
	V51 20% Scal	4+	4 dc	
	V51 40%	3-	4 dc	
	V51 40% Scal	4	3 dc	
	Pol R48	3+	7 dc	
	V48 20%	0+	4 dc	
	V48 20% Scal	2,5	4 dc	
	Base	0	3 dc	WB positività (%)
UV + ricottura	Pol R51	5	14 dc	47,50%
	V51 20%	5	14 dc	51,70%
	V51 20% Scal	5	19 dc	50,00%
	V51 40%	5	13 dc	50,00%
	V51 40% Scal	5	15 dc	53,30%
	Pol R48	5	30 dc	52,50%
	V48 20%	5	20 dc	52,50%
	V48 20% Scal	5	20 dc	50,80%
	Base	5	14 dc	50,00%

Dai risultati sono emerse alcune caratteristiche importanti:

- all'aumentare della concentrazione di L-6868, l'adesione diminuisce (probabilmente perché ha un contributo minore rispetto a quello dato dalla resina reattiva);
- all'aumentare della concentrazione di L-6868, migliora leggermente in Wedge Bend (quindi sembrerebbe che la vinilite aumenti la flessibilità del coating);

- come visto in precedenza, vengono confermate le migliori performance adesive dei campioni contenenti R51 e di resistenza chimica in quelli contenenti R48.

3.5.2 Valutazione fattibilità industriale: Formazione del coperchio esterno

Per avere un riscontro sulle attuali proprietà dei coatings giudicati i migliori dagli screening precedenti e per avere un confronto con lavorazioni industriali attuali viene stampato il coperchio esterno (rif.). Questo può essere considerato come un test meccanico effettuato in questo caso dopo ricottura in forno termico per rispecchiare il ciclo di applicazione attuale per i coperchi EOE o OT; dove per il settore food l'interno viene verniciato come ultimo passaggio. La valutazione si basa sul trasformare un pannello piano verniciato in coperchio e successivamente controllare il distacco lungo le zone critiche (es. sulle zone più laterali) e la presenza o meno di porosità [5], mediante immersione per 5 minuti in una soluzione di solfato di rame. Siccome in alcuni casi si trattano vernici che vengono applicate su contenitori ad uso alimentare, è necessario controllare il possibile distaccamento della vernice ed una eventuale presa d'acqua dopo la sollecitazione meccanica anche con un ciclo di sterilizzazione del coperchio.

Non si sono riscontrate differenze significative tra i campioni modificati con la Vinilite dal precedente screening, quindi sono stati valutati tutti mediante questo test (insieme alla base, al Pol R51 ed al Pol R48, per evidenziare se ci fossero differenze). Oltre ai campioni indicati precedentemente, è stato aggiunto un riferimento positivo attualmente utilizzato e venduto ampiamente per applicazioni di lacche monomano per coperchi destinati al settore food, ovvero una lacca epossidica a solvente utilizzata come standard (denominato STD). La valutazione è stata eseguita fornendo un voto da 1 a 5 in base alle performance della vernice dopo il passaggio nella soluzione di solfato di rame. Per studiare anche un possibile utilizzo su substrati destinati ad utilizzi alimentari, i campioni e lo STD sono stati testati sia in assenza della fase di sterilizzazione, sia in presenza. I risultati sono riportati di seguito:

	<i>Campioni</i>	<i>Voto</i>
Senza sterilizzazione	Pol R51	3
	V51 20%	3,5
	V51 20% Scal	3,5
	V51 40%	3,5
	V51 40% Scal	4-
	Pol R48	2,5
	V48 20%	2,5
	V48 20% Scal	3
	STD	4,5
	Base	1
Con sterilizzazione	Pol R51	2,5
	V51 20%	3
	V51 20% Scal	3
	V51 40%	3
	V51 40% Scal	3+
	Pol R48	2
	V48 20%	2,5
	V48 20% Scal	3
	STD	4,5
	Base	1



Come si può vedere dai risultati, c'è stato un netto miglioramento dalla base di partenza ai campioni modificati con le resine/monomeri selezionati e si nota come la modifica con la Vinilite ha portato ad un miglioramento delle caratteristiche meccaniche del coating. Sia senza che con la sterilizzazione, il campione migliore nel test del coperchio è stato il V51 40% Scal (*Figura 3.3*), confermando che la resina reattiva R51 e la Vinilite contribuiscono entrambi positivamente alle caratteristiche meccaniche della vernice. Visti i risultati, è stato mantenuto come campione migliore il V51 40% Scal e scartati gli altri per i successivi test.

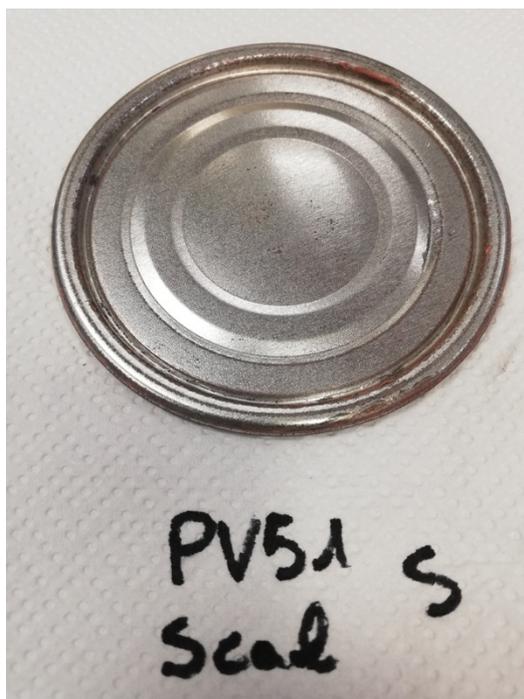


Figura 3.3 : coperchio del campione V51 40% Scal dopo sterilizzazione e passaggio in soluzione ossidante

3.6 Valutazione performance supporti: ECCS, TCCT e LTS

Questa valutazione nasce dalla necessità di ricercare alternative di supporti metallici più green rispetto a quelli attualmente in uso, in relazione alla presenza di Cr(VI) derivante dalla fase di produzione del supporto stesso, e quindi per studiare le performance del coating su questi materiali.

I nuovi supporti appartengono tutti alla famiglia dei Tin-free Steel e sono elencati di seguito:

- ECCS (contenente Cr (VI))
- TCCT
- LTS

Per questa valutazione, è stato studiato il campione considerato migliore dello studio precedente su banda stagnata, ovvero il V51 40% Scal in confronto alla base di partenza.. La reticolazione è stata effettuata seguendo le condizioni scelte dallo screening di DOSE e grammatura, mentre i test effettuati sono stati l'adesione con quadrettatura, il Rub Test e il Wedge Bend, con i seguenti risultati:

<i>Asciugatura</i>	<i>Campione</i>	<i>Supporto</i>	<i>Adesione</i>	<i>Reattività</i>	
UV	Base	ECCS	0	3 dc	
		TCCT	0	3 dc	
		LTS	0	5 dc	
	V51 40% Scal	ECCS	0	3 dc	
		TCCT	0	3 dc	
		LTS	3	5 dc	
					<i>WB positività (%)</i>
UV + ricottura	Base	ECCS	5-	8 dc	53,3%
		TCCT	5	12 dc	50,8%
		LTS	5	10 dc	46,7%
	V51 40% Scal	ECCS	5-	5 dc	52,5%
		TCCT	5	0 dc	50,0%
		LTS	5	8 dc	46,7%

Come si può notare dai risultati in tabella, si possono riconoscere alcuni trend:

- l'adesione è sempre nulla prima della ricottura in forno termico tranne per il campione reticolato sul supporto LTS;
- la reattività migliore dopo ricottura in forno termico si riscontra utilizzando il supporto di TCCT, mentre la peggiore con il supporto LTS;
- il WB migliore si riscontra con il supporto ECCS, mentre il peggiore con il LTS

Nonostante siano state utilizzate le condizioni migliori di reticolazione, i risultati generali sono stati sempre peggiorativi rispetto all'utilizzo del supporto di BSG Cr-Free, ad eccezione del Wedge Bend.

Per completare lo studio dei nuovi supporti, è stato effettuato anche il test meccanico del coperchio (con e senza sterilizzazione), seguendo le metodiche del precedente studio. Anche in questo studio, è stato introdotto lo STD di processo epossidico a solvente utilizzato nella precedente valutazione dei coperchi, applicato solo sul supporto che viene utilizzato attualmente nelle linee da stampa industriale, ovvero ECCS. I risultati sono riportati nella tabella seguente:

	<i>Campione</i>	<i>Supporto</i>	<i>Voto</i>
Senza sterilizzazione	Base	ECCS	4,5
		TCCT	4+
		LTS	3
	V51 40% Scal	ECCS	4,5
		TCCT	4+
		LTS	3
STD	ECCS	5-	
Con sterilizzazione	Base	ECCS	3,5
		TCCT	4-
		LTS	1,5
	V51 40% Scal	ECCS	3,5
		TCCT	4-
		LTS	3
STD	ECCS	4,5	

Come si può notare dai risultati, in tutti i casi le performance sul supporto LTS sono molto peggiori rispetto agli altri supporti anche se risultava l'unico a presentare un minimo di adesione pre-ricottura in forno. Inoltre, i coperchi di LTS presentano spaccature e porosità anche prima della sterilizzazione, tale comportamento può essere correlato alle qualità del supporto stesso. Invece, il supporto TCCT risulta il migliore di quelli provati, anche leggermente meglio dopo la sterilizzazione (*Figura 3.4*) rispetto alla BSG Cr-Free, nonostante le proprietà adesive con asciugatura UV risultavano scarse.



Figura 3.4 : foto coperchi del campione V51 40% Scal nei tre supporti valutati dopo la sterilizzazione

3.7 Studio tecnologia LED

Il passaggio da tecnologia UV a tecnologia LED è stato pensato per analizzare se ci fossero miglioramenti alle caratteristiche del campione radicalico selezionato dagli screening precedenti, ovvero il V51 Scal 40%, utilizzando una tecnologia che presenta molti vantaggi incentrati soprattutto sulla sostenibilità rispetto all'utilizzo delle lampade UV a mercurio. Il primo step è stato di ripreparare il campione per la tecnologia LED, che, basandosi sulla reticolazione del coating mediante una lampada monocromatica, ha necessità di un fotosensitizer (un tioxantone come DETX in questo caso) nella formulazione. La composizione del nuovo campione è molto simile a quella del V51 40% Scal, come si può vedere nella tabella seguente:

<i>%</i>	<i>Materie Prime</i>	<i>Codice</i>
44,98	Oxybis(methyl-2,1- ethanediyl) diacrylate Poliestere acrilata 2fz	RX
9,11	Triacrilato di propano etossilato trimetilolo (TMPEOTA)	R55
0,54	Stabilizzante	B24
12,12	900xxx: A16 15% R32	900
0,72	Lubrificante	E84
1,47	BAPO Phenyl bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide	C63
3,44	Alpha idrossi chetone	C95
18,24	Semilavorato V51A: R51 60% Vinilite 40%	V51A
7,88	Isoboronil acrilato (IBOA)	R51
1,5	Sensitizer: 2,4-Dietiltioxantone (DETX)	C96

3.7.1 Test reticolazione e scelta DOSE

Dopo la preparazione del campione, è stato necessario provare diversi DOSE per arrivare ad un buon grado di reticolazione del coating. Dal punto di vista industriale, i coating LED radicalici solitamente necessitano di un DOSE che varia tra i 300 mJ/cm² ed i 500 mJ/cm² con lettura a 385 nm. I DOSE scelti per questo primo test sono stati:

- 218 mJ/cm² (intensità lampada 60%, velocità trasportino 50 m/min);
- 277 mJ/cm² (intensità lampada 80%, velocità trasportino 50 m/min);
- 338 mJ/cm² (intensità lampada 100%, velocità trasportino 50 m/min);
- 412 mJ/cm² (intensità lampada 100%, velocità trasportino 40 m/min);
- 467 mJ/cm² (intensità lampada 100%, velocità trasportino 35 m/min).

I valori di DOSE indicati precedentemente sono stati ricavati dalla tabella di letture STD aggiornata annualmente. La vernice è stata reticolata sul supporto BSG STD ed è stato controllato in grado di appiccicosità tramite tumb test subito dopo l'uscita dalla lampada e la conversione del picco IR a 810 nm (C=C).

Dal punto di vista della conversione IR (risultati nella sezione 3.X), non ci sono differenze degne di nota tra una condizione energetica e l'altra, così come nel livello di appiccicosità, che risulta sempre medio. Perciò è stata scelta la condizione energetica intermedia (338 mJ/cm²) per poter proseguire nello studio del campione con la tecnologia LED.

3.7.2 Screening campione LED

Scelta la condizione energetica alla quale verrà reticolato il campione, ovvero 338 mJ/cm², sono stati scelti i seguenti supporti per i test preliminari di performance del coating:

- BSG STD
- BSG Cr-Free
- ECCS
- TCCT
- LTS

La grammatura scelta è stata quella standard di 6 µ ed i test effettuati sono stati:

- adesione (con e senza post-bake)
- reattività (con e senza post-bake)
- Wedge Bend
- coperchio (con e senza sterilizzazione)

I risultati sono riportati nella tabella seguente:

<i>Asciugatura</i>	<i>Supporto</i>	<i>Adesione</i>	<i>Reattività</i>			
LED	BSG STD	0	1 dc			
	BSG Cr-Free	2	1,5 dc			
	ECCS	0	0,5 dc			
	TCCT	0	1 dc			
	LTS	1	1,5 dc			
LED + ricottura	BSG STD	5	2 dc	<i>WB positività (%)</i>	<i>Coperchio no Ster</i>	<i>Coperchio Ster</i>
	BSG Cr-Free	5	8 dc	40,8%	3+	2,5
	ECCS	4	3 dc	40,0%	3	2+
	TCCT	5	6 dc	48,3%	4	3
	LTS	5	5 dc	54,2%	4-	3+
				39,2%	2	1,5

Come si può vedere dai risultati, l'adesione e la reattività, soprattutto prima del post-bake, sono molto

inferiori rispetto a quelli del campione reticolato sotto lampada UV.

Per quanto riguarda i test meccanici, i valori di Wedge Bend e coperchi sul supporto di BSG Cr-Free sono inferiori rispetto ai test effettuati con reticolazione UV, ma superiori se si considerano i supporti di ECCS e TCCT. Il supporto LTS si conferma come il peggiore nei test meccanici.

3.8 Analisi IR

Per valutare in modo più preciso il grado di avanzamento della reticolazione radicalica correlata al numero di conversione dei doppi legami C=C, viene eseguita un'analisi con strumentazione FT-IR. Nello specifico viene preso in considerazione l'andamento dell'area del picco del doppio legame C=C in base al tipo di campione e alle condizioni energetiche, fissando come riferimento l'area del picco a 810 cm^{-1} in confronto al picco caratteristico del modo vibrazionale di stretching del carbonile (situato a circa 1730 cm^{-1}). Viene eseguito un confronto tra la vernice liquida ed il rispettivo coating reticolato prima e dopo ricottura su tutti i supporti valutati in precedenza.

3.8.1 Analisi IR dei campioni UV

In questo studio sono stati osservati i campioni seguenti all'FT-IR confrontando i risultati con la base tal quale:

- Pol R51
- Pol R48
- V51 20%
- V51 20% Scal
- V51 40%
- V51 40% Scal
- V48 20%
- V48 20% Scal

Per ogni campione, sono stati eseguite analisi FT-IR sul liquido e sul reticolato, quest'ultimo a due diverse condizioni energetiche, ovvero 557 mJ/cm^2 e 358 mJ/cm^2 (le condizioni studiate nello screening descritto al punto 3.3.1). Inoltre, i campioni reticolati hanno subito una fase di ricottura per verificare se ci fossero differenze nello spettro e nella conversione tra solo asciugatura UV e con accoppiamento del forno termico. La conversione è stata calcolata prendendo come picco di riferimento quello intenso caratteristico del carbonile che cade a 1730 cm^{-1} ed il picco del legame C=C situato intorno a 810 cm^{-1} . Il calcolo per la conversione è indicato di seguito:

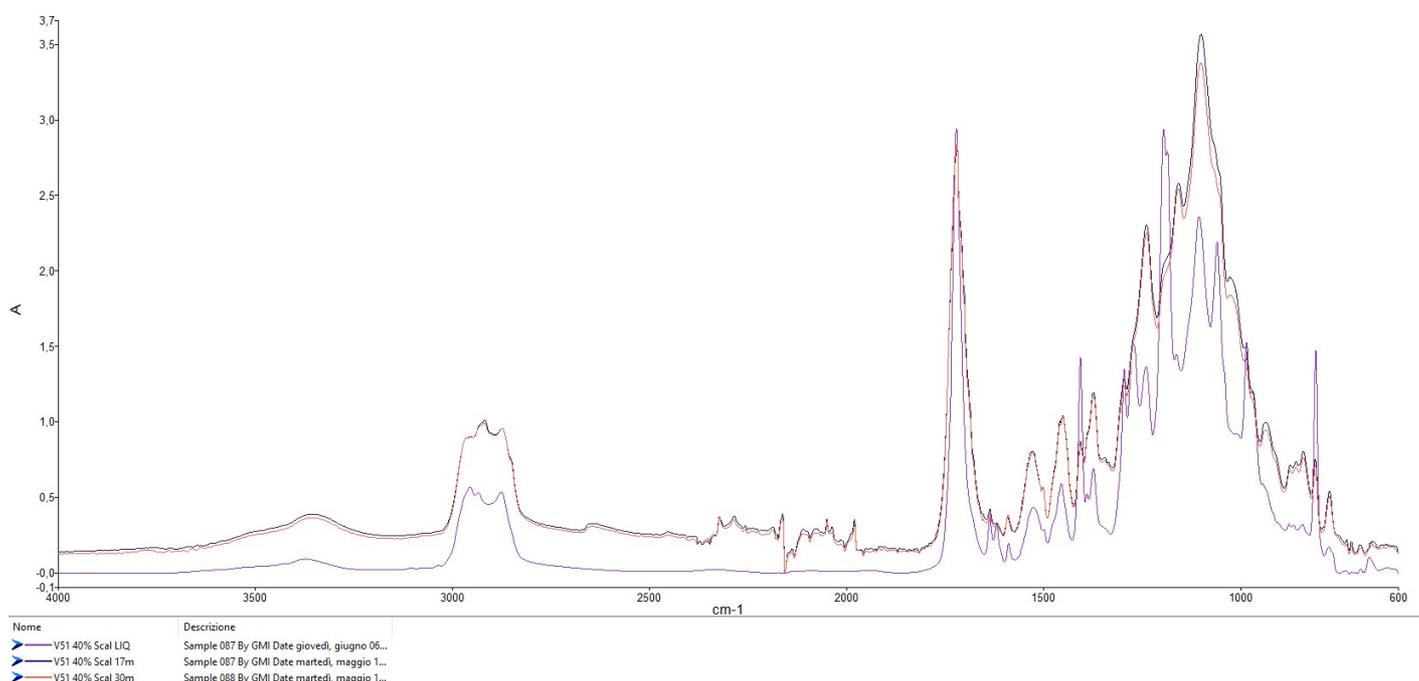
$$\% Conversione_{C=C} = \frac{A_{810l}/A_{1730l} - A_{810s}/A_{1730s}}{A_{810l}/A_{1730l}} * 100$$

Si usano le aree dei picchi appena descritti, mentre i pedici rappresentano il numero d'onda del picco e se il campione è quello liquido (l) o solido/reticolato (s). Nella tabella seguente, sono riportati i valori riscontrati per questo studio. Viene indicata la condizione energetica più bassa (358 mJ/cm²) con E₁ mentre quella più alta (557 mJ/cm²) con E₂:

<i>Campione</i>	<i>Reticolazione</i>	<i>A 1730</i>	<i>A 810</i>	<i>% Conversione</i>
Base	Liquido	9,27	1,32	/
	E ₁	8,02	0,22	81,0%
	E ₂	8,08	0,23	80,3%
Pol R51	Liquido	8,49	1,42	/
	E ₁	9,44	0,25	84,4%
	E ₂	8,13	0,25	81,4%
Pol R48	Liquido	8,93	1,55	/
	E ₁	1,93	0,10	70,7%
	E ₂	2,52	0,12	72,4%
V51 20%	Liquido	9,29	1,45	/
	E ₁	9,26	0,24	83,3%
	E ₂	8,68	0,25	81,4%
V51 20% Scal	Liquido	9,06	1,43	/
	E ₁	1,45	0,04	81,0%
	E ₂	1,00	0,03	81,0%
V51 40%	Liquido	9,21	1,35	/
	E ₁	2,05	0,05	83,7%
	E ₂	1,45	0,03	85,7%
V51 40% Scal	Liquido	8,73	1,35	/
	E ₁	1,58	0,04	83,9%
	E ₂	1,37	0,03	85,8%
V48 20%	Liquido	9,17	1,21	/
	E ₁	2,86	0,11	71,2%
	E ₂	3,09	0,12	70,5%
V48 20% Scal	Liquido	8,21	1,14	/
	E ₁	7,75	0,31	71,2%
	E ₂	7,93	0,33	69,8%

Come si può vedere dai risultati, le conversioni si trovano tutte tra valori intorno a 80-85%, tranne per quanto riguarda i campioni contenenti IBOMA; questo accade probabilmente siccome l'IBOMA

reagisce meno rispetto all'IBOA dopo passaggio sotto la lampada UV. Inoltre, a causa di questo risultato, sembrerebbe che la vinilite non partecipi alla reazione di acrilazione, siccome la sua presenza o assenza non modifica la percentuale di conversione del doppio legame C=C. Non sono stati riportati i valori dei campioni dopo la ricottura siccome in tutti i casi il picco a 810 cm^{-1} scompare completamente, portando la conversione al 100%. Non si osservano particolari differenze di conversione tra le due condizioni energetiche. Di seguito, è stato riportato un confronto tra liquido e condizioni di reticolazione diverse per il campione considerato migliore dagli screening, ovvero il V51 40% Scal:



Dal confronto degli spettri indicati, si possono notare alcune caratteristiche importanti:

- non ci sono evidenti differenze tra le due condizioni energetiche
- passando da liquido a reticolato, i picchi caratteristici rimangono gli stessi ma cambia la loro intensità, soprattutto nella zona tra 600 e 1500 cm^{-1}
- passando da liquido a reticolato, diminuisce molto di intensità il picco del C=C a 810 cm^{-1} , così come i 2 picchi di più difficile valutazione subito successivi al picco del carbonile a 1730 cm^{-1}

3.8.2 Analisi IR dei campioni LED

Sono state valutate le condizioni energetiche del campione reticolato tramite lampada a LED preparato come nel punto 3.7, per controllare eventuali differenze di conversione del doppio legame

C=C. Il campione utilizzato è stato il V51 40% Scal e le condizioni energetiche sono elencate di seguito:

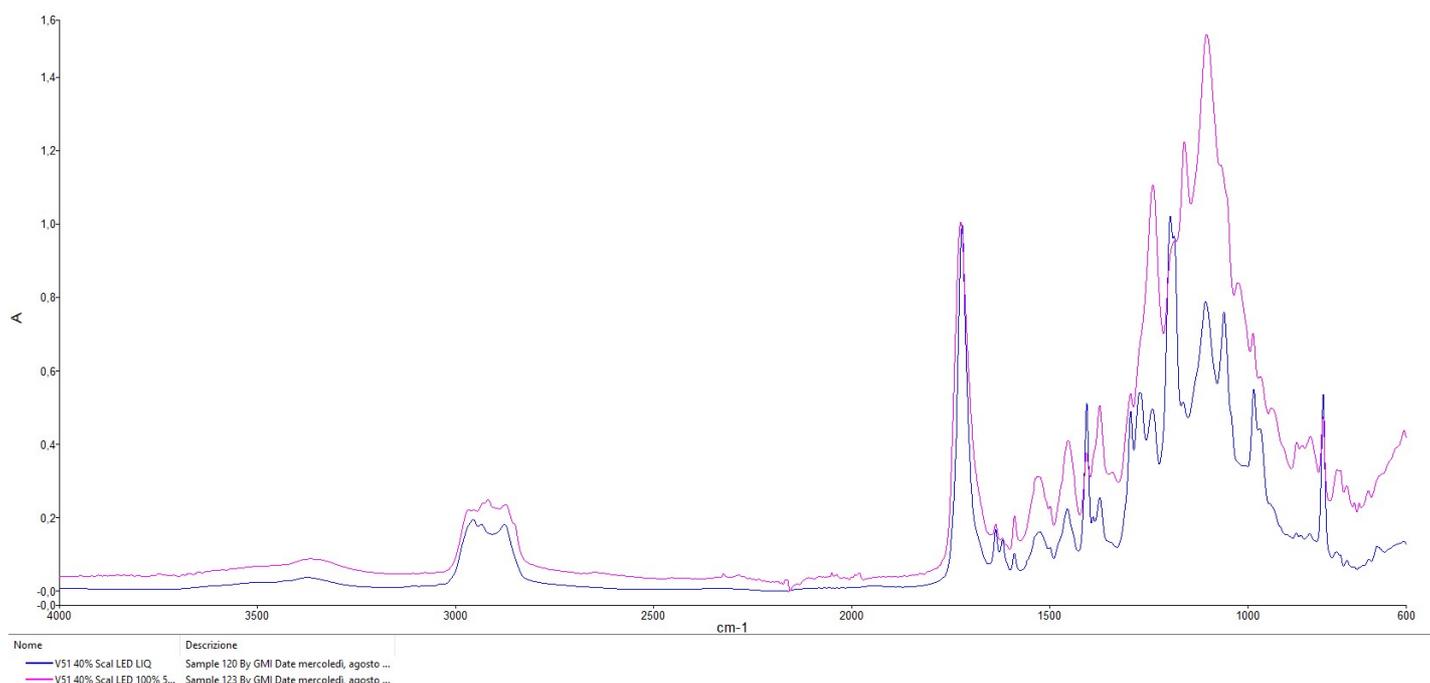
- Liquido non reticolato
- Intensità lampada 60%, velocità trasportino 50 m/min
- Intensità lampada 80%, velocità trasportino 50 m/min
- Intensità lampada 100%, velocità trasportino 50 m/min
- Intensità lampada 100%, velocità trasportino 40 m/min
- Intensità lampada 100%, velocità trasportino 35 m/min

I calcoli di conversione sono stati eseguiti allo stesso modo come per i campioni UV, ed i risultati sono riportati nella tabella seguente. I campioni sono denominati mediante una percentuale (che rappresenta l'intensità della lampada LED) e un numero seguito da una m (che rappresenta la velocità in m/min del nastro trasportatore sotto la lampada):

<i>Reticolazione</i>	<i>A 1730</i>	<i>A 810</i>	<i>% Conversione</i>
Liquido	8,93	1,35	/
60% 50m	2,24	0,10	70,2%
80% 50m	2,08	0,09	71,5%
100% 50m	2,18	0,09	72,8%
100% 40m	2,35	0,10	72,2%
100% 35m	3,25	0,14	71,5%

Come si può vedere dai risultati, le conversioni si aggirano tutte attorno al valore di 70-72% circa, ma non si notano trend particolari. Inoltre, i valori sono sempre minori rispetto allo stesso campione reticolato sotto lampada UV, quindi la reazione con radiazione monocromatica 385 nm LED risulta più attenuata. Anche in questo caso, è stata eseguita l'analisi FT-IR sulla ricottura, ma in tutti i casi la conversione ha raggiunto il 100%.

Di seguito, viene riportato il grafico di confronto tra campione liquido e il campione reticolato alle condizioni scelte per lo screening LED descritto nel punto 3.7.2, ovvero intensità lampada 100% e velocità 50 m/min:



Gli spettri risultanti sono confrontabili con quelli ottenuti nello studio IR dei campioni UV.

3.9 Analisi GC-MS

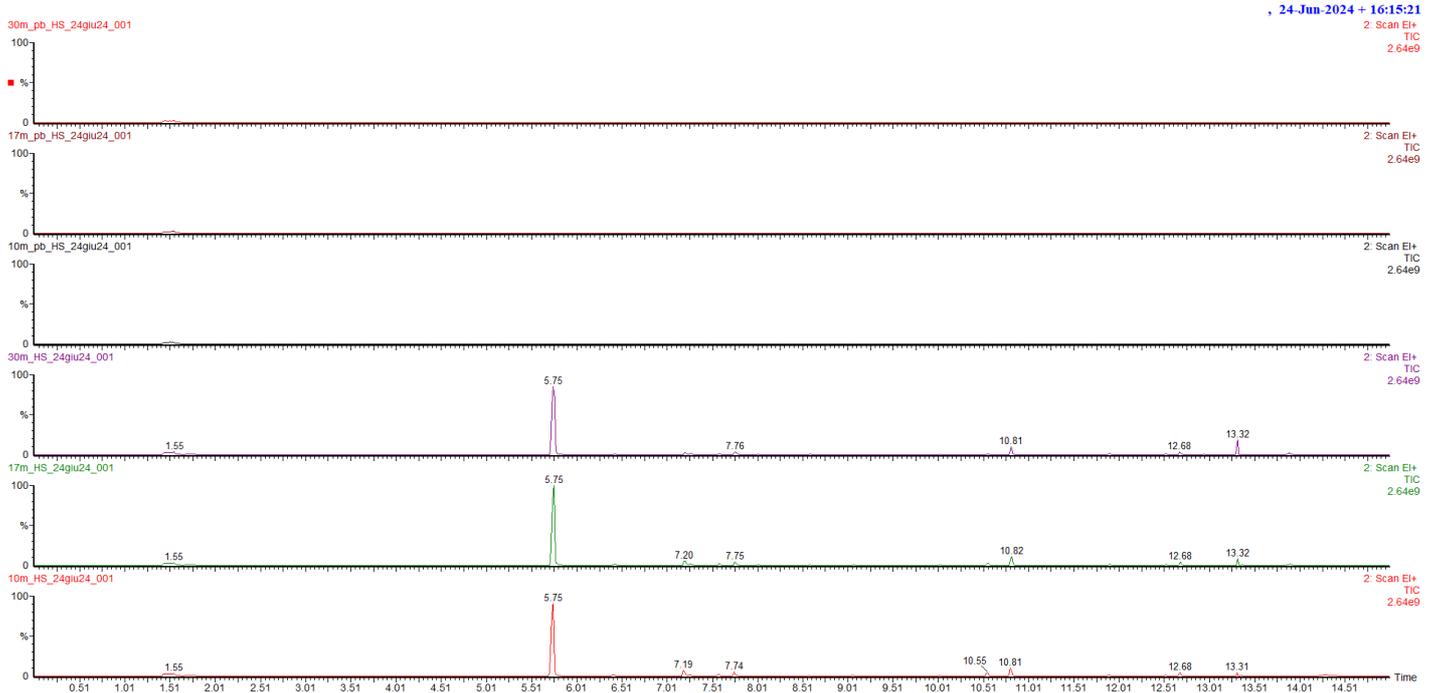
A seguito dei precedenti risultati riscontrati al FT-IR, l'analisi GC-MS dei campioni viene eseguita per studiare quale componente acrilico rimane non reagito (vista la conversione non completa) dopo il passaggio sotto la lampada UV/LED. Con queste analisi, è stato valutato il campione migliore V51 40% Scal (reticolato e liquido) confrontando il suo spettro GC-MS con quello dell'IBOA liquido, principale indiziato come componente non completamente reagito causa la sua funzionalità bassa e ad un odore residuo sul film reticolato caratteristico ad una struttura come l'IBOA. Sono state valutate 3 condizioni energetiche di reticolazione:

- 358 mJ/cm² (velocità trasportino 30 m/min)
- 557 mJ/cm² (velocità trasportino 17 m/min)
- 1060 mJ/cm² (velocità trasportino 10 m/min)

I campioni reticolati sono stati analizzati sia prima della ricottura in forno (ovvero rappresentanti la sola asciugatura con radiazioni), sia dopo.

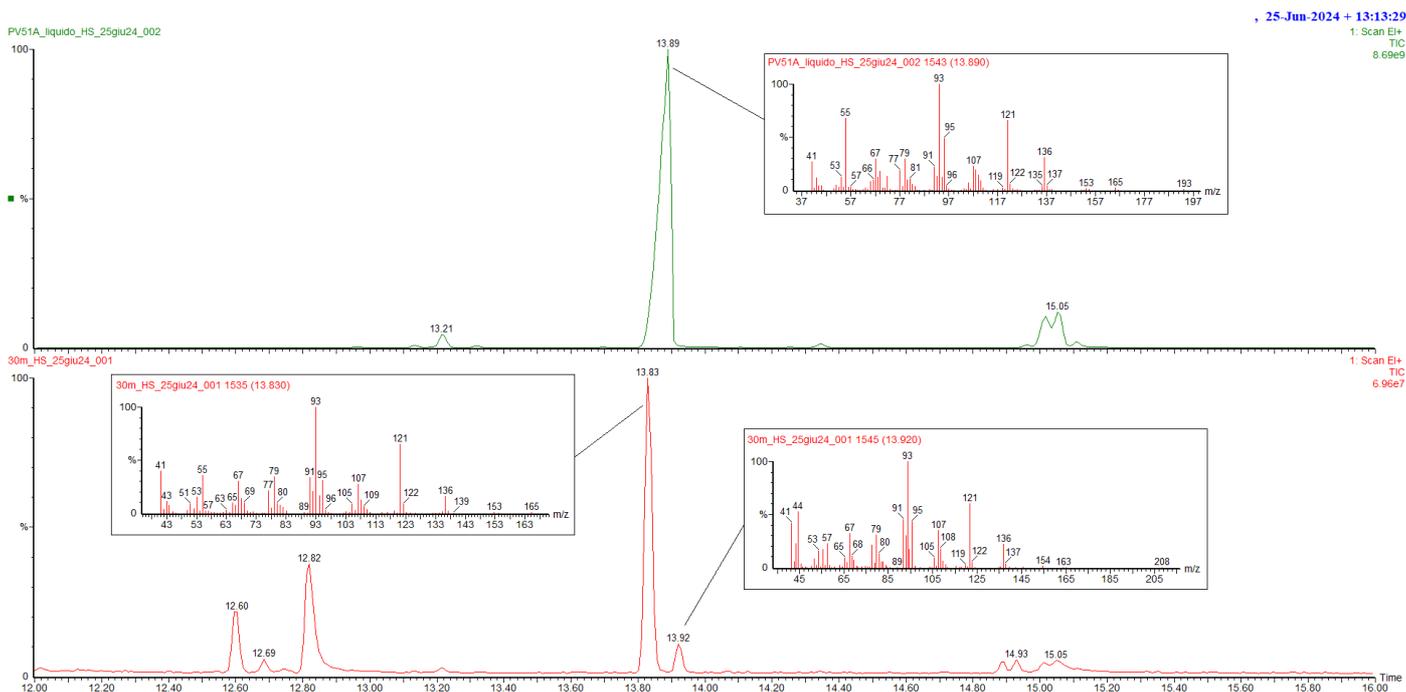
Per poter valutare il campione dopo la reticolazione, è stata tagliata una superficie nota (500 cm²) di pannello con il coating applicato in diverse strisce che poi sono state piegate ed inserite in un vial da GC; mentre per i liquidi, è stata dosata una quantità per l'analisi pari a 1 µL. Il campione nel vial è stato quindi termostato fino ad una temperatura di 120°C e poi è stata fatta partire l'analisi. Di seguito sono riportati i grafici del campione reticolato alle varie condizioni energetiche. I primi 3

grafici rappresentano il campione con la ricottura, mentre i successivi senza:



Come si può vedere, nella ricottura non si notano picchi, segno che i reagenti rimasti prima della ricottura sono completamente reagiti oppure evaporati a causa del passaggio in forno.

Per quanto riguarda il campione reticolato senza il passaggio successivo di ricottura, si possono notare alcuni picchi che si ripetono in tutte le condizioni energetiche e variano leggermente di intensità. Il picco a 5,75 min è quello caratteristico del polimetilacrilato (PMA), mentre i picchi a 10,55 min e 10,81 min sembrano dei derivati dell'IBOA. Il resto dei picchi è di difficile riconoscimento. Di seguito è riportato il confronto tra una delle condizioni energetiche e il campione di V51 40% Scal liquido:



Come si può notare, il campione liquido presenta ancora il picco caratteristico dell'IBOA a tempo di ritenzione 13,89 min (confrontabile con il campione di IBOA liquido puro), mentre il campione reticolato presenta due picchi vicini al tempo di ritenzione dell'IBOA rispettivamente a 13,83 min e 13,92 min; questi picchi hanno uno spettro di massa simile a quello dell'IBOA, ma non confrontabile. I picchi del campione reticolato sono stati riconosciuti come possibili molecole derivanti dall'IBOA (*Figura 3.5*), quindi si può assumere che l'IBOA, durante il passaggio di reticolazione sotto la lampada UV, si modifichi formando delle nuove strutture non completamente reagite, le quali scompaiono dopo passaggio in forno termico

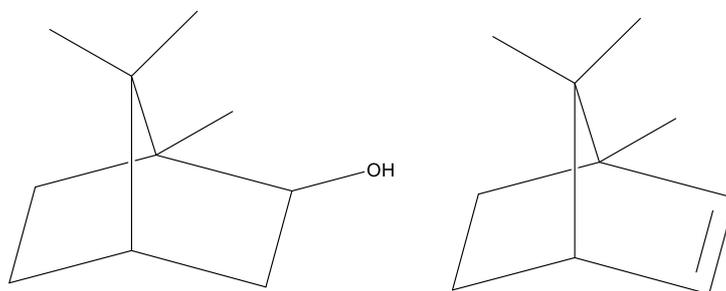


Figura 3.5 : molecole derivanti dall'IBOA riconosciute nel campione reticolato

3.10 Analisi Tensione superficiale

Sono state valutate alcune caratteristiche del coating importanti per la sua caratterizzazione, come la tensione superficiale. La proprietà di tensione superficiale del liquido è molto importante anche per quanto riguarda l'adesione del coating al supporto, siccome una tensione superficiale più bassa del coating rispetto al supporto determina una maggiore bagnabilità e di conseguenza una migliore interazione/adesione tra il coating ed il supporto stesso. Questa analisi è stata eseguita sia sul campione liquido, sia sul campione reticolato, confrontandolo con la base tal quale per evidenziare eventuali differenze .

3.10.1 Analisi Tensione superficiale del liquido

L'analisi della tensione superficiale è stata eseguita mediante l'ausilio del tensiometro LAUDA Scientific TC1, uno strumento composto da un misuratore di forza attaccato ad un anello metallico posto parallelamente alla superficie del liquido. Il tensiometro permette di misurare la tensione superficiale di un liquido grazie all'anello metallico che viene appoggiato sulla superficie e successivamente allontanato lentamente.

Per poter analizzare la tensione superficiale del liquido, è stata necessaria la valutazione del peso specifico del campione (richiesta dal tensiometro) [6]. Questo metodo si basa sull'utilizzo del picnometro di volume noto di 100 mL, che viene inizialmente tarato e successivamente pesato dopo che è stato riempito dalla vernice interessata alla temperatura di 23°C. Dopodiché, si può calcolare facilmente il peso specifico mediante il calcolo:

$$\text{Peso specifico} = \frac{y - x}{100} = \text{kg/L}$$

y = peso del picnometro riempito con il prodotto in esame

x = peso del picnometro vuoto

Le misure di peso specifico sono le seguenti:

- Base: 1,0800 kg/L
- V51 40% Scal: 1,0771 kg/L

Dopo aver valutato il peso specifico del campione e dello STD base, è stato utilizzato il tensiometro per ricavare le misure di tensione superficiale. Sono state eseguite 5 misure per i 2 campioni e successivamente è stata calcolata la media:

	<i>Base</i>	<i>V51 40% Scal</i>
Misure (mN/m)	28,04	23,92
	28,78	23,99
	28,59	24,47
	27,88	24,20
	27,13	24,42
Media (mN/m)	28,08	24,20
Dev.Stand.	0,65	0,25

Come si può vedere dai risultati, seppur di poco, il campione V51 40% scal presenta una tensione superficiale minore rispetto alla base. Questa potrebbe essere una delle proprietà che permette al campione di avere una migliore adesione al supporto sottostante rispetto alla base.

3.10.2 Analisi Tensione superficiale del coating

Per l'analisi della tensione superficiale del coating [7], è stato utilizzato il Test Ink SOFTAL, che si basa sull'utilizzo delle "Penne Sherman". Ognuna di queste penne contiene un inchiostro con un livello di tensione superficiale noto, espresso in dyne/cm (o mN/m). Viene tracciata una riga di inchiostro sui campioni da provare, applicando una pressione verticale sufficiente a consentire una buona applicazione dell'inchiostro. Se l'inchiostro rimane steso su una linea continua per più di due secondi senza presentare alcuna retinatura, allora la tensione superficiale del prodotto ha lo stesso livello in dyne/cm dell'inchiostro; se l'inchiostro forma un reticolo di goccioline oppure alle estremità della striscia è presente una retinatura spaziale, la tensione superficiale del materiale è inferiore al livello in dyne/cm dell'inchiostro.

Sono stati valutati il campione V51 40% Scal e la base come riferimento, reticolati con una grammatura di 6 μ su BSG Cr-Free, con un DOSE di 557 mJ/cm² e con e senza ricottura termica. Inoltre, è stata valutata la tensione superficiale del supporto di BSG Cr-Free tal quale. In alcuni casi non è stato possibile valutare l'esatto valore di tensione superficiale (essendo intermedio tra due inchiostri successivi):

	<i>Campione</i>	<i>Tensione superficiale (mN/m)</i>
Senza ricottura	Base	36-38
	V51 40% scal	36-38
Ricottura	Base	36
	V51 40% scal	38
	BSG Cr-Free	38-40

Come nella valutazione della tensione superficiale dei liquidi, le tensioni superficiali dei coating sono molto vicine senza la ricottura e leggermente differenti dopo la ricottura.

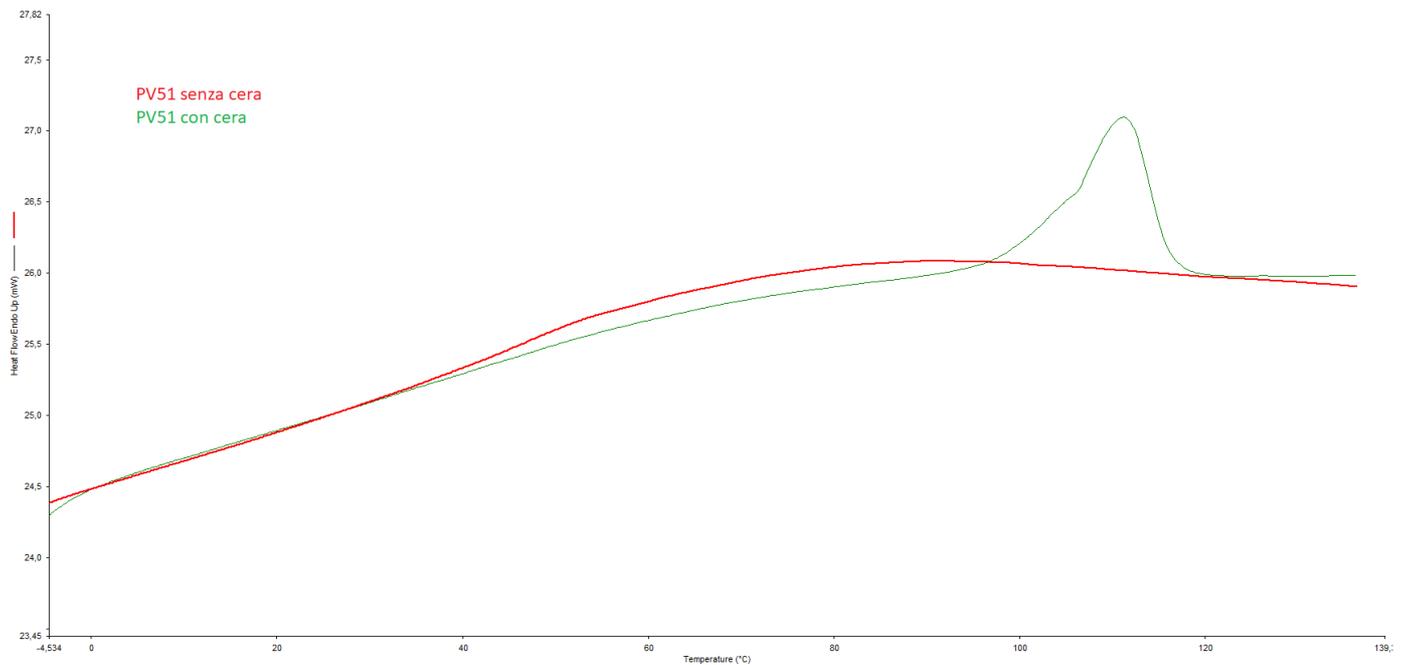
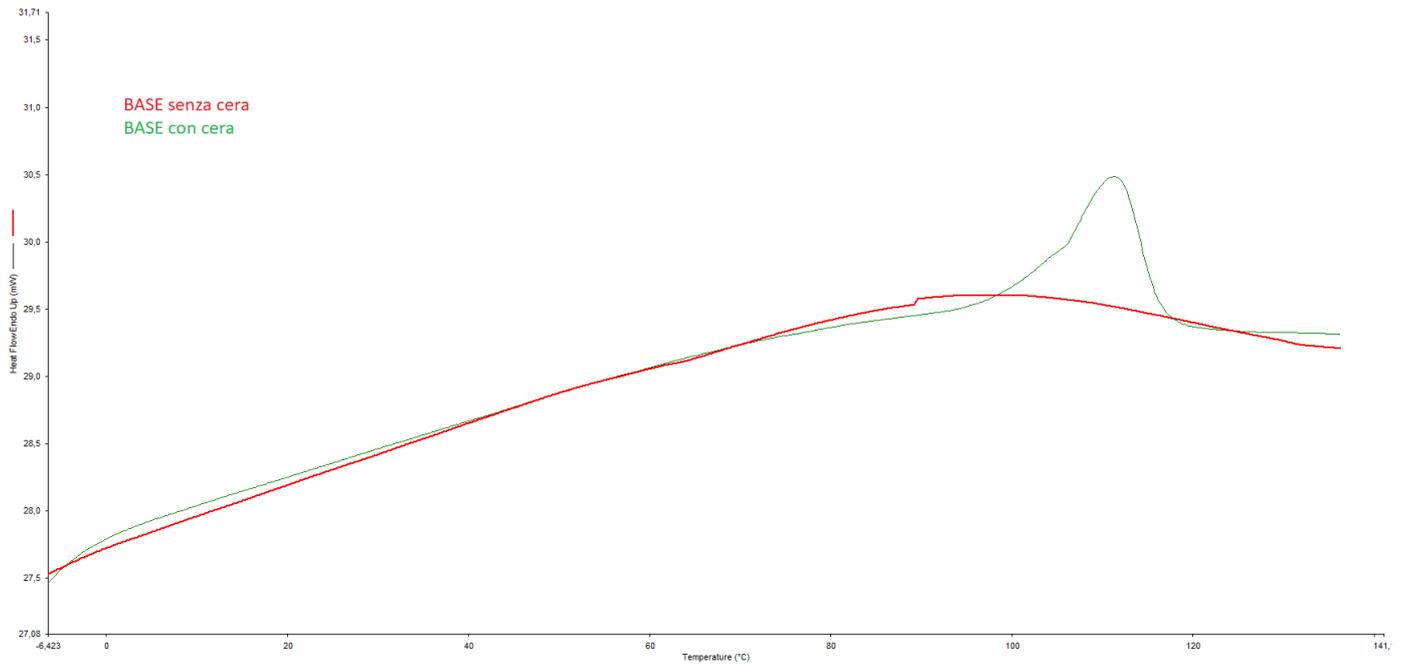
3.11 Valutazione della temperatura di transizione vetrosa

Per poter valutare la temperatura di transizione vetrosa (T_g) del campione V51 40% Scal, è stato inizialmente reticolato su un supporto dove l'adesione è nota e nulla (BSG STD) (per poterlo asportare facilmente), ad un DOSE di 557 mJ/cm^2 e con una grammatura di 18μ . Stesso procedimento eseguito per la base, utilizzata come STD di riferimento.

Per poter osservare bene il flesso che identifica la T_g , sono stati inseriti 16-17 mg di campione nel crogiolino della DSC e la valutazione è stata fatta in confronto ad uno STD interno.

Le analisi sono state effettuate nel range di temperatura compreso tra -20°C e 140°C a 10°C/min . Per tutte le analisi, la rampa è stata preceduta dal ciclo di preparazione del campione (il campione viene riscaldato rapidamente per permettere il rilassamento del materiale, poi raffreddato fino alla temperatura di partenza della rampa di analisi e mantenuto alcuni minuti per far stabilizzare la temperatura): $30^\circ\text{C} \Rightarrow 110^\circ\text{C}$ a 30°C/min , $110^\circ\text{C} \Rightarrow -20^\circ\text{C}$ a 30°C/min , attesa di 10 min.

Siccome i composti come la cera costituita da allumina e polietilene ad alta densità (HDPE) potrebbe presentare un picco di fusione nell'analisi DSC (che può coprire eventuali flessi legati al coating stesso), sono stati preparati ed analizzati la base ed il campione sia in presenza della cera, sia in assenza.

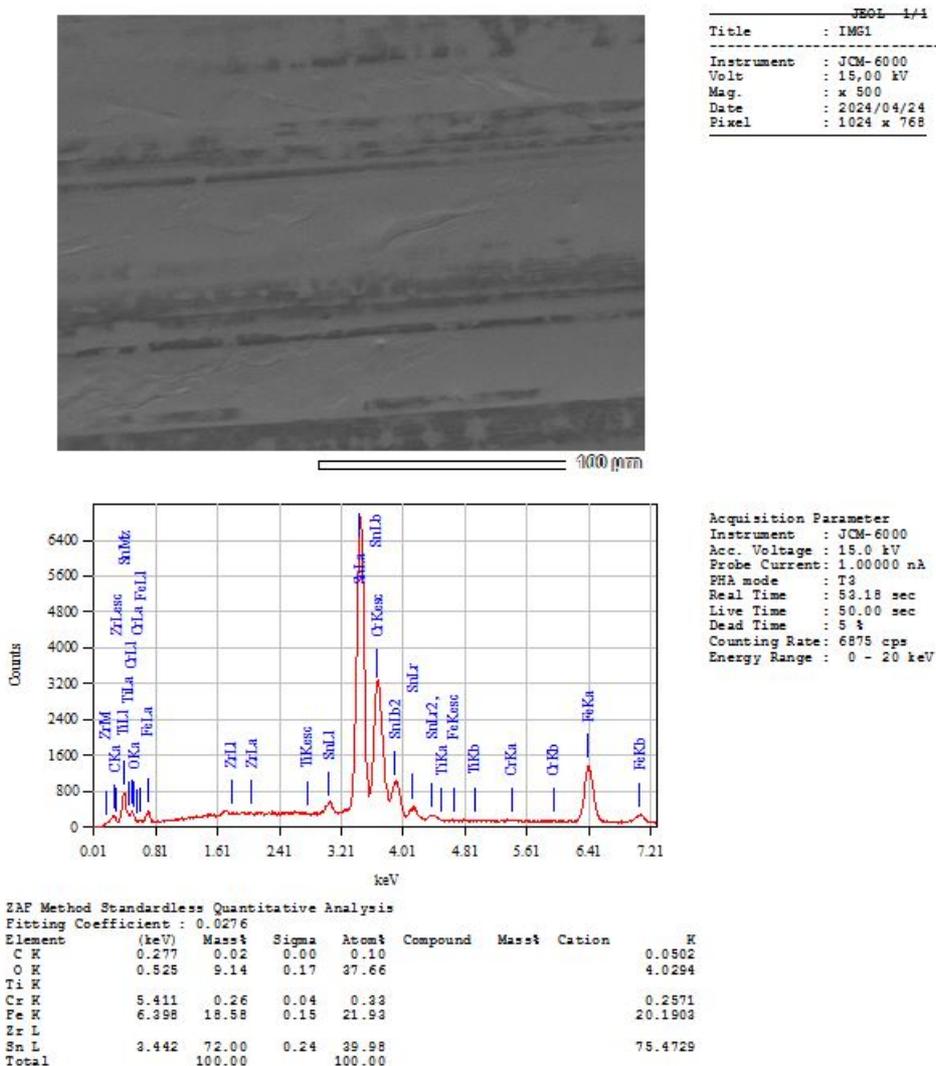


Il picco che si può vedere a circa 110 °C rappresenta la transizione di fusione della cera. Non è stato trovato alcun flesso definito dopo analisi DSC per entrambi i campioni, di conseguenza non è stato possibile determinarne la Tg .

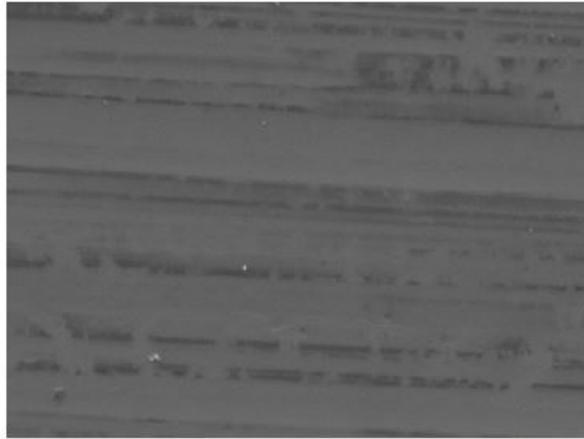
3.12 Analisi SEM EDX dei supporti di BSG

Visti i risultati molto differenti riscontrati in termini di adesione dei campioni in funzione dei supporti analizzati, si procede con uno studio incentrato nel valutare la superficie di quest'ultimi dal punto di vista elementare mediante la spettroscopia SEM con accoppiamento EDX.

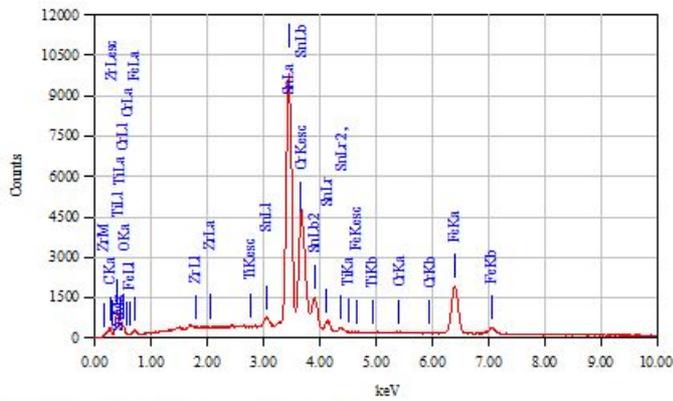
I supporti valutati sono stati la BSG STD e la BSG Cr-Free analizzati sia in presenza di una fase di passivazione nel forno, sia in assenza. È stata eseguita una valutazione elementare di una porzione dedicata al lato esterno del pannello. Per ogni campione, sono stati valutati 3 punti differenti e successivamente è stata calcolata la media delle percentuali dei componenti elementari.



Campione di BSG STD
 senza passivazione



JEOL 1/1
 Title : IMG1
 Instrument : JCM-6000
 Volt : 15.00 kV
 Mag : x 500
 Date : 2024/04/24
 Pixel : 1024 x 768

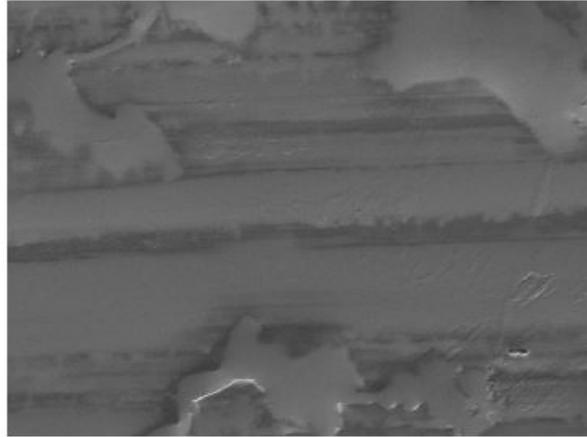


Acquisition Parameter
 Instrument : JCM-6000
 Acc. Voltage : 15.0 kV
 Probe Current : 1.00000 nA
 PHA mode : T3
 Real Time : 64.35 sec
 Live Time : 60.00 sec
 Dead Time : 0 %
 Counting Rate : 9486 cps
 Energy Range : 0 - 20 keV

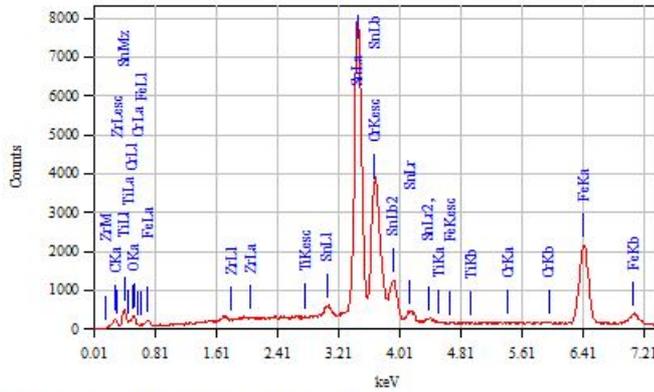
ZAF Method Standardless Quantitative Analysis
 Fitting Coefficient : 0.0237

Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	0.02	0.00	0.11				0.0527
O K	0.525	8.69	0.14	36.44				3.8030
Ti K ⁺								
Cr K	5.411	0.11	0.03	0.15				0.1121
Fe K	6.398	18.49	0.12	22.21				20.0354
Zr L ⁺								
Sn L	3.442	72.69	0.20	41.09				75.9968
Total		100.00		100.00				

Campione di BSG STD
 con passivazione



JEOL 1/1
 Title : IMS1
 Instrument : JCM-6000
 Volt : 15.00 kV
 Mag. : x 500
 Date : 2024/04/24
 Pixel : 1024 x 768

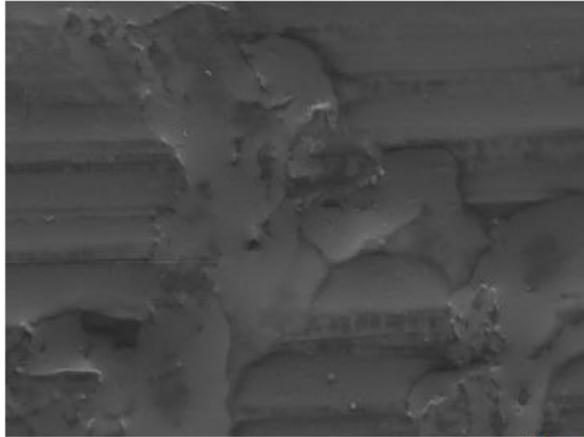


Acquisition Parameter
 Instrument : JCM-6000
 Acc. Voltage : 15.0 kV
 Probe Current : 1.00000 nA
 PHA mode : T3
 Real Time : 53.73 sec
 Live Time : 50.00 sec
 Dead Time : 6 %
 Counting Rate : 7898 cps
 Energy Range : 0 - 20 keV

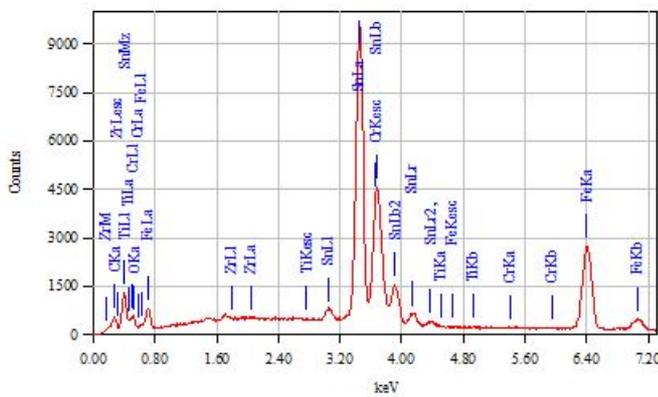
ZAF Method Standardless Quantitative Analysis
 Fitting Coefficient : 0.0190

Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	0.03	0.00	0.15				0.0668
O K	0.525	7.53	0.13	31.66				3.4746
Ti K	4.508	0.11	0.02	0.15				0.0923
Cr K	5.411	0.06	0.03	0.08				0.0575
Fe K	6.398	24.62	0.15	29.64				26.5743
Zr L	2.042	0.06	0.04	0.05				0.0460
Sn L	3.442	67.59	0.21	38.28				69.6875
Total		100.00		100.00				

Campione di BSG Cr-Free
 senza passivazione



JEOL 1/1
 Title : IMG1
 Instrument : JCM-6000
 Volt : 15.00 kV
 Mag. : x 500
 Date : 2024/04/24
 Pixel : 1024 x 768



Acquisition Parameter
 Instrument : JCM-6000
 Acc. Voltage : 15.0 kV
 Probe Current : 1.00000 nA
 BHA mode : T2
 Real Time : 54.98 sec
 Live Time : 50.00 sec
 Dead Time : 9 %
 Counting Rate : 10630 cps
 Energy Range : 0 - 20 keV

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis
 Fitting Coefficient : 0.0268

Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	0.03	0.00	0.17				0.0830
O K	0.525	10.41	0.14	39.63				4.9488
Ti K	4.508	0.05	0.02	0.07				0.0477
Cr K								
Fe K	6.398	24.54	0.14	26.76				26.9805
Zr L	2.042	0.21	0.05	0.14				0.1586
Sn L	3.442	64.76	0.18	33.23				67.8117
Total		100.00		100.00				

Campione di BSG Cr-Free
 con passivazione

Come si può vedere dall'analisi elementare, i risultati sono in linea con quelli attesi, ovvero:

- presenza maggioritaria di Sn e Fe;
- leggera presenza di Cr nei campioni di BSG STD;
- leggera presenza di Ti e Zr nei campioni di BSG Cr-Free (dovuta al trattamento di bonderite).

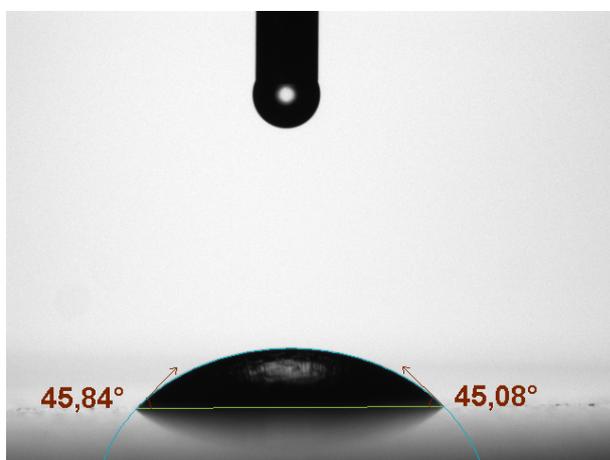
3.13 Analisi angolo di contatto

L'analisi superficiale dell'angolo di contatto permette di valutare il grado di idrofilicità/idrofobicità di una superficie mediante la misura dell'angolo che una goccia di solvente idrofilo/idrofobo presenta a contatto della superficie stessa dopo un tempo noto. L'angolo di contatto è una misura quantitativa della bagnabilità di una superficie da parte di un liquido.

È stata scelta questa analisi nella valutazione del grado di adesione del campione migliore V51 40% Scal dato che non sono evidenti possibili interazioni chimiche tra il coating e il supporto, quindi si ipotizza che le interazioni siano principalmente di tipo fisico. Se l'angolo di contatto del supporto e della parte di coating a contatto diretto sono molto simili, questi interagiranno meglio rispetto al caso in cui gli angoli fossero molto diversi.

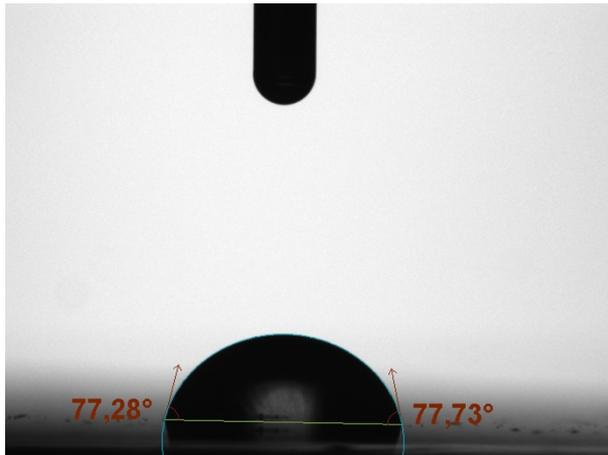
Per poter analizzare la superficie del coating a contatto con il supporto, è stato reticolato il campione in condizioni di DOSE pari a 557 mJ/cm^2 e grammatura di 6μ ; successivamente, è stato aggredito il metallo grezzo interno utilizzando una soluzione di solfato di rame per 24 ore, così da eliminare completamente il supporto e poter analizzare il lato del coating a diretto contatto con il metallo. Questo procedimento è stato svolto per la base e per il campione V51 40% Scal. Inoltre, l'analisi è stata effettuata anche su un campione di supporto BSG Cr-Free tal quale.

L'angolo di contatto è stato valutato esclusivamente con il solvente acquoso e il valore dell'angolo ottenuto è stato recuperato 5 s dopo la deposizione della goccia (volume di $4 \mu\text{L}$), facendo una media dell'angolo destro e sinistro della goccia a quel tempo. Di seguito sono riportati i risultati delle scansioni dei 3 campioni e le relative immagini:



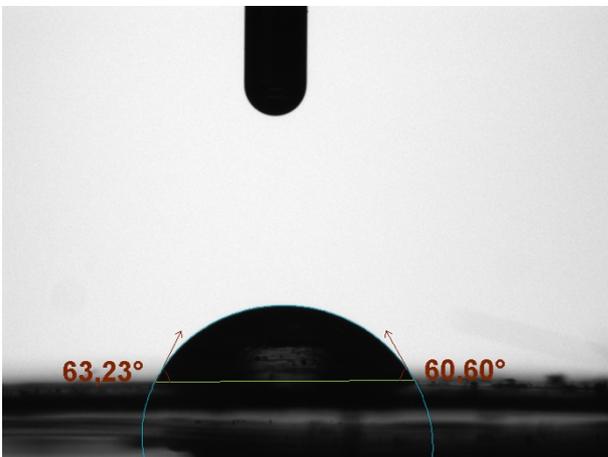
BSG CR-Free

Angolo di contatto = $45,46^\circ$



Base

Angolo di contatto = $77,51^\circ$



V51 40% Scal

Angolo di contatto = $61,92^\circ$

Come si può vedere dai risultati, l'angolo di contatto del campione V51 40% Scal è più vicino a quello del supporto rispetto all'angolo di contatto della base. Questo significa che probabilmente una spiegazione della migliore adesione che ha il campione rispetto alla base è data dalla maggiore interazione fisica tra il campione e il supporto metallico.

4 - CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stato svolto uno studio incentrato sulla ricerca di un possibile sostituto dei coatings a solvente utilizzati attualmente nell'industria degli imballaggi alimentari. Nello specifico è stata presa in considerazione la tecnologia UV/LED, studiando e valutando il comportamento di formulati radicalici che vanno incontro a reticolazione mediante radiazione elettromagnetica applicati direttamente su substrato metallico. Sono stati preparati diversi campioni a partire da una base comune, cercando il tipo di formulazione che potesse avvicinarsi il più possibile alle performance dei coatings convenzionali, soprattutto in termini di adesione a diversi substrati metallici. Sono state scelte accuratamente materie prime, supporti e metodiche di reticolazione più "green" possibile. Inoltre, sono state valutate le variabili che possono avere un'influenza sulle proprietà dei coatings, come l'energia di reticolazione, la grammatura, l'aggiunta di componenti chimiche ausiliarie e la catalisi del processo. Il grande miglioramento in termini adesivi dei coatings UV è stato riscontrato ad un'energia di reticolazione pari a 557 mJ/cm² (rispetto all'energia di partenza di 358 mJ/cm²) ed a una grammatura di 6 g/m² (pari a quella standard).

Sono state anche effettuate una serie di caratterizzazioni dei coatings e dei supporti per poter ottenere informazioni riguardanti le loro proprietà, a causa delle scarse informazioni reperibili riguardanti le formulazioni radicaliche utilizzate, e per poter spiegare il comportamento dei diversi campioni legato al cambiamento delle variabili.

La formulazione finale presenta delle proprietà adesive molto promettenti e migliorative rispetto alla base di partenza (*Tabella 4.1*), ma comunque non è ancora sufficiente per poter sostituire i prodotti convenzionali in queste lavorazioni. Sarà necessario migliorare il grado di reticolazione riscontrato per queste tecnologie (come riscontrato nell'analisi FT-IR), così come trovare evidenze chimiche/fisiche del miglioramento adesivo dovuto all'IBOA e di flessibilità dovuto alla Vinilite.

%	Materie Prime	Codice
42,8	Oxybis(methyl-2,1- ethanediyl) diacrylate Poliestere acrilata 2fz	RX
8,5	Triacrilato di propano etossilato trimetilolo (TMPEOTA)	R55
0,51	Stabilizzante	B24
11,3	A16 15% R32 85%	900*
0,68	Lubrificante	E84
1,28	BAPO Phenyl bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide	C63
2,98	Alpha idrossi chetone (KIP)	C95
20	Isobornyl Acrylate (IBOA)	R51
12	Vinilite L-6868	V

Tabella 4.1 : composizione finale formulazione migliore

5 - PARTE SPERIMENTALE

5.1. Materiali e Metodi

Reagenti e solventi sono stati acquistati da varie fonti commerciali e utilizzati senza ulteriori purificazioni. Le analisi di Microscopia a Scansione Elettronica SEM sono state eseguite con lo strumento Jeol JCM-6000. Le analisi per la temperatura di transizione vetrosa sono state eseguite utilizzando il Calorimetro a Scansione Differenziare Perkin-Elmer DSC-4000. Per eseguire le analisi di gascromatografia è stato utilizzato lo strumento Perkin-Elmer Clarus 580, con colonna Perkin-Elmer Elite-5MS (lunghezza = 30m, diametro interno 0,25mm, spessore parete 0,25 μ m). Il rivelatore accoppiato al gascromatografo è uno spettrometro di massa Perkin-Elmer Clarus SQ8S, con ionizzazione elettronica e analizzatore a quadrupolo. Per l'analisi della tensione superficiale del coating reticolato è stato utilizzato il test Ink SOFTAL. L'analisi della tensione superficiale della formulazione liquida è stata fatta con il tensiometro LAUDA Scientific TC1.

5.2. Analisi strumentale

Nel corso delle prove svolte durante la tesi, sono state anche integrate delle caratterizzazioni delle formulazioni in esame e dei supporti utilizzati, per poter avere un quadro più completo su quello che sta prima e dopo l'esposizione alla radiazione UV e per ottenere dati e proprietà che attualmente sono quasi del tutto assenti in letteratura. Le analisi strumentali effettuate durante il progetto di tesi sono state:

- Spettroscopia FT-IR
- Gascromatografia accoppiata ad un rivelatore di massa (GC-MS)
- Analisi tensione superficiale e angolo di contatto idrofilico
- Analisi con Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)
- Microscopia a Scansione Elettronica (SEM)

5.2.1 Spettroscopia FT-IR

La spettroscopia IR è una tecnica analitica che si basa sull'interazione fra la radiazione elettromagnetica e la materia. In particolare, la radiazione infrarossa è compresa nella zona dello spettro elettromagnetico che si trova tra le regioni del visibile e delle microonde (Figura 1.33). Fornisce informazioni riguardo gli stati vibrazionali delle molecole ed è caratterizzata da una

lunghezza d'onda compresa nell'intervallo di 0,78-100 μm .

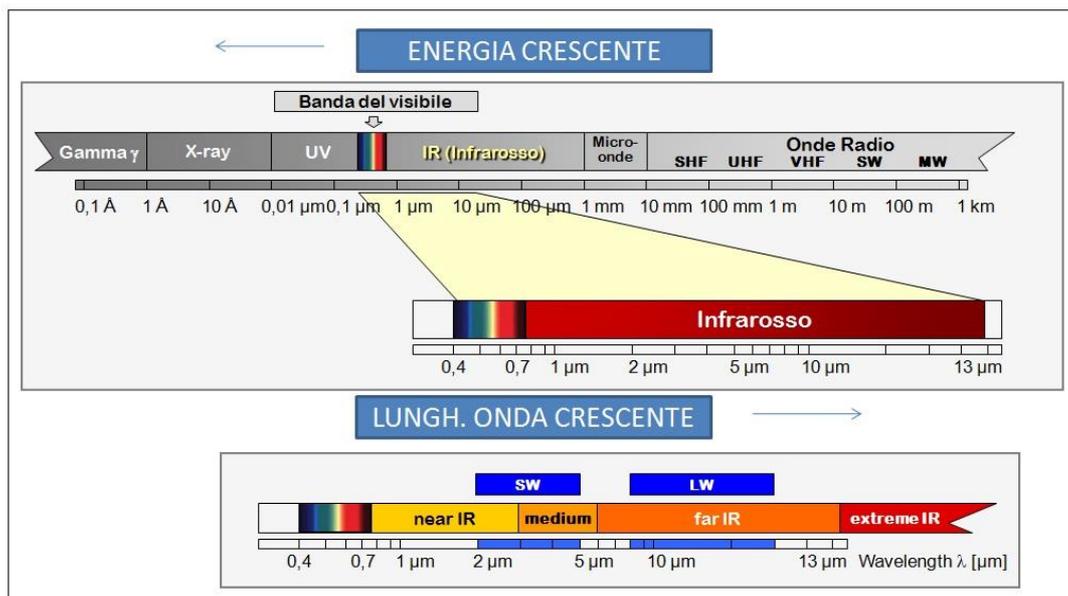


Figura 1.33 : spettro elettromagnetico, concentrato nella zona dell'IR

Lo spettro IR si suddivide in tre regioni (in base alla lunghezza d'onda, o al numero d'onda):

- IR vicino (NIR): 13000-4000 cm^{-1}
- IR medio (MIR): 4000-200 cm^{-1}
- IR lontano (FIR): 200-10 cm^{-1}

Solitamente lo spettro IR in ascissa ha il numero d'onda (ν) e in ordinata l'assorbanza o la percentuale di radiazione trasmessa.

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c} = \frac{E}{hc}$$

dove

λ = lunghezza d'onda (nm)

f = frequenza dell'onda (Hz)

c = velocità di propagazione di un'onda elettromagnetica ($\sim 3 \cdot 10^8$ m/s)

E = energia dell'onda

h = costante di Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J Hz $^{-1}$)

Quando una molecola viene investita da una radiazione IR ad una certa frequenza, l'energia ceduta dalla radiazione viene convertita in energia rotazionale e vibrazionale, perciò la molecola può ruotare

o vibrare. I modi fondamentali in cui la molecola può vibrare sono (*Figura 1.34*):

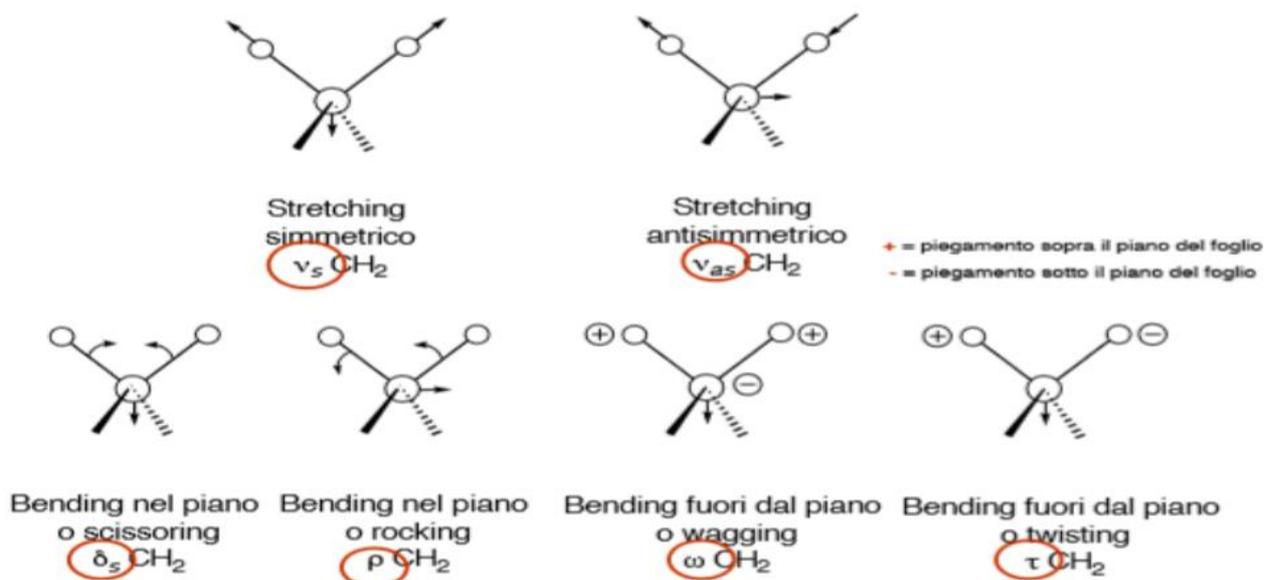


Figura 1.34 : tipi di moti vibrazionali

Una vibrazione di stretching, quindi, è un movimento ritmico lungo l'asse di legame con conseguente aumento e diminuzione della distanza interatomica. Una vibrazione di bending invece, può essere dovuta ad una variazione dell'angolo nei legami con un atomo in comune, oppure ad un movimento di un gruppo di atomi rispetto al resto della molecola senza che si muovano gli atomi nel gruppo, uno rispetto all'altro.

Non sempre e non tutte le molecole vibrano se irradiate: perché una vibrazione sia attiva all'IR deve variare il momento di dipolo della molecola nel corso della vibrazione (*Figura 1.35*), come descritto dalla prima regola di selezione, ovvero $\Delta\mu \neq 0$.

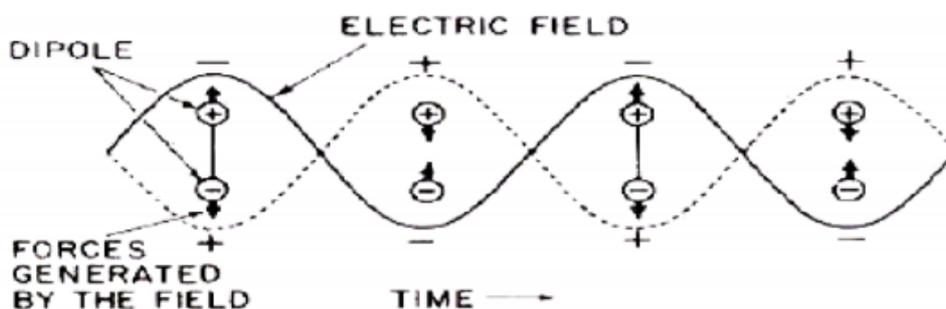


Figura 1.35 : rappresentazione schematica della variazione del momento di dipolo

Diventa quindi necessario trovare un modo per calcolare il momento di dipolo:

$$\mu = q * r$$

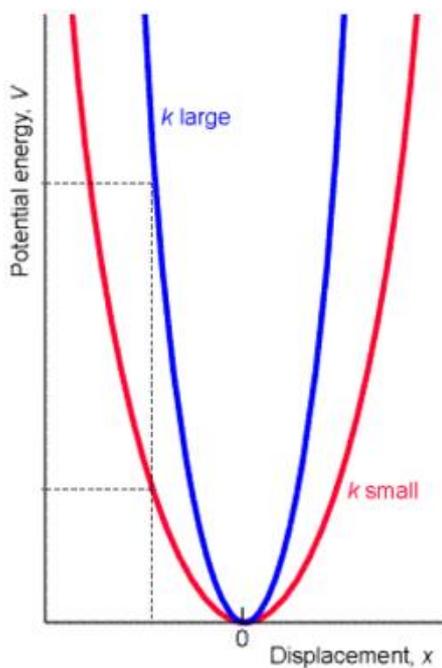
dove

μ = momento di dipolo

q = carica (q^+ o q^-)

r = distanza tra le cariche

Le caratteristiche di una vibrazione di stiramento di un sistema atomico possono essere descritte, con buona approssimazione, ricorrendo ad un modello meccanico costituito da due masse collegate ad una molla. Una perturbazione di una delle due masse lungo l'asse della molla provoca una vibrazione denominata "movimento armonico semplice" (Figura 1.36). L'energia potenziale è zero quando il sistema è all'equilibrio, mentre quando viene perturbato vale:



$$E = \frac{1}{2} k (r - r_0)^2$$

dove k indica la costante di forza del legame; se il valore di k è grande allora il legame è rigido e ci vuole molta energia per allungarlo e accorciarlo, mentre se k è piccolo il legame è lasco e perciò non è richiesta molta energia.

r è la posizione rispetto all'equilibrio r_0

Figura 1.36 : approssimazione modello oscillatore armonico

La frequenza di oscillazione è data da:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Essa dipende quindi dalla costante di forza della molla (k) e dalla massa del corpo ad essa legata (m), ma è indipendente dall'energia. In un sistema costituito da due masse m_1 e m_2 collegate ad una molla l'equazione diventa:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

dove μ è la massa ridotta, calcolata come:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Siccome l'energia vibrazionale è quantizzata, si calcola l'energia potenziale E come:

$$E = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

dove

v = numero quantico vibrazionale

Il numero quantico v può assumere solo valori interi e positivi. Secondo le regole di selezione della teoria quantistica, le uniche transizioni possibili sono quelle in cui il numero quantico vibrazionale cambia di una unità: $\Delta v = \pm 1$.

Il modello dell'oscillatore armonico rappresenta una semplificazione, il modello dell'oscillatore anarmonico permette di ottenere curve di potenziale più corrette ma molto più complesse matematicamente. L'armonicità permette di avere, per numeri quantici maggiori, delle variazioni di energia minori che permettono che la regola di selezione non sia seguita.

I dispositivi strumentali oggi a nostra disposizione sono gli spettrofotometri a interferenza e a trasformata di Fourier (FT-IR). Gli spettrofotometri a trasformata di Fourier permettono una migliore acquisizione del segnale IR, motivo per il quale oggi sono i più diffusi. In questi si sfrutta un interferometro che permette la scansione di tutte le frequenze presenti nella radiazione IR generata dalla sorgente. La scansione è possibile grazie a uno specchio mobile che spostandosi introduce una differenza di cammino ottico, che origina una interferenza costruttiva o distruttiva con il raggio riflesso da uno specchio fisso (*Figura 1.37*):

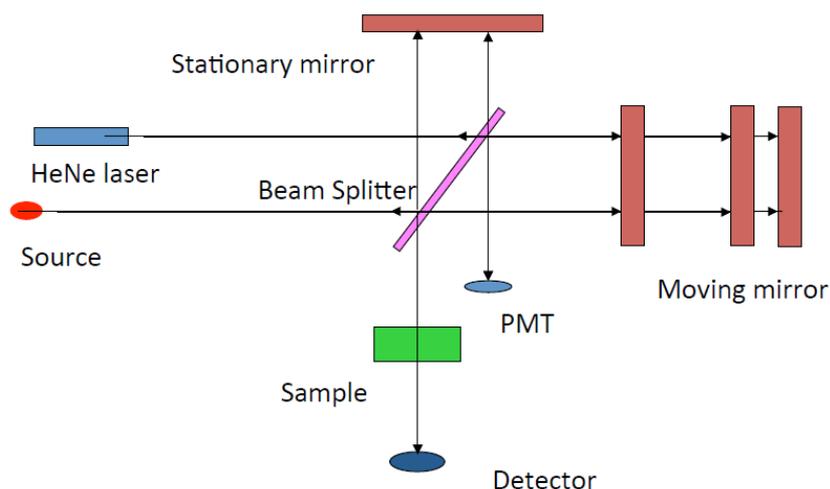


Figura 1.37 : schema a blocchi di uno spettrofotometro FT-IR

Si ottiene un interferogramma che mostra la rappresentazione dell'intensità del segnale in funzione del tempo. Applicando la trasformata di Fourier, un calcolatore permette di ottenere lo spettro infrarosso, ovvero la rappresentazione dell'intensità di segnale nel dominio della frequenza (*Figura 1.38*):

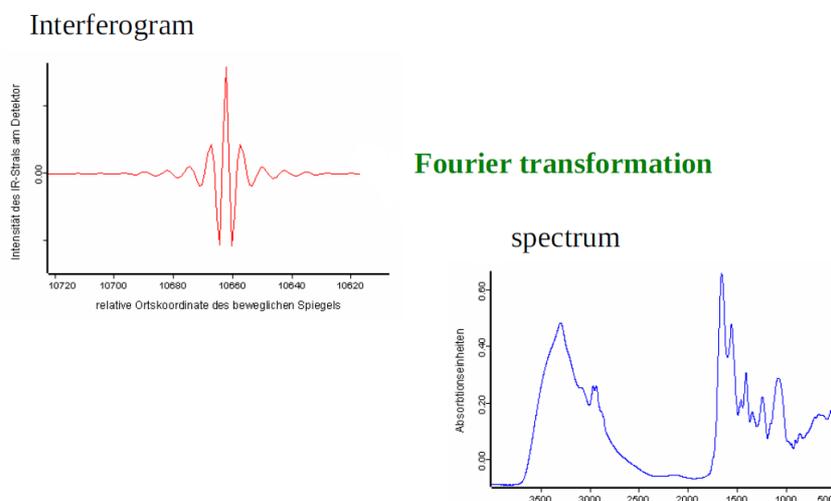


Figura 1.38 : passaggio da interferogramma a spettro mediante trasformata di Fourier

Garantisce prestazioni più elevate, i tempi di analisi sono ridotti, la luce diffusa è trascurabile e il potere risolutivo resta costante. Per i campioni solidi si utilizza la di Riflettanza Totale Attenuata (ATR): la radiazione infrarossa passa attraverso un cristallo trasparente all'IR con alto indice di rifrazione che permette alla radiazione di essere riflessa all'interno molte volte. La superficie di campionamento è pressata sulla superficie superiore del cristallo, quindi la radiazione IR dallo spettrometro entra nel cristallo, si riflette attraverso il cristallo e penetra all'interno del campione di

una quantità finita per ciascuna riflessione attraverso la cosiddetta onda evanescente: quando un fascio di luce si propaga da un mezzo otticamente più denso ad uno otticamente meno denso esiste un angolo di incidenza, detto angolo critico, superato il quale si verifica il fenomeno della riflessione totale interna. In questo caso, nel mezzo con indice di rifrazione minore si crea una regione in cui è presente un'onda elettromagnetica, detta onda evanescente, che penetra nel mezzo per una frazione della sua lunghezza d'onda. L'onda evanescente decade nel campione in modo esponenziale con la distanza dalla superficie del cristallo su una distanza dell'ordine dei micron.

Dopo svariate riflessioni, l'intensità dell'onda viene raccolta all'uscita dal cristallo in direzione opposta al fascio incidente ed analizzata (Figura 1.39).

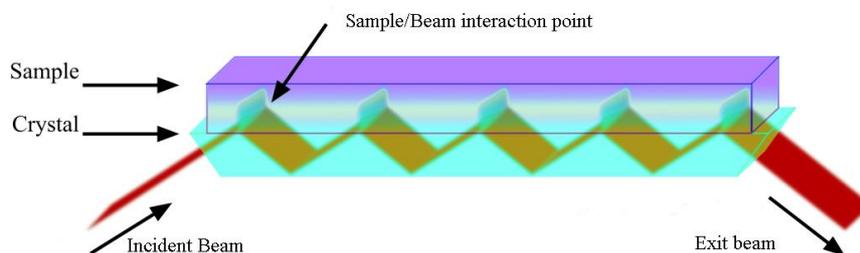


Figura 1.39 : riflettanza totale attenuata

La tecnica ha successo se sono rispettati i seguenti requisiti:

- Il campione deve essere in diretto contatto con il cristallo affinché l'onda evanescente o bolla si estenda al di là del cristallo di 2 μm ;
- L'indice di rifrazione dei cristalli deve essere significativamente maggiore rispetto a quello del campione (è lecito ritenere che la maggior parte dei solidi e dei liquidi hanno indici di rifrazione più bassi);
- Il cristallo usato è un diamante in quanto ha migliore durata, inerzia chimica e produce un basso rumore di fondo. È un cristallo che può subire graffiature quindi anche quando si pulisce si raccomanda di evitare tessuti abrasivi o pelosi.

5.2.2 Gascromatografia

La gascromatografia, abbreviata GC, è una tecnica di analisi strumentale che si basa sulla diversa affinità di ogni analita presente nella miscela gassosa con le fasi. Come nel caso delle altre cromatografie, la GC presenta 2 fasi principali, che hanno una funzione e un'interazione con gli analiti della miscela differenti:

- fase mobile → solitamente un gas inerte come H₂, He o N₂, nel caso della GC non interagisce con il campione e con la fase stazionaria ma funziona solamente come fase trascinante;
- fase stazionaria → si può trovare all'interno della colonna cromatografica e, in base alla sua natura, interagisce in modo diverso con gli analiti della miscela, trattenendoli per tempistiche differenti.

In base allo stato fisico delle fasi utilizzate, la gascromatografia si può dividere in:

- Cromatografia Gas-Solido → la fase stazionaria è un solido attivo che adsorbe i soluti del campione mediante un processo di adsorbimento selettivo;
- Cromatografia Gas-Liquido → la fase stazionaria è un liquido altobollente e stabile a temperature elevate che interagisce mediante un meccanismo di ripartizione insieme alla fase gassosa.

La strumentazione GC è rappresentata schematicamente nella *Figura 1.40* seguente:

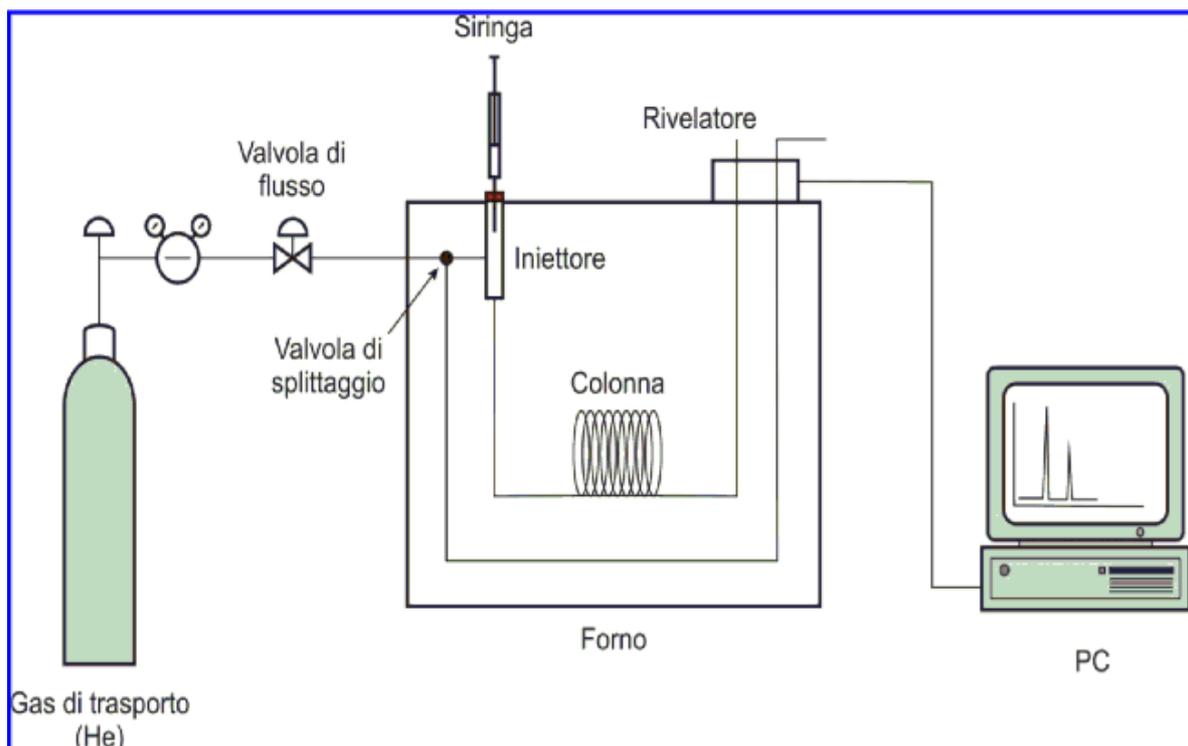


Figura 1.40 : schema strumentazione GC

Uno strumento GC è quindi composto da diverse parti, ognuna delle quali ha una funzione ben precisa:

- sistema di erogazione del carrier gas;
- iniettore;
- colonna cromatografica;

- rivelatore;
- sistema di elaborazione dati (PC).

Per l'erogazione/generazione del carrier gas, è possibile usare bombole ad alta pressione accoppiate ad un riduttore che permette di gestire la pressione che entra nello strumento (di solito da pochi decimi fino a qualche atmosfera). In base al gas utilizzato, esistono alcune possibilità di produzione:

- H₂: al posto della bombola si possono utilizzare generatori elettrolitici che producono gas ad elevata purezza dall'elettrolisi dell'acqua;
- N₂: può essere generato dal trattamento dell'aria con purificatori a setacci molecolari. Si può anche ottenere N₂ gassoso da evaporazione del liquido;
- He: il più utilizzato, si ottiene ad alta purezza per estrazione da dei giacimenti.

L'iniettore è composto da una siringa che inietta nella camera di iniezione il campione. Solitamente vengono iniettati dai 10 µL ai 0,5 µL. All'iniettore arriva anche la linea di trasporto del carrier gas, che si miscela con il campione. La camera di iniezione viene termostata ad una temperatura maggiore rispetto alla temperatura di ebollizione dell'analita più altobollente, per poter mantenere l'intero campione vaporizzato e pronto per essere inviato all'interno della colonna. L'iniettore ha la funzione di preparare il campione per l'analisi, rendendolo gassoso ed il più possibile omogeneo.

Si possono iniettare sia campioni già gassosi, sia liquidi, a patto che questi ultimi si vaporizzino nella camera di iniezione. Siccome in alcuni casi la colonna cromatografica non può reggere una grande quantità di analita (soprattutto se nell'analita è presente un solvente in grande quantità), per evitare la saturazione della fase stazionaria si spurga la camera di iniezione mediante una valvola di split, che espelle una parte dei vapori prima dell'introduzione nella colonna. Lo split può portare anche ad un miglioramento dei picchi cromatografici, siccome porta ad una diluizione del campione stesso (*Figura 1.41*). Solitamente, viene sfruttata la modalità split/splitless, ovvero si apre la valvola di split per un tempo minore rispetto alla modalità solo split. Questo porta ad un miglioramento significativo dei segnali ed inoltre si possono ancora riconoscere gli analiti presenti in concentrazione molto bassa. Inoltre, siccome gli analiti presentano una diversa velocità di entrata nella colonna, si può modulare lo split/splitless e adattarla caso per caso.

La modalità solo splitless viene comunque utilizzata, ad esempio, nell'identificazione di acidi grassi saturi oppure per l'analisi delle droghe. In questo caso, il solvente sarà il primo ad uscire dalla colonna, formando un picco intenso e facilmente riconoscibile.

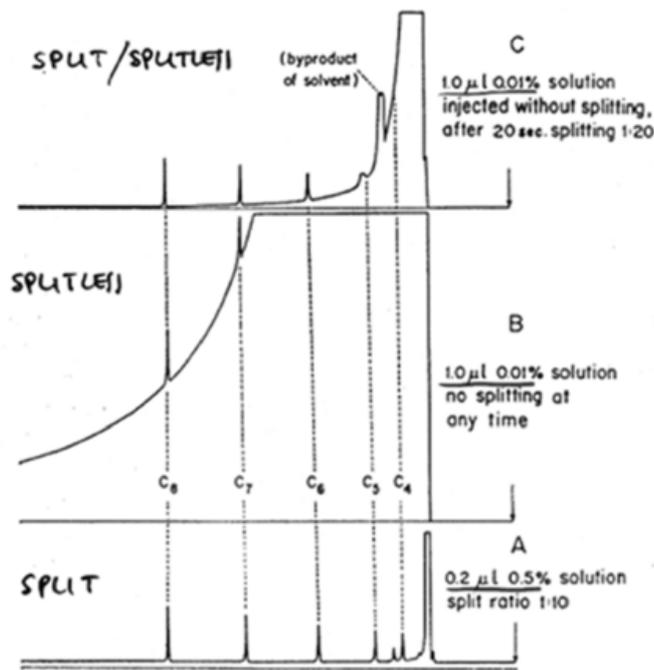


Figura 1.41 : differenza tra i picchi cromatografici per le modalità split, split/splitless e totalmente splitless

Esistono altri metodi di iniezione che possono essere utilizzati in base alle necessità:

- Programmata di T dell'iniettore: se ho dei soluti altobollenti da analizzare, posso introdurre la soluzione nell'iniettore a bassa T e riscaldarlo gradualmente per eliminare il solvente e successivamente evaporare gli analiti;
- Criofocalizzazione: una piccola porzione di colonna (solitamente in testa) viene raffreddata con CO₂ o N₂ liquidi. In quella porzione, i soluti bassobollenti sono condensati e analizzati interrompendo il raffreddamento e applicando una rampa di T;
- On column: il campione viene direttamente iniettato in colonna mediante una siringa con un ago sottilissimo. Si ha quindi un trasferimento completo dalla siringa alla colonna e si può rimuovere il solvente mediante una programmata di T opportuna;
- Metodi con spazio di testa (*Figura 1.42*): si raccoglie il gas in equilibrio con la sua fase liquida. Ne esistono di 2 tipi:
 - Spazio di testa statico → il gas viene prelevato dopo un tempo di equilibratura;
 - Spazio di testa dinamico → i composti volatili vengono estratti con un gas inerte e convogliati su una trappola adsorbente che li trattiene e li concentra. In questo caso, l'equilibrio liquido/vapore si ristabilisce continuamente.
- Purge and trap: viene fatto gorgogliare un gas inerte nella soluzione che raccoglie gli analiti. Questi vengono successivamente raccolti tramite un solvente, un materiale adsorbente o una trappola criogenica.

- Microestrazione in fase solida (SPME): si utilizza una siringa ricoperta di un materiale adsorbente. Si può effettuare sia diretta, sia con spazio di testa (come descritto precedentemente).

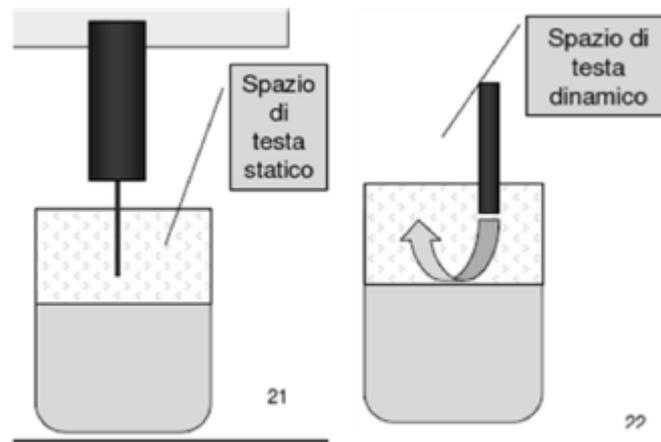


Figura 1.42 : rappresentazione schematica dei due metodi di iniezione con spazio di testa

La colonna cromatografica contiene la fase stazionaria (solida o liquida) ed è completamente termostata. Esistono 2 grosse tipologie di colonne GC, ovvero le capillari e le impaccate.

Le colonne capillari (*Figura 1.43*) sono dei tubi molto lunghi e sottili ($\Phi_{\text{interno}} = 0,25 - 0,32$ mm, lunghezza da 10 a 100 m) avvolti a spirale e contenenti la fase stazionaria sulla superficie interna. Il film di fase stazionaria può variare in spessore da $0,5 \mu\text{m}$ a $2,5 \mu\text{m}$. Esistono diverse tipologie di colonne capillari, elencate di seguito:

- WCOT (Wall Coated Open Tubular): a parete rivestita;
- SCOT (Support Coated Open Tubular): a supporto rivestito;
- FSWC: a pareti rivestite in silice fusa.



Figura 1.43 : colonna capillare

Le colonne impaccate sono molto più simili alle colonne cromatografiche classiche: sono tubi in vetro o acciaio che variano dai 2 m e i 3 m di lunghezza e con un Φ_{interno} di circa 2-4 mm. Sono riempite con un materiale inerte a temperature elevate finemente suddiviso, costituito da particelle con area superficiale elevata, ricoperto da una fase stazionaria liquida. Vengono solitamente utilizzate in applicazioni più particolari, come l'analisi di gas permanenti.

La fase stazionaria è un solido o un liquido che interagisce con gli analiti, trattenendoli per un tempo differente in base alla sua affinità con l'analita stesso. La fase stazionaria deve avere delle caratteristiche particolari per poter lavorare in modo corretto in una gascromatografia:

- Bassa volatilità (per evitare il fenomeno del bleeding);
- T_{fusione} bassa rispetto alla $T_{\text{ebollizione}}$ (ovvero, deve avere un ampio range di temperature di esercizio);
- Stabilità termica alta;
- Inerzia chimica;

Solitamente, la fase stazionaria è composta da metil-silossani funzionalizzati in base alla classe di composti da analizzare (*Figura 1.44*). Nella fase stazionaria si ricerca una precisa polarità, per migliorare l'interazione con gli analiti. Inoltre, si possono utilizzare delle fasi stazionaria chirali per poter analizzare miscele di enantiomeri.

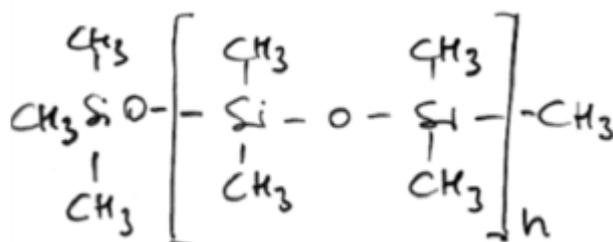


Figura 1.44 : esempio struttura generale di una fase stazionaria silanolica apolare

L'ultima parte che compone un gascromatografo è il rivelatore, che permette di riconoscere le varie sostanze in modo selettivo che escono dalla colonna e generare dei segnali che il sistema di elaborazione dati tradurrà in modo opportuno. In funzione del principio utilizzato nel riconoscimento e della conformazione dello strumento, esistono diverse tipologie di rivelatore, che si dividono in due grandi categorie, ovvero rivelatori distruttivi (FID) e non distruttivi (ECD o TCD). I principali tipi di rivelatori sono:

- Rivelatore a termococondibilità TCD (es. Ponte di Whetstone, *Figura 1.45*): misura la variazione della conducibilità termica del carrier a seconda dell'analita presente. È composto da due filamenti riscaldati tramite una corrente, su cui passano il carrier e il flusso in uscita dalla colonna. Viene registrato un segnale se è presente un analita nel carrier (ponte sbilanciato);

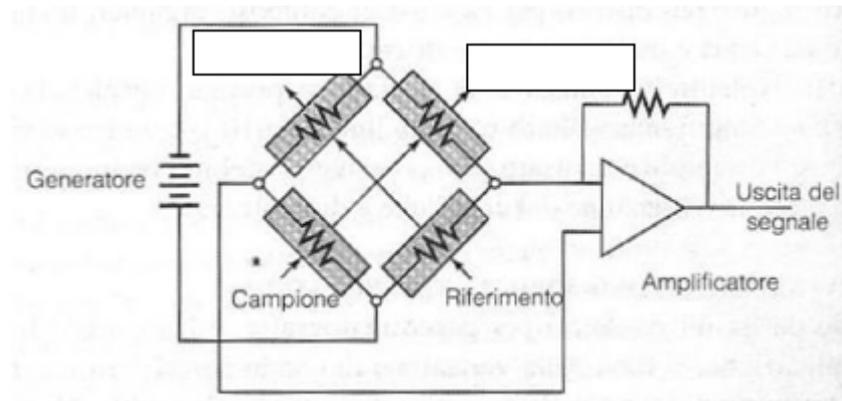


Figura 1.45 : ponte di Whetstone

- Rivelatore a ionizzazione di fiamma FID (*Figura 1.46*): siccome la conducibilità elettrica di un gas è proporzionale alla concentrazione di particelle cariche nel gas, viene miscelato il carrier con H_2 e la miscela viene bruciata in eccesso di aria. Il carrier attraversa il rivelatore, che è costituito da due elettrodi posti ad una Ddp di circa 200V. Il carrier non forma nessuno ione, mentre un analita (se organico) si frammenta per pirolisi, portando alla formazione di ioni positivi e negativi, che generano corrente. Il FID è un rivelatore universale e molto efficiente per analiti organici, ma completamente insensibile ad analiti inorganici, oltre ad essere completamente distruttivo;

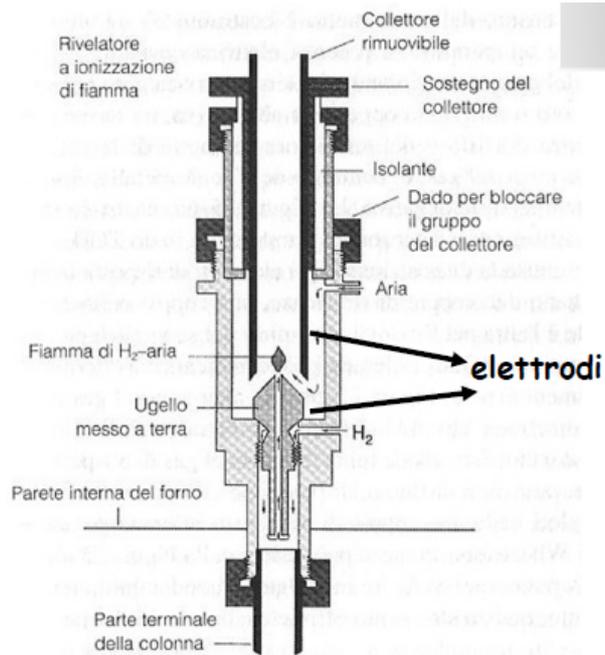


Figura 1.46 : rivelatore a ionizzazione di fiamma

- Rivelatore a cattura di elettroni ECD (*Figura 1.47*): questo rivelatore è composto inizialmente da una camera ionizzante riscaldata con una resistenza e da un generatore di radiazioni β (trizio o Ni^{63}) perpendicolare al flusso della colonna. Le radiazioni β colpiscono gli analiti, generando ioni positivi, radicali ed elettroni a bassa velocità, che sono direzionati verso due elettrodi posti ad una Ddp tra 0 e 100V, così da registrare una corrente. Se il gas porta ad un composto che cattura elettroni, si registra un calo di corrente. Il ECD è un rivelatore sensibile soprattutto per composti con atomi elettronegativi, come alogeni, fosforo, azoto (pesticidi, erbicidi, alogeno-derivati, composti organici); in modo minore, è anche sensibile a perossidi, chinoni e aromatici sostituito da gruppi elettroattrattori (es. $-\text{NO}_2$);

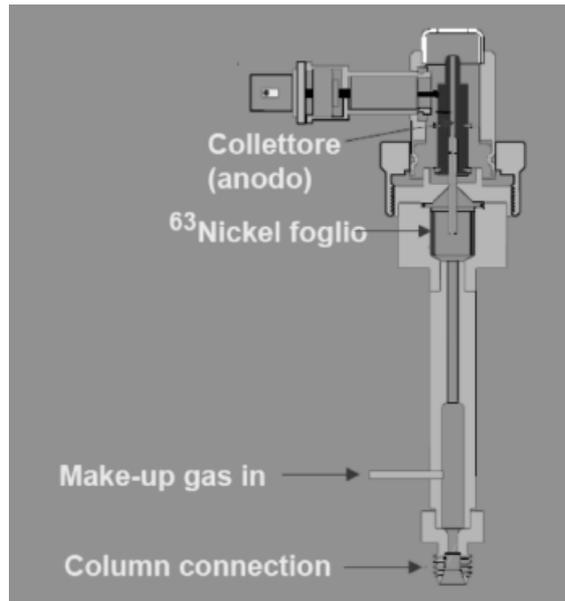


Figura 1.47 : rivelatore a cattura di elettroni

- Rivelatore termoionico (*Figura 1.48*): simile al FID, sopra la fiamma è presente un granulo di sale di Cesio o Rubidio che subisce una parziale volatilizzazione e ionizzazione (plasma). Gli ioni alcalini positivi e gli elettroni generati dalla fiamma formano una corrente che fluisce tra due elettrodi. Se sono presenti analiti contenenti ioni N o P, si genera uno squilibrio della ionizzazione del sale alcalino, e di conseguenza un'alterazione della corrente. Questo rivelatore è molto più sensibile rispetto al FID per analiti contenenti N o P, quindi viene generalmente utilizzato per riconoscere pesticidi ed erbicidi.

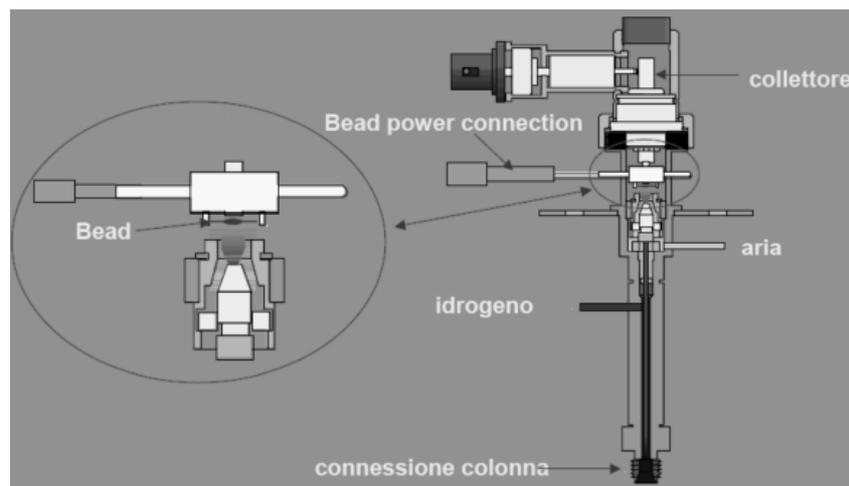


Figura 1.48 : rivelatore termoionico

Il rivelatore più utilizzato per analisi GC è lo spettrometro di massa MS (*Figura 1.49*), che viene direttamente accoppiato al termine della colonna cromatografica. In genere, per colonne capillari il

flusso in uscita è adatto per l'inserimento diretto nella camera di ionizzazione.

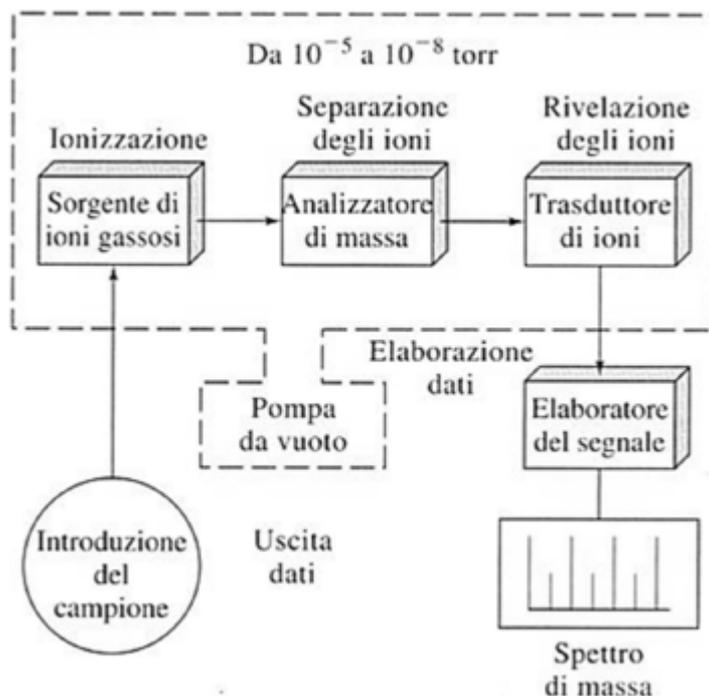


Figura 1.49 : spettrometro di massa schematico

Il rivelatore MS si compone delle seguenti parti:

- Sorgente ionica: permette di generare ioni a partire dalle molecole dell'analita per poter essere analizzati successivamente. La sorgente ionica deve poter generare un fascio ionico collimato, monoenergetico e stabile nel tempo, oltre ad essere efficiente per concentrazioni basse e in assenza di effetti memoria. Esistono due grandi tipologie di sorgenti ioniche, ovvero quelle soft (eccitazione ionica bassa, frammentazione minore) e quelle hard (energia elevata, frammentazione maggiore):
 - Impatto elettronico (EI): utilizzato per composti termicamente stabili e con una $T_{cb} < 500^{\circ}\text{C}$. Le molecole uscenti dalla colonna cromatografica attraversano una zona dove un fascio di elettroni viene emesso da un filamento riscaldato di W o Re (Figura 1.50). Gli elettroni vengono ulteriormente accelerati da un potenziale di 70V. Si generano una serie di ioni che vengono richiamati da una fenditura con potenziale basso (5 V), mentre le specie neutre rimaste vengono eliminate. La tecnica di ionizzazione per EI è molto ben consolidata, genera spettri riconoscibili e permette di raggiungere concentrazioni inferiori alle picomoli, ma è utilizzabile solamente per composti volatili, termicamente stabili e con peso molecolare non troppo elevato. Inoltre, richiede di generare il vuoto nella zona di ionizzazione;

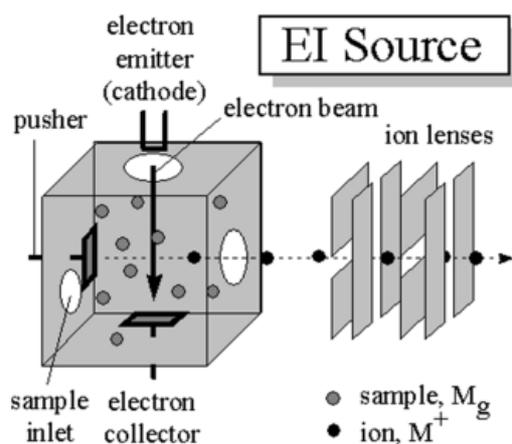


Figura 1.50 : rivelatore a impatto elettronico

- Ionizzazione chimica (*Figura 1.51*): la ionizzazione del campione si ottiene mediante un flusso di gas reagente in rapporto di concentrazione con l'analita di 10^3 - 10^4 dopo aver ristretto al fenditura che porta all'analizzatore. Potendo scegliere il gas reagente, posso modulare più facilmente quali molecole vengono ionizzate e quali invece eliminate. I gas reagenti più utilizzati sono metano, propano, isobutano e ammoniaca. A differenza della EI, la ionizzazione è più debole (quindi non ci saranno troppe frammentazioni), ma le molecole devono avere un gruppo basico di Lewis e gli spettri generati variano in base al gas reagente.

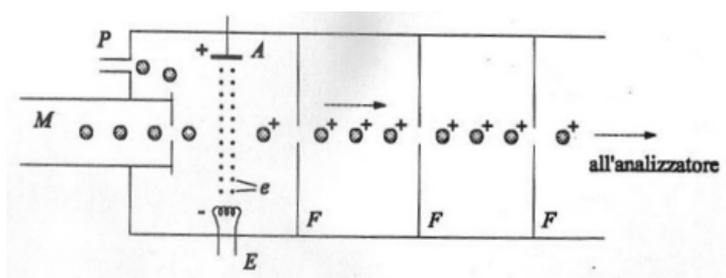


Figura 1.51 : rivelatore a ionizzazione chimica

- Analizzatore: separa e riconosce gli ioni generati dalla sorgente in base al loro rapporto massa/carica (m/z). Un buon analizzatore di massa deve avere un range di applicabilità molto ampio e saper riconoscere rapporti m/z anche molto vicini, oltre a dare una risposta in tempi rapidi. Esistono diversi analizzatori di massa utilizzabili nella spettrometria di MS:
 - Analizzatore a settore magnetico: un campo magnetico separa gli ioni deviandoli lungo una traiettoria di 180° , 90° e 60° . Gli ioni vengono separati variando il campo magnetico

oppure il potenziale di accelerazione. Gli ioni che escono dalla fenditura hanno la stessa energia cinetica, ma diversa velocità in base al loro peso;

- Analizzatore a doppia focalizzazione (*Figura 1.52*): costruito sullo stesso principio dell'analizzatore a settore magnetico, devia gli ioni prima mediante un iniziale analizzatore elettrostatico di un angolo di $31^{\circ}50'$ e successivamente gli ioni vengono ulteriormente deviati da un analizzatore magnetico su una lastra fotografica. In base al punto in cui gli ioni impattano sulla lastra, si avrà un segnale diverso in relazione al rapporto m/z ;

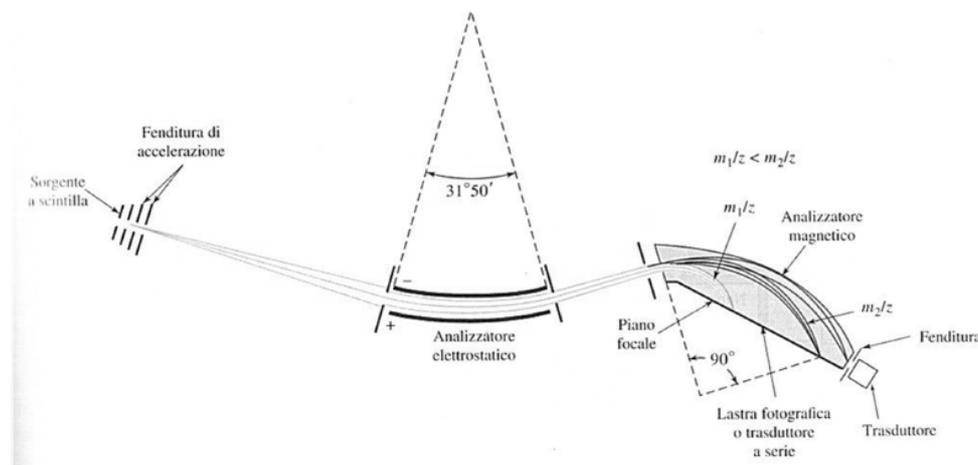


Figura 1.52 : analizzatore a doppia focalizzazione

- Analizzatore a trappola ionica IT (*Figura 1.53*): costituito da 4 elettrodi, 2 a calotta e 2 ad anello, che formano una trappola in cui gli ioni sono forzati in traiettorie stabili. Variando il potenziale degli elettrodi, si possono destabilizzare alcuni ioni (in base al rapporto m/z), che vengono eliminati dalla trappola ed analizzati;

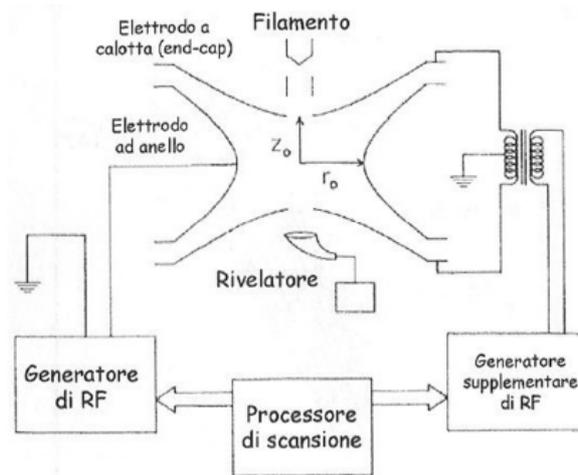


Figura 1.53 : analizzatore a trappola ionica

- Analizzatore a quadrupolo (*Figura 1.54*): composto da quattro barre metalliche parallele alla quale viene applicata una tensione positiva o negativa, dello stesso segno alle barre diagonalmente opposte. Si genera un campo che forza gli ioni in traiettorie differenti in base alle sue variazioni. È l'analizzatore più utilizzato, economico e robusto, ma la risoluzione non raggiunge i livelli degli altri analizzatori.

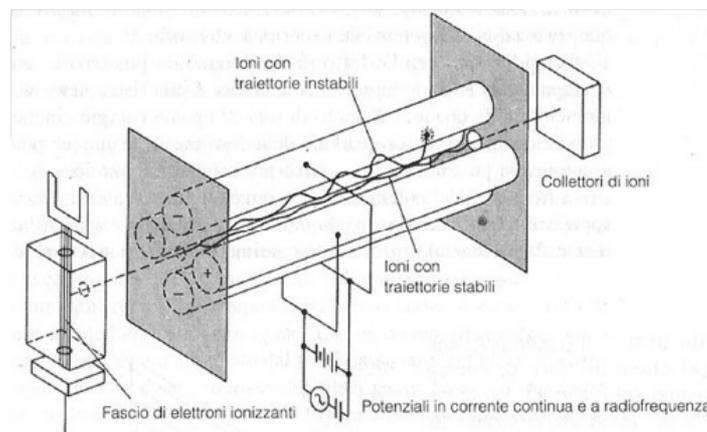


Figura 1.54 : analizzatore a quadrupolo

- Rivelatore: ha la funzione di trasformare l'energia ricevuta dagli ioni separati dall'analizzatore (in base al loro rapporto m/z) in un segnale elettrico. I principali rivelatori utilizzati nello spettrometro di MS sono:
 - Elettromoltiplicatore (*Figura 1.55*): composto da una serie di dinodi (o un dinodo continuo) in cui gli ioni impattano e generano una serie di elettroni, che spostandosi da dinodo a dinodo, ne generano di nuovi (cascata di elettroni); questo genera un segnale

molto più intenso anche per concentrazioni di ioni molto basse (guadagno di corrente di 10^5 - 10^8). L'elettromoltiplicatore è un rivelatore robusto ed affidabile;

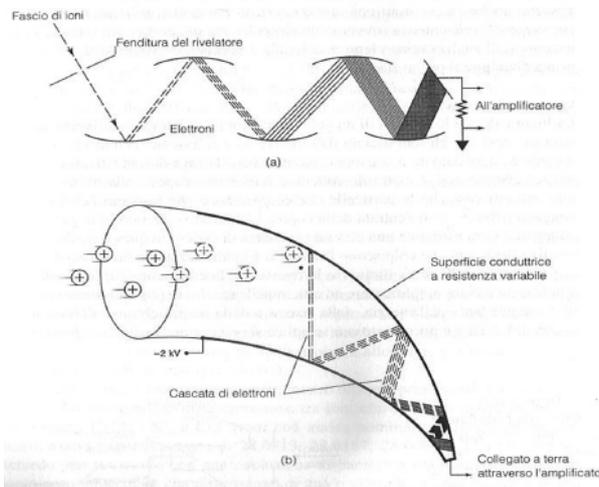


Figura 1.55 : elettromoltiplicatore

- Piastre a microcanali EOID (*Figura 1.56*): rivelatore elettroottico composto da una serie di tubi sottili (diametro $6\ \mu\text{m}$) in vetro al Pb. Sui due lati della serie, sono presenti degli elettrodi metallici con potenziale di $1500\ \text{V}$. Ogni tubo funziona da moltiplicatore di elettroni. Dietro la piastra è posizionato uno schermo fluorescente, che raccoglie gli elettroni generati.

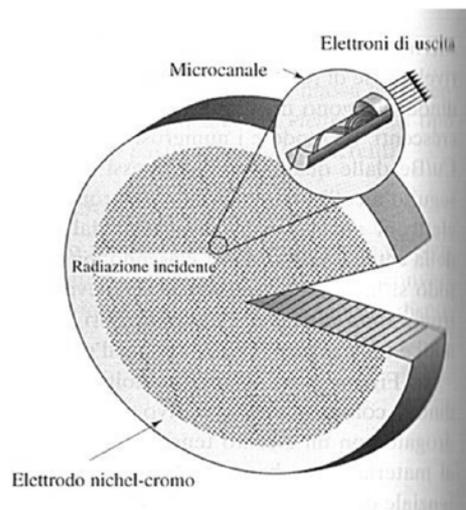


Figura 1.56 : piastre a microcanali

Nella gascromatografia, si possono eseguire sia analisi qualitative, sia quantitative.

L'analisi qualitativa si basa principalmente sugli indici di ritenzione, che permettono di identificare

composti incogniti indipendentemente dalla corsa cromatografica. Si possono usare ad esempio gli indici di Kovats, ovvero sfruttando delle n-paraffine come standard di ritenzione: il tempo di ritenzione corretto dipende esponenzialmente dal numero di atomi di C della paraffina.

Per analisi quantitative, si integrano le aree sottostanti ai picchi. Si può prendere come la totalità (100%) la somma di tutte le aree dei picchi e riportare la percentuale di area di ogni picco sul totale.

5.2.3 Tensione superficiale e bagnabilità

La tensione superficiale di un fluido è la tensione meccanica di coesione delle particelle superficiali. Più precisamente, è la densità superficiale di energia di legame sull'interfaccia tra un corpo continuo e un materiale differente. La tensione superficiale è strettamente legata alle forze che si instaurano tra le particelle del fluido e di conseguenza alle loro distanze r .

Le molecole che si trovano sulla superficie di un fluido presentano delle sollecitazioni che non sono ugualmente distribuite in tutte le direzioni, a differenza delle molecole che si trovano all'interno del volume del liquido (*Figura 1.57*). Quindi, calcolando la sommatoria di tutte le forze che agiscono sulle molecole superficiali (considerando che sono presenti forze attrattive anche con il gas sovrastante, che però sono praticamente nulle), la risultante è direzionata verso l'interno del fluido.

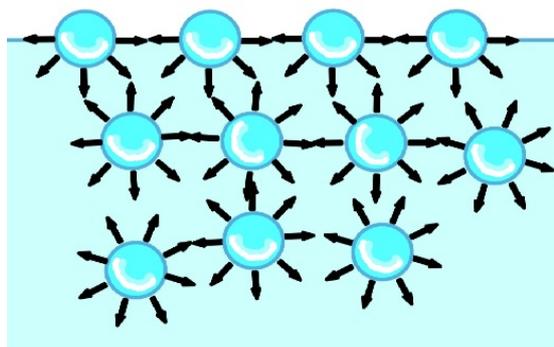


Figura 1.57 : rappresentazione delle forze che si instaurano tra le molecole di un fluido

Questo porta ad una contrazione della superficie di un liquido, che si può notare molto facilmente osservando la forma delle gocce che si formano (la forma è sferica siccome è la forma geometrica con il minor rapporto superficie/volume).

La coesione tra le molecole porta anche ad una tensione tangenziale alla superficie, rendendo paragonabile il suo comportamento a quello di una membrana elastica.

Per il calcolo della tensione superficiale, si può immaginare di dover portare una molecola d'acqua

dall'interno del fluido verso la sua superficie. È quindi necessario applicare un lavoro contro la forza che attrarre le molecole verso l'interno del fluido. Inoltre, portare altre molecole dall'interno del fluido verso la sua superficie porta ad un infinitesimo aumento della superficie libera stessa (dS). Quindi si può definire il lavoro infinitesimo che bisogna compiere per portare a questo aumento di superficie libera come:

$$dL = \tau dS$$

dove definisco τ come una forza per unità di lunghezza (N/m) chiamata tensione superficiale.

Dal punto di vista termodinamico, le molecole disposte in superficie avranno un'energia potenziale maggiore rispetto alle molecole disposte all'interno; quindi, come descritto in precedenza, per aumentare la superficie libera del fluido bisognerà spendere una quantità di energia proporzionale all'aumento di superficie.

Il valore di τ dipende anche da altri fattori, come la temperatura, il tipo di fluido (con la sua relativa densità) ed il gas con cui il fluido è a contatto. Nonostante le misurazioni della tensione superficiale vengano principalmente effettuate per i liquidi, questa proprietà si può anche valutare per i solidi ed i gas.

Se si dovesse iniziare a considerare anche il contributo di attrazione delle molecole del corpo a contatto con la superficie del fluido, ad esempio un solido, non sarebbe più completo valutare le sole forze di coesione. Affinché un liquido riesca a spandersi sulla superficie di un solido, è necessario che la sua tensione superficiale sia minore rispetto a quella del solido stesso [16]. La bagnatura di un solido è quindi favorita da alte energie superficiali libere del solido e basse del liquido. I solidi si possono classificare in base alla loro energia libera superficiale come:

- Materiali ad alte energie libere superficiali → da 500 a 500 mN/m, appartengono a questa categoria i metalli, gli ossidi metallici ed il vetro;
- Materiali a basse energie libere superficiali → da 30 a 100 mN/m, appartengono a questa categoria la maggior parte dei polimeri, le cere ed i materiali plastici;
- Materiali a bassissime energie libere superficiali → da 5 a 30 mN/m, appartengono a questa categoria i polimeri ed i materiali fluorurati.

In generale, la presenza maggioritaria di un particolare gruppo chimico nella struttura di un materiale solido, ne varia l'energia libera superficiale (e di conseguenza la tensione superficiale). Per i polimeri, ad esempio, è stato studiato che:

$$\text{CH}_2 (\sim 36 \text{ mN/m}) > \text{CH}_3 (\sim 30 \text{ mN/m}) > \text{CF}_2 (\sim 23 \text{ mN/m}) > \text{CF}_3 (\sim 15 \text{ mN/m})$$

Si considerano quindi un fluido ed un solido che entrano in contatto superficiale.

Quando un fluido ed un solido vengono a contatto, si instaura una tensione interfacciale a causa dell'interazione tra le due fasi. Questa tensione interfacciale si può definire come l'energia superficiale per unità di area dovuta all'interfaccia. Viene quindi a formarsi un angolo θ tra il profilo di una porzione di liquido con la superficie del solido (*Figura 1.58*), chiamato angolo di contatto, ed il suo valore dipenderà da diversi fattori, quali:

- Forze di adesione (F_a)
- Forze di coesione (F_c)
- Tempo di attesa prima della misura dell'angolo

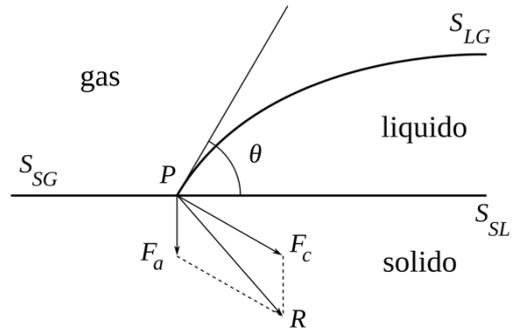


Figura 1.58 : angolo di contatto con relative forze

Il liquido si disporrà in modo da minimizzare l'energia libera totale delle superfici. Le condizioni limiti dell'angolo di contatto sono:

- $\theta = 0 \rightarrow$ bagnabilità completa, si forma uno strato di fluido lungo la superficie del solido di dimensioni molecolari;
- $\theta = \pi \rightarrow$ bagnabilità nulla, il fluido forma una goccia completamente sferica.

Quindi, in base all'angolo di contatto che si misura, si avranno diversi casi possibili:

- se θ risulta $<$ di 90° , il fluido bagna la superficie del solido, le F_a prevalgono sulle F_c ;
- se θ risulta $>$ di 90° , il fluido non bagna la superficie del solido, le F_c prevalgono sulle F_a .

La bagnabilità è favorita da basse energie interfacciali, energie superficiali elevate e tensioni superficiali non troppo elevate. Inoltre, dal punto di vista fisico, è influenzata anche dalla morfologia della superficie del solido e dalla presenza di impurità sulla sua superficie.

In generale, esistono tre tipi di bagnabilità, ovvero per adesione, immersione e spandimento [16]:

- il lavoro di adesione (su unità di superficie) W_a caratterizza la variazione energetica per unità di superficie quando il liquido ed il solido vengono a contatto;
- il lavoro di immersione W_i caratterizza la situazione nel quale un solido viene completamente immerso in un liquido;

- il lavoro di spandimento W_s caratterizza lo spandimento di un liquido su una superficie, con conseguente variazione di energia.

In tutti i casi, i fenomeni di bagnatura sono associati alla tensione superficiale liquido-vapore e all'angolo di contatto.

5.2.4 Analisi DSC

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) è una delle tecniche analitiche maggiormente impiegate per la caratterizzazione di polimeri grazie alla ricchezza di informazioni che può fornire e alla facilità con cui può essere svolta la misura sul campione di interesse. Un calorimetro DSC misura i flussi di calore associati alle transizioni termiche che si verificano in un campione quando questo è riscaldato/raffreddato (condizioni dinamiche) o mantenuto a temperatura costante (condizioni isoterme) in maniera controllata. Ciò permette all'utilizzatore di determinare a quale temperatura, o intervallo di temperature, avvengono eventuali transizioni (processi di fusione, di cristallizzazione, etc.) nel campione e di misurare in maniera quantitativa le energie a esse associate [15]. Per poter misurare un flusso di calore, visto che non si tratta di una grandezza assoluta, si necessita di un riferimento che è sollecitato termicamente in modo analogo al campione in esame, permettendo di ottenere un segnale differenziale. Nel caso specifico dei polimeri e dei materiali polimerici in genere, la calorimetria DSC in condizioni dinamiche permette principalmente di determinare:

- temperatura di transizione vetrosa (T_g);
- temperatura di fusione (T_m);
- temperatura di cristallizzazione (T_c);
- entalpia di fusione (ΔH_m) e di cristallizzazione (ΔH_c);
- grado di cristallinità (X_c).

È importante sottolineare che in condizioni dinamiche i dati ottenuti (temperature, entalpie e grandezze correlate) sono influenzati dalla cinetica dei processi investigati, ne consegue che quanto più la velocità di scansione è elevata tanto più ci si discosta dalle condizioni di equilibrio termodinamico. Mediante analisi DSC in condizioni isoterme vengono invece eseguiti test di stabilità termica o termo-ossidativa e possono essere studiate cinetiche di cristallizzazione e cinetiche di transizione di fase, in genere di polimerizzazione, reticolazione, in tutti i casi cinetiche di fenomeni che non comportino una variazione di massa del campione in esame [15]. La calorimetria DSC, oltre al vantaggio di utilizzare piccole quantità di campione (pochi mg), è una tecnica non distruttiva per cui, a patto di non superare la soglia di degradazione termica del materiale in esame, può essere

sfruttata per determinare la reversibilità di un dato fenomeno a seguito di cicli termici successivi o per studiare fenomeni di invecchiamento (aging) naturale o accelerato mediante opportuni trattamenti termici.

In commercio sono disponibili due tipi di strumenti DSC:

- DSC a compensazione di potenza
- DSC a flusso di calore

Forniscono le stesse informazioni: Velocità di flusso di calore (dQ/dt) in funzione della temperatura. La parte centrale della DSC a compensazione è composta da due elementi riscaldanti separati: uno per il campione in esame e uno per il riferimento, costituito da un crogiolo vuoto (generalmente in alluminio). Entrambi gli elementi sono riscaldati (o raffreddati) e si stabilisce tra loro una potenza di compensazione per mantenere la velocità di riscaldamento (o raffreddamento) programmata in precedenza. Tale energia non è altro che la misura delle variazioni di entalpia o di capacità termica del campione rispetto al riferimento. Rispetto al modello a compensazione di potenza, nel calorimetro DSC a flusso di calore vi è una sola fornace al cui interno è posto un piatto in lega di rame e nichel che fornisce (o sottrae) calore al campione e al riferimento. Uno o più sensori di temperatura rilevano la temperatura dei singoli crogioli, misurando quindi la differenza di temperatura tra il campione e il riferimento, poi convertita in energia equivalente [15]. Il DSC a flusso di calore è quello usato per le misure di questa tesi ed è riportato in *figura 1.59*:

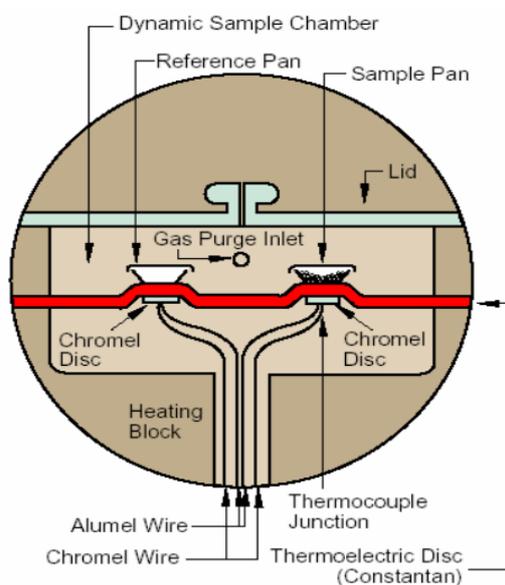


Figura 1.59 : schema DSC a flusso di calore

In questo caso è stata misurata la temperatura di transizione vetrosa (T_g) che viene ottenuta dal punto di flesso della curva, un esempio è riportato in *figura 1.60*:

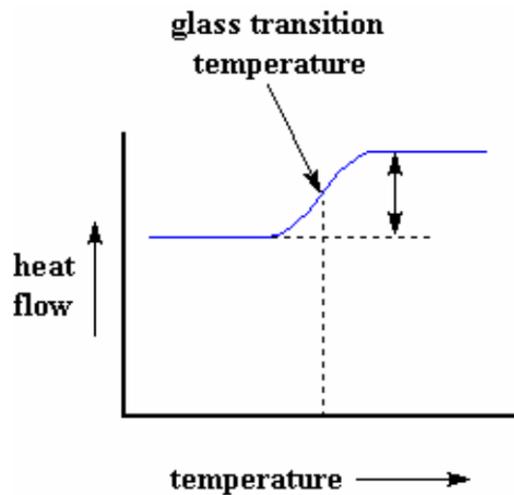


Figura 1.60 : termogramma per determinare Tg

Il flusso di calore, nella figura mostrata, è endotermico; nel caso in cui si abbia l'andamento opposto il flusso di calore è esotermico. Una variazione del grafico di questo tipo è dovuta alla variazione del Calore specifico (Cp) del polimero: quantità di calore necessaria per aumentare di un grado centigrado un grammo di materiale. Questa variazione avviene in occasione della temperatura di transizione vetrosa (Tg): transizione termica che coinvolge solo un cambiamento di calore specifico ed è una transizione di secondo ordine.

5.2.5 Microscopia SEM EDX

La microscopia SEM (Scanning Electron Microscope) indica una metodica analitica strumentale che sfrutta l'emissione di raggi X generati da un fascio elettronico accelerato incidente sul campione [17,18]. La strumentazione è più comunemente definita come microscopio SEM-EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, *Figura 1.61*). Questa microscopia può essere classificata come una tecnica di analisi strutturale appartenente alla categoria delle tecniche di scattering.

La tecnica SEM-EDX si basa sulla legge di Moseley:

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12,26}{E_{keV}}$$

In cui sono presenti sia la lunghezza d'onda (λ), sia l'energia dei raggi X utilizzati. Entrambe le grandezze vengono utilizzate nelle analisi di questo tipo.



Figura 1.61 : microscopio SEM EDX

I raggi X generati dalla sorgente impattano il campione, generando una nuova serie di raggi X che dipendono dagli elementi presenti che a loro volta vengono raccolti dal rivelatore, che è posto in modo tale da raccogliere l'intensità maggiore di radiazione. Il rivelatore di raggi X può essere di due tipologie per questa analisi:

- a dispersione di lunghezza d'onda (WDS)
- a dispersione di energia (EDS) → è la tecnica di rivelazione più utilizzata per la microscopia SEM. Sfrutta l'interazione energetica tra i raggi X ed un materiale opportunamente scelto. Il rivelatore EDS è costituito da un monocristallo di silicio drogato di litio, rivestito alle estremità con uno strato in oro. Viene mantenuto in alto vuoto e ad una temperatura molto bassa. Si genera un segnale elettrico grazie all'interazione tra i fotoni X ed il cristallo.

Questo tipo di analisi è non distruttiva, veloce e permette di analizzare materiali di natura solida che presentino alcune caratteristiche fondamentali:

- stabilità nelle condizioni operative di bassa pressione e bombardamento elettronico;
- possibilità di condurre corrente elettrica (oppure possibilità di essere metallizzato);

La tecnica di analisi microscopica SEM permette di ottenere risultati principalmente qualitativi, ed in modo meno preciso anche semi-quantitativi e quantitativi. La metodologia SEM eccelle nell'analisi visiva ed elementare del campione, perché permette di identificare gli elementi anche se sono presenti in tracce (ed inoltre, può fornire immagini raffiguranti la distribuzione degli elementi).

I raggi X vengono generati dagli elementi costituenti il campione a causa di transizioni elettroniche tra gli orbitali più interni degli atomi. Questo accade siccome quando un elettrone primario interagisce

anaelasticamente con il campione, provoca l'espulsione di un elettrone da un orbitale interno all'atomo, e di conseguenza la lacuna elettronica viene colmata dagli elettroni posizionati negli orbitali più interni vicini alla vacanza (*Figura 1.62*).

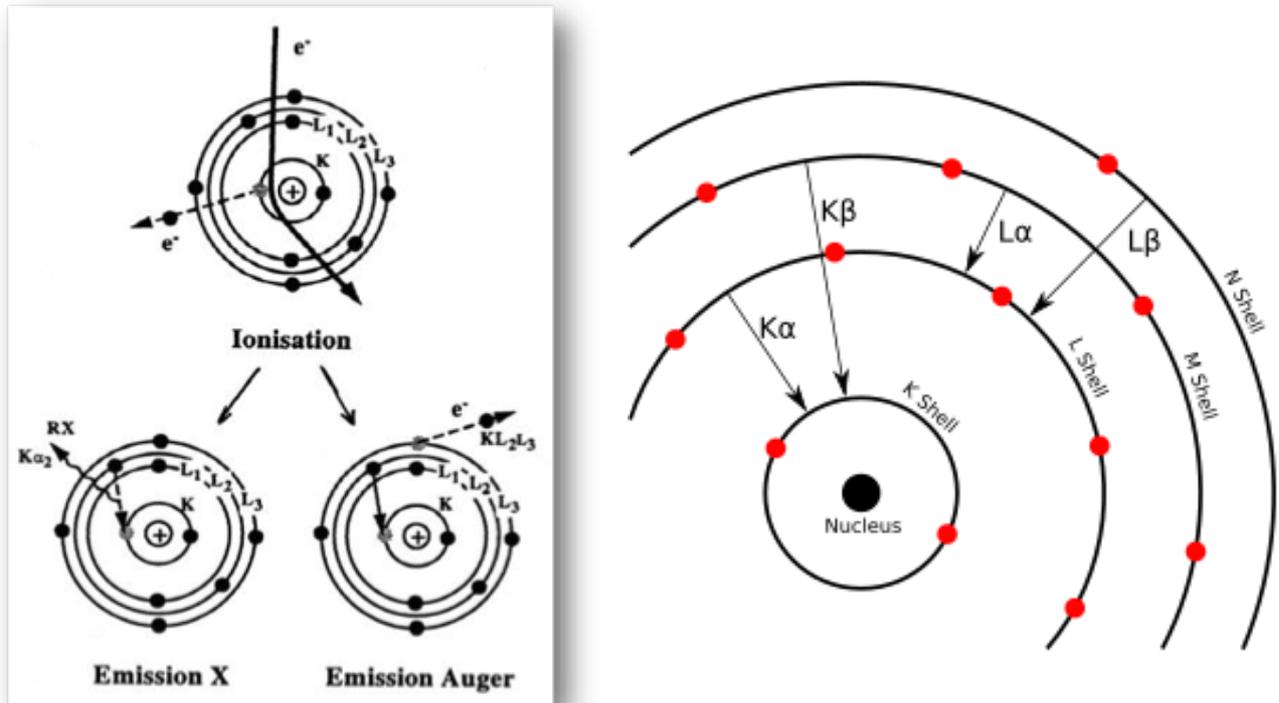


Figura 1.62 : rappresentazione del meccanismo di espulsione dell'elettrone e riarrangiamento

Colmando le lacune, gli elettroni riemettono un fotone (radiazione X) che dipenderà dal tipo di elemento e dal salto che l'elettrone ha effettuato. Inoltre, l'elettrone rimosso viene completamente eliminato mediante un processo chiamato emissione Auger. I due processi di emissione avvengono contemporaneamente, ma le loro intensità relative cambiano in base al numero atomico dell'elemento:

- per bassi numeri atomici Z, prevale l'emissione Auger
- per alti numeri atomici Z, prevale l'emissione di raggi X

Lo spettro generato può presentare diversi picchi caratteristici di ogni elemento ed altri picchi artefatti che possono coprire il segnale dei picchi identificativi. I picchi caratteristici che si possono riconoscere vengono identificati in base ad alcune caratteristiche:

- una lettera che identifica l'orbitale in cui si è formata la lacuna elettronica (a partire dal nucleo, K = 1° orbitale, L = 2° orbitale, M = 3° orbitale, N = 4° orbitale);
- una lettera dell'alfabeto greco che identifica il numero di orbitali di distanza dalla quale è decaduto l'elettrone per colmare la vacanza (a partire dal più vicino, α = 1 orbitale di distanza, β = 2 orbitali di distanza, γ = 3 orbitali di distanza);

- un pedice numerico che identifica lo stato energetico e di spin dell'orbitale dalla quale è decaduto l'elettrone per colmare la vacanza (figura 1.63).

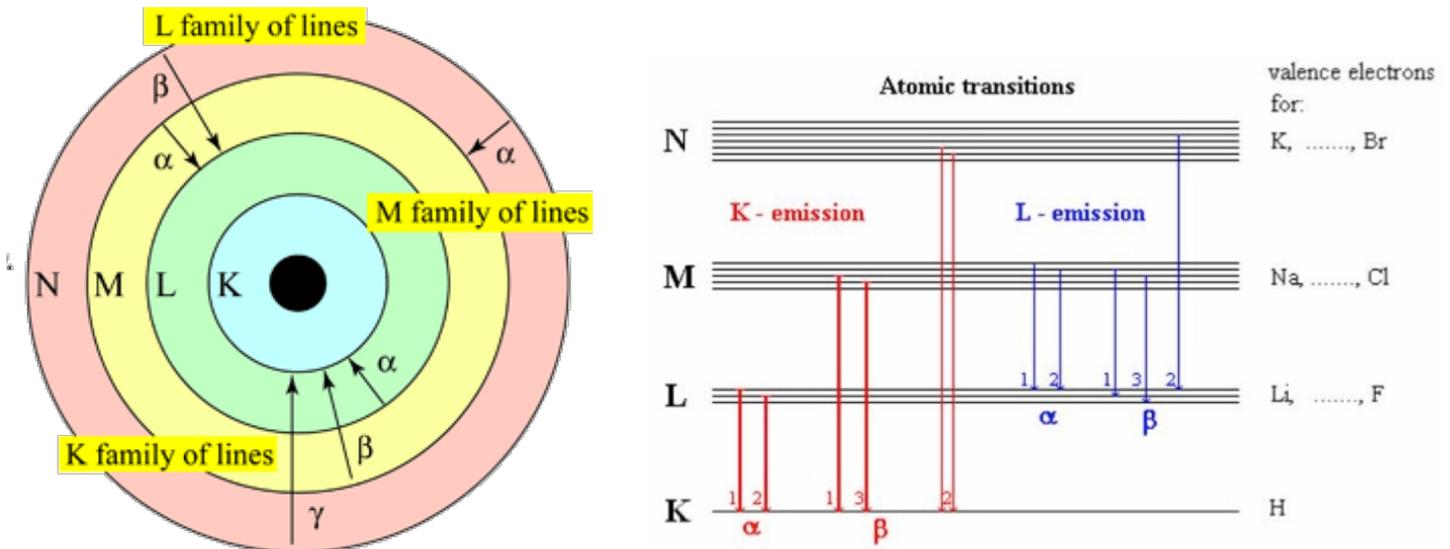


Figura 1.63 : rappresentazione dei salti elettronici negli orbitali interni e della loro identificazione

Le righe α , β e γ di un elemento hanno rapporti di intensità fissi, che permettono di identificare in modo univoco l'elemento. Non sempre tutti i salti elettronici sono visibili:

- per bassi Z, gli elementi possiedono solo i picchi K ed L
- per alti Z, l'energia non è sufficiente per eccitare le bande K

La famiglia delle bande K ha 2 picchi identificabili, ovvero $K\alpha$ e $K\beta$ in rapporto di intensità 5:1, mentre la famiglia delle bande L presenta principalmente 2 picchi, $L\alpha$ e $L\beta_1$ in rapporto di intensità di circa 1:1. Esistono anche le bande $L\beta_2$, $L\beta_3$ e $L\beta_4$ che hanno un'intensità molto minore rispetto alle prime due trattate.

Oltre ad i picchi identificativi degli elementi, esistono anche una serie di artefatti generati durante l'acquisizione dei raggi X:

- picco di fuga;
- picco somma;
- distorsione di fondo;
- radiazione di fondo (continua o Bremsstrahlung, figura 1.64).

I picchi di fuga si possono generare quando sulla superficie del rivelatore si ha l'emissione di un elettrone in un guscio più interno, con conseguenza formazione dello spettro di radiazione X specifico dell'elemento costituente il rivelatore stesso. Questo evento non può avvenire per energie inferiori a quelle di eccitazione del materiale costituente il rivelatore.

I picchi somma si generano quando la radiazione X raggiunge il rivelatore prima che questo abbia terminato di processare il precedente segnale, portando ad una somma delle loro intensità nello spettro finale. Questo artefatto si riscontra anche quando due segnali giungono simultaneamente al rivelatore. La distorsione del picco è quel fenomeno per cui la forma del picco si allontana dalla distribuzione gaussiana teorica. Questo fenomeno si riscontra principalmente verso basse energie. Infine, la radiazione di fondo o Bremsstrahlung è una radiazione continua che viene generata a causa del rallentamento degli elettroni che arrivano dalla sorgente causata dalla nube elettronica del campione. Il rumore di fondo che si genera interessa principalmente l'analisi di materiali poco densi.

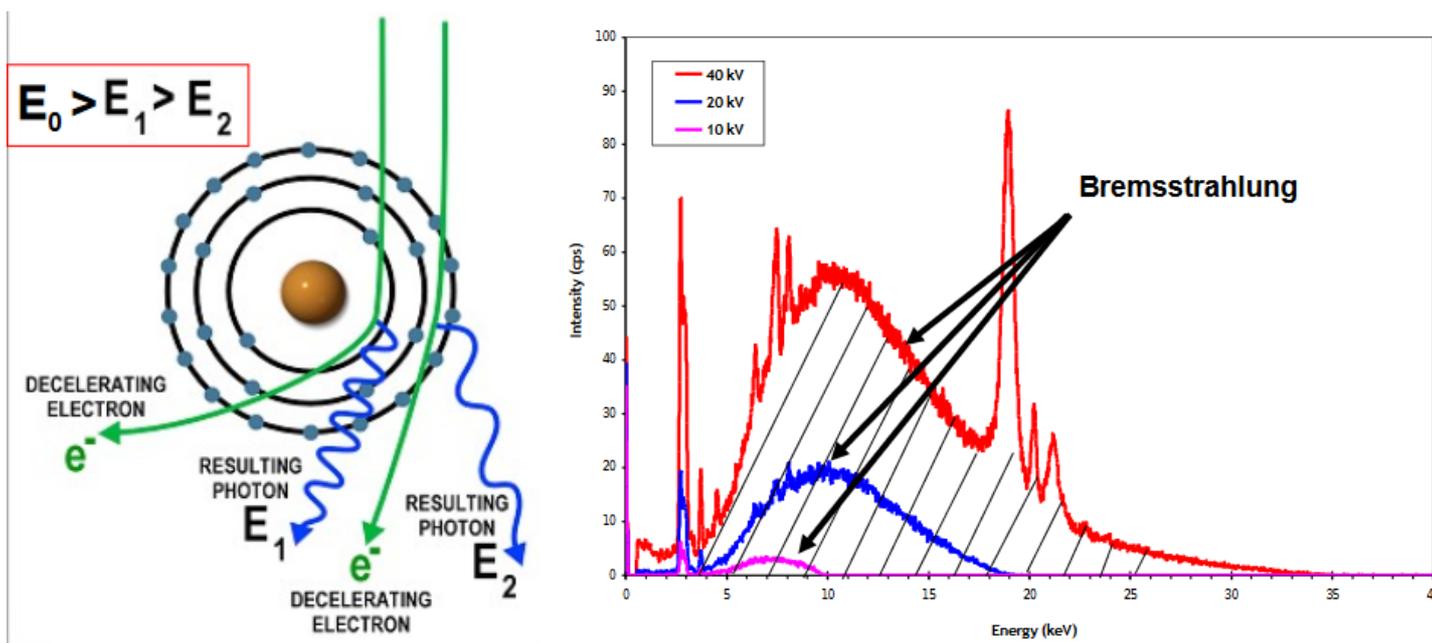


Figura 1.64 : fenomeno del Bremsstrahlung e esempio di uno spettro a diverse condizioni energetiche

Siccome le transizioni elettroniche interessano solo gli shell più interni degli atomi costituenti il campione, la risposta della tecnica non dipende in alcun modo dallo stato chimico degli elementi, quindi la tecnica SEM è quasi unicamente elementare.

Nonostante l'analisi SEM sia principalmente utilizzata per l'identificazione degli elementi presenti in una porzione di campione, può anche essere sfruttata per svolgere analisi quantitative. Per questo tipo di analisi, l'energia della sonda deve essere almeno 2 volte superiore all'energia di transizione caratteristica dell'elemento da individuare [18], quindi risulta difficile o addirittura impossibile osservare elementi pesanti in piccoli volumi. La quantificazione degli elementi si basa sull'intensità dei picchi che si riscontrano nello spettro, quindi risultano necessari alcuni accorgimenti per poter ottenere dei segnali i più rapportabili possibile:

- campione lucidato e privo di asperità;

- concentrazioni maggiori del 15%;
- assenza di serie interferenze spettrali per $Z > 10$.

Inoltre, deve essere eliminato il background attraverso modelli matematici.

Solitamente, l'analisi quantitativa viene eseguita contro uno STD di riferimento il più possibile simile al campione, cosicché l'accuratezza della misura dipenda solamente dalla catena di misura e dall'affidabilità delle concentrazioni note dello STD.

Effetti come l'assorbimento da parte della matrice o le dimensioni delle particelle all'interno della matrice stessa rendono difficile l'analisi di campioni con inclusioni [18].

Il campione può essere analizzato in modo differente nella tecnica SEM, modificando il tipo di scansione che si effettua:

- Analisi puntuali (o analisi spot) → fascio fermo, viene generato uno spettro che identifica gli elementi presenti nel punto di area molto bassa analizzato;
- Analisi di area → scansione di un'area, lo spettro generato raccoglie le informazioni elementari di tutti i punti presenti nell'immagine visualizzata;
- Analisi di linea → scansione lungo una linea;
- Mappatura → scansione di un'area in cui vengono generate immagini di distribuzione degli elementi scelti (*Figura 1.65*).

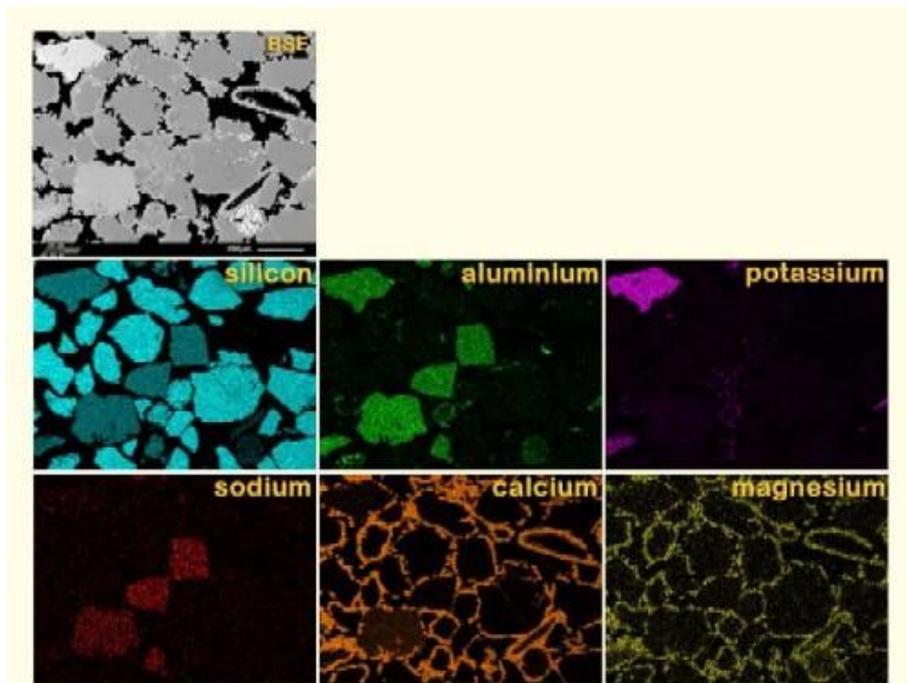


Figura 1.65 : mappatura di una sezione di roccia sedimentaria in cui vengono studiati Si, Al, K, Na, Ca e Mg

6 - BIBLIOGRAFIA

- 1) Dispense fornite dall'azienda: *introduzione al food metal packaging*
- 2) European Association for the promotion of UV and EB curing
- 3) Dispense fornite dall'azienda : *requisiti dei coatings per imballaggi alimentari*
- 4) *Perstorp products for cationic radiation curing* (TI 0128)
- 5) Dispense fornite dall'azienda : *composizione e tipi di formulati fotoreticolabili*
- 6) *Photoinitiators for cationic UV curing processes, Deuteron additives to your success*
- 7) Presentazione power point della Lambson sulla polimerizzazione cationica
- 8) *Advances in cationic photopolymerization*, M. Sangermano, Politecnico di Torino, Dipartimento di Scienza Applicata e tecnologia, 10129 Torino, Italy, **2012**
- 9) *New Horizons in Cationic Photopolymerization*, M. Sangermano *ID, I. Roppolo ID, A. Chiappone, Politecnico di Torino, Dipartimento di Scienza Applicata e tecnologia, 10129 Torino, Italy, **2018**
- 10) *Photo-curing kinetics for the UV-initiated cationic polymerization of a cycloaliphatic diepoxide system photosensitized by thioxanthone*, Jung-Dae Cho a., Jin-Who Hong b,*
- 11) P. Glöckner, T. Jung, S. Struck, K. Studer, *Radiation Curing for Coatings and Printing Inks*, Hannover: Vincentz Network, **2009**
- 12) *UV & EB curing technology & equipment Vol I* - Ed. **1998** - Published by Wiley / SITA
- 13) G. Tangdionga, Don Money Dominic, Dominik Stephan, *UV LED curing systems: Measuring accurately and eliminatinf safety hazards*, Dymax Asia Pacific Pte. Ltd., **2020**
- 14) Dispense fornite dall'azienda: *tecnologie di reticolazione Radcure*

- 15) *La calorimetria differenziale a scansione e l'analisi termogravimetrica nella caratterizzazione termica dei materiali polimerici*, P. Stagnaro, G. Luciano, R. Utzeri, Istituto per lo Studio delle Macromolecole del CNR, Genova
- 16) Slide universitarie, *Chimica delle Superfici ed Interfasi*, Dott. G. Fiordavanti, Università degli Studi dell'Aquila
- 17) Slide universitarie, *Chimica Analitica Superiore*, Prof. M. Aceto, Corso Magistrale di Scienze Chimiche, Università degli Studi del Piemonte Orientale
- 18) Slide universitarie, *Microanalisi EDX*, Ing. D. De Felicis, Prof. E. Bemporad, Corso di alta formazione in microscopia, Università degli Studi Roma Tre, **2019**
- 19) CE.RI.TEC. MSC 80 rev 10
- 20) CE.RI.TEC. MSC 29 rev 8
- 21) CE.RI.TEC. IP 73 ver 2
- 22) CE.RI.TEC. MSC 7 rev 0
- 23) CE.RI.TEC. MSC 47 rev 5
- 24) CE.RI.TEC. MSC 4 rev 4
- 25) CE.RI.TEC. MSC 83 rev 0

7 - RINGRAZIAMENTI

Il primo grande ringraziamento è rivolto all'università, che mi ha permesso di studiare ciò che più mi piace in questi 5 anni. Inoltre, un ringraziamento particolare è rivolto al professor Tei, che mi ha accompagnato sia nella mia tesi triennale, sia nella magistrale come relatore. Lo ringrazio soprattutto per la grande disponibilità e professionalità.

Vorrei anche ringraziare tutti i membri della mia famiglia, che ha reso possibile tutto questo grazie al loro supporto e pazienza che hanno mostrato negli anni.

Rivolgo anche un enorme ringraziamento all'azienda in cui ho svolto il tirocinio per poter scrivere questa tesi, ovvero la CERITEC SRL, che mi ha permesso non solo di portare avanti il mio lavoro di tesi, ma anche di crescere dal punto di vista lavorativo, professionale e organizzativo.

Un ringraziamento particolare al personale CERITEC e soprattutto al mio tutor aziendale Alessandro Nicorelli, che nei 6 mesi di tirocinio si è dimostrato una grande persona di cuore, disponibile e pronto ad aiutare, quindi lo ringrazio particolarmente perché ha reso questi mesi di esperienza davvero indimenticabili.

Infine, ringrazio i miei amici che conosco da una vita e che sono sempre stati vicino a me durante tutti e 5 gli anni di università, supportandomi e standomi vicino.