

Amelia Carolina Sparavigna

Politecnico di Torino

Modificare le proprietà superficiali

Applicazioni ai film polimerici per il packaging



Torino, Novembre 2020, DOI 10.5281/zenodo.4271802

Introduzione

La produzione di film polimerici necessari agli imballaggi è un processo molto complesso. Richiede la materia prima, la sua preparazione nel formato voluto, il trattamento delle superfici ed altre specifiche dipendenti dal materiale o oggetto che l'imballaggio deve contenere. Tutto questo appartiene all'industria del converting¹ per il packaging². Una parte importante, e che sarà argomento più specifico delle discussioni che ora si propongono, riguarda la modifica delle proprietà superficiali relative a stampabilità ed adesività degli imballaggi polimerici. Ma altri problemi verranno anche trattati brevemente come gli additivi aggiunti per l'antistatica ad esempio, ed altri risultati ancora.

- 1 - I FILM ESTRUSI - L'estrusione in bolla: un esempio - Perché il corona? - Risultati tipici del pretrattamento - Ottimizzare l'uso dei trattatori - Migliorare le performance

- 2 - ESTRUSIONE ED ACCOPPIAMENTO - Modificare le interfacce - Ozono e fiamma - Il trattamento superficiale combinato - Esperimenti di coating con estrusione

- 3 - TRATTAMENTO APT DEI POLIMERI - Migliorare l'adesione della stampa

- 4 - LA STAMPA - Stampa su film plastici - Processi di trattamento superficiale - Come procedere col dimensionamento del trattamento - Il livello dell'energia superficiale

- 5 - I FILM BARRIERA TRASPARENTI - Il PECVD, ossia la plasma enhanced chemical vapor deposition - Il rivestimento barriera trasparente - Il tunnel del plasma - Migliorare le superfici - Tabelle

- 6 - IL FOTOINNESTO - Plasma atmosferico e fotoinnesto

- 7 - POLIMERI ANTISTATICI PER IL PACKAGING - I polimeri più comuni e la scarica elettrostatica - Aumentare la dissipazione - I filler - I nanotubi di carbonio

1 Convertig significa trasformazione. Le aziende di convertig sono quindi quelle aziende specializzate nella modifica o combinazione di materie prime come polimeri ed adesivi, rivestimenti e metalli, ed altri materiali ancora, per creare nuovi prodotti. Materiali come carta, film, pellicole e stoffa spesso vengono prodotti in lunghi film continui che vengono arrotolati per la manipolazione ed il trasporto. Questi rotoli di materiale variano notevolmente in termini di dimensioni e peso. L'industria del convertig prende questi rotoli continui di materiali sottili e piatti, in molti casi li accoppia, e li converte in una forma intermedia o nel prodotto finale .

2 Il packaging è la confezione di un prodotto e, più propriamente, l'insieme delle attività messe in atto per la sua realizzazione.

- 1 -

I FILM ESTRUSI

Inserire nella linea di produzione dei film polimerici per l'imballaggio quei sistemi necessari a modificarne le proprietà superficiali è un problema di non facile soluzione. Vi sono infatti molti fattori da considerare per scegliere la soluzione complessivamente migliore: il budget per prima cosa, lo spazio disponibile, e i criteri specifici richiesti dal processo di trattamento superficiale. Chi progetta e costruisce il sistema di estrusione del film spesso decide per una configurazione del trattamento di superficie molto specifica. Sono quindi molte e molto diverse le soluzioni realizzate sulle linee di produzione. È chiaro però che non tutte le soluzioni sono ottimali per il successo del trattamento superficiale.

In questa monografia parliamo proprio del trattamento superficiali come discusso in una serie di articoli che si trovano tra i riferimenti bibliografici (autori R. Wolf e A.C. Sparavigna, del 2005-2010).

1.1 L'estrusione in bolla: un esempio

Il processo di soffiatura o estrusione in bolla comprende l'estrusione della plastica attraverso una filiera circolare dotata di ugelli soffianti aria. Il film estruso e soffiato crea un film tubolare, che viene detto bolla. Ci sono diversi vantaggi nel produrre il film con questo processo: tra questi vi è la possibilità di regolare la larghezza e lo spessore del film controllando il volume di aria nel tubolare, l'uscita dall'estrusione e la velocità di traino e raccolta. C'è inoltre la possibilità di indurre una orientazione biassiale nel film che conferisce uniformità e resistenza meccanica al film stesso. L'estrusione in bolla è anche utilizzata nella coestrusione di film multistrato, nella produzione di film accoppiati³ e di film barriera⁴ per il packaging alimentare. La plastica fusa è estrusa dalla filiera anulare, di

3 L'accoppiamento di film polimerici, detto anche laminazione, è un processo di produzione di film per il packaging molto importante. Consiste nell'unione di due o più materiali, in modo tale da combinarne le proprietà per avere un materiale per imballaggio con delle specifiche caratteristiche. Il film risultante risulta possedere le caratteristiche di due o più film singoli. In questo modo si può sfruttare i vantaggi delle singole componenti in unico prodotto. Ad esempio, nel caso di un imballaggio per un prodotto alimentare, si ha bisogno di caratteristiche diverse. Si usa così un accoppiato dove la parte interna, avrà funzioni tipiche per il contatto (protezione e conservazione degli alimenti), la parte esterna sarà resistente e dedicata alla comunicazione al consumatore. Per quanto riguarda la realizzazione, accoppiare due film polimerici ad esempio, richiede di farli aderire su uno dei due lati in modo che l'unico foglio formato dall'unione avrà le caratteristiche che ciascuno presenta sulle due superfici libere risultanti.

4 I film barriera sono quei materiali per il packaging utilizzati per il confezionamento di prodotti alimentari e prodotti farmaceutici. Questi film presentano particolari caratteristiche di barriera ai gas e al vapore acqueo, oltre ad avere una risposta ottimale alla saldatura, al fine di mantenere in ciascuna fase del confezionamento del prodotto la corretta miscela di gas all'interno della confezione. In questo modo la vita sullo scaffale (shelf-life) del prodotto alimentare risulta prolungata. Esiste quindi un indubbio vantaggio per via del controllo della qualità del prodotto, della sua gestione e relativa logistica. I film

solito in modo verticale, formando un tubo a pareti sottili. L'aria è introdotta attraverso degli ugelli nella filiera per gonfiare la bolla. Montata sopra la filiera vi è una flangia per l'aria compressa che soffia sul film caldo per raffreddarlo. Il film tubolare sale verso l'alto, raffreddato in modo continuo dall'aria finché non passa attraverso un sistema di rulli che schiaccia il tubo per creare il layflat del film (vedi Figure 1.1 e 1.2)⁵

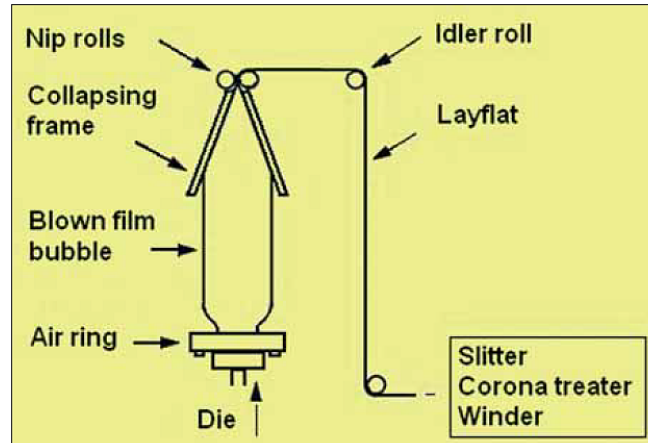


Fig. 1.1 - Un metodo comune per la manifattura dei film polimerici è la soffiatura o estrusione in bolla. La plastica, estrusa da una filiera circolare dotata di ugelli soffianti aria, forma una bolla successivamente tirata e raccolta per formare il layflat.

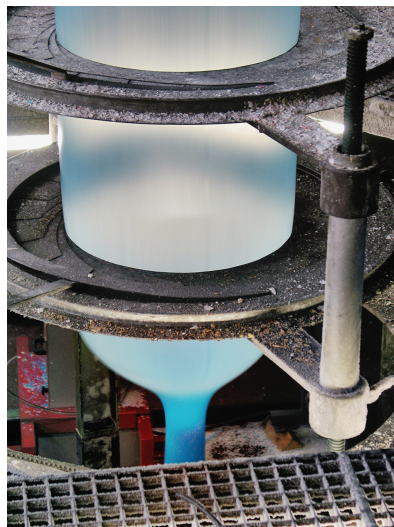


Fig. 1.2 - Blow extrusion of plastic film (Courtesy: Maarten Gielen, Wikipedia).

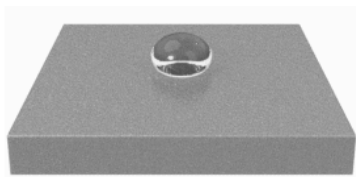
barriera sono ideali per il packaging di prodotti in atmosfera protetta.

- 5 Nella figura è indicato il "die". What is an Extrusion Die? Extrusion dies are essentially thick, circular steel disks containing one or more openings to create the desired profile.

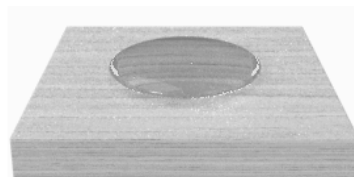
Il layflat è il film tubolare collassato tratto dalla torre di estrusione dalla rulleria di traino. Il film può essere raccolto così com'è oppure i due strati del layflat essere tagliati e raccolti separati in fogli o arrotolati. I materiali della famiglia del polietilene (HDPE⁶, LDPE⁷ e LLDPE⁸) sono tra le resine più usate nella soffiatura. Insieme a queste resine, si possono usare molti altri materiali in miscela oppure come strati singoli nei multistrati. Tra questi materiali vi sono il polipropilene⁹, la poliammide¹⁰ e l'EVOH¹¹. Se i materiali del multistrato non riescono a legarsi insieme, il film risultante delamina¹². Per evitare la delaminazione si usano strati sottili di resine che vengono a costituire nei film accoppiati lo strato adesivo.

I film ottenuti dalle poliolefine (come il PP ed il PE) sono relativamente inerti, con energie superficiali¹³ basse che danno una scarsa bagnabilità e adesione al film degli

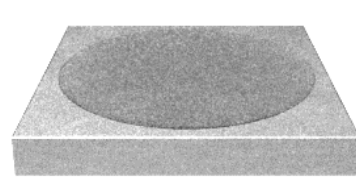
- 6 HDPE è il polietilene PE ad alta densità (dall'inglese high-density polyethylene).
- 7 Il polietilene a bassa densità ha nome abbreviato come LDPE, dall'inglese low-density polyethylene). È stato il primo tipo di polietilene ad essere sintetizzato nel 1933 dalle Imperial Chemical Industries (ICI). Nonostante la concorrenza di polimeri più recenti, il polietilene LDPE continua ad essere un'importante materia plastica.
- 8 Il polietilene lineare a bassa densità ha nome abbreviato LLDPE, dall'inglese linear low-density polyethylene; è un polimero a base di polietilene sostanzialmente lineare, con un numero significativo di brevi ramificazioni (short branching). Si ricava comunemente dalla copolimerizzazione dell'etilene con alcheni a catena più lunga. I polietileni lineari a bassa densità sono strutturalmente diversi dai comuni polietileni a bassa densità (LDPE, low-density polyethylene), a causa dell'assenza di ramificazioni lunghe (long chain branching).
- 9 Il polipropilene (o polipropene, abbreviato in PP) è un polimero termoplastico.
- 10 Le poliammidi (PA) sono macromolecole caratterizzate dal gruppo ammidico CO-NH, da cui dipendono molte proprietà di questo tipo di composti.
- 11 Ethylene vinyl alcohol (EVOH) is a copolymer of ethylene and vinyl alcohol. This plastic resin is commonly used as an oxygen barrier in food packaging. It is better than other plastics at keeping air out and flavors in, is highly transparent, weather resistant, oil and solvent resistant, flexible, moldable, recyclable, and printable. Its drawback is that it is difficult to make and therefore more expensive than other food packaging. Instead of making an entire package out of EVOH, manufacturers keep costs down by coextruding or laminating it as a thin layer between cardboard, foil, or other plastics.
- 12 Gli strati si staccano e formano lamine separate.
- 13 Tutti i materiali sono dotati di proprietà fisico-chimiche (come densità, punto di fusione e solidificazione, conducibilità termica o elettrica, etc.), che li caratterizzano. L'energia superficiale è un'altra proprietà dei materiali. Essa è una misura di quanto le molecole di un materiale siano attratte l'una rispetto all'altra, e rispetto alle molecole di altri materiali. L'energia superficiale è quindi fondamentale per sapere le proprietà di adesione di una superficie. I materiali con energia superficiale maggiore hanno anche un bagnabilità superiore rispetto ai materiali con bassa energia superficiale. La bagnabilità dipende da come le gocce d'acqua si comportano rispetto la superficie su cui vengono deposte. Bassa bagnabilità significa che le gocce d'acqua permangono sulla superficie senza espandersi.



Bassa



Media



Alta

inchiostri di stampa. Per permetterne la stampabilità, il converter deve applicare un trattamento superficiale al film. Generalmente si usa il trattamento corona (la Figura 1.3 mostra un trattatore bare-roll, ossia rullo non rivestito).



Fig. 1.3 - Un trattatore corona bare-roll corona (rullo non rivestito) per il trattamento del film o per il rinfresco della tensione superficiale. Notate la scarica tra gli elettrodi. In fisica la tensione superficiale misura una proprietà della superficie esterna di un materiale. Essa corrisponde microscopicamente alla densità superficiale di energia di legame sull'interfaccia tra un corpo continuo e un materiale di un'altra natura, solido, liquido o gassoso, e si misura in newton al metro (N/m) o dine al centimetro (dyn/cm). L'energia superficiale dipende dalla presenza di gruppi polari sulla superficie. Questi gruppi sono attivati dalla scarica corona.

Il film polimerico viene fatto scorrere tra due elettrodi, quello ad alta tensione e il rullo di scarica, che sviluppano la scarica corona. Tra gli elettrodi si produce un plasma di gas ionizzato in cui sono presenti diverse specie reattive. Il plasma¹⁴ crea così un'ossidazione

¹⁴ Il plasma è considerato come il quarto stato della materia, che si distingue quindi dal solido, dal liquido e dallo stato aeriforme. Il plasma è un gas ionizzato, costituito da un insieme di elettroni e ioni e molecole neutre. Il gas è globalmente neutro. Il termine "ionizzato" indica che, in questo stato della materia, una frazione significativamente grande di elettroni è stata strappata dai rispettivi atomi. Il plasma fu identificato da Sir William Crookes nel 1879 e chiamato come tale da Irving Langmuir nel 1928. Le ricerche di Crookes portarono alla realizzazione dei cosiddetti tubi di Crookes, gli antenati dei tubi catodici e delle lampade al neon. - Il plasma che si trova nella scarica corona si realizza tra due elettrodi. Elettroni vengono emessi da un elettrodo. Gli elettroni, dopo avere percorso una certa distanza,

della superficie del film. Il livello del trattamento è caratterizzato dalla tensione superficiale del film. La tensione superficiale di un film di polietilene non trattato è di circa 30 dyn/cm. Per l'adesione dell'inchiostro di stampa è necessario raggiungere una tensione superficiale maggiore di 36 dyn/cm. Però è anche vero che un livello eccessivo di trattamento (>50 dyn/cm)¹⁵ causa la degradazione del polietilene.

Con la nuova tecnologia, che produce film sempre più sottili e li stampa sempre più velocemente, l'ottimizzazione del set-up del trattatore e della collocazione è un problema rilevante nella progettazione del sistema.

1.2 Perché il corona?

Il trattamento con la scarica corona aumenta l'energia della superficie trattata. Come mai questo aumento d'energia è richiesto?

Vediamolo brevemente partendo da un'esperienza che, prima o poi, ognuno di noi ha fatto, ed è relativa al problema di scrivere, o anche stampare, sulle superfici plastiche. Se vogliamo scrivere con una penna su un pezzo di plastica, e non stiamo usando un qualche pennarello speciale, ci accorgiamo subito che l'inchiostro non aderisce alla plastica. La ragione è nella bassa energia della superficie. Per scrivere sulla plastica l'inchiostro deve, innanzitutto, bagnare il materiale in modo opportuno. Questo dipende dalla natura chimica sia del liquido che della superficie. La bagnabilità è definita dal rapporto tra le energie superficiali del liquido e del substrato. Una regola empirica relativa è la seguente: Un materiale viene bagnato se la sua energia superficiale (dyn/cm) è più elevata di quella del liquido. Se non è così nascono per l'inchiostro problemi di adesione; e problemi analoghi si originano per laminature e coating, ossia il rivestimento delle superfici.

Per ottenere la bagnabilità ed adesione necessaria alla stampabilità o laminatura o rivestimento del film con un dato coating, è necessario un pretrattamento prima dell'unità che procede a stampa, accoppiamento o coating. Ed è per questo che si usa il trattamento corona. Il processo è efficace, poco costoso e può essere applicato direttamente in linea.

Una stazione per il trattamento corona è costituita da un generatore ad alta frequenza, da un elevatore di tensione a cui è collegato un elettrodo fisso rettilineo, da un rullo

collidono con molecole generando nuovi elettroni e ioni. La generazione avviene con carattere esponenziale. Gli ioni generati dalle reazioni di ionizzazione hanno carica positiva e si spostano in direzione opposta rispetto agli elettroni. Ed è in questo modo si crea tra gli elettrodi il plasma. La sua formazione è accompagnata dall'emissione di luce (scarica a bagliore, glow). Con l'instaurarsi della "glow discharge" si verificano una serie di processi di collisione diversi che portano alla generazione di una grande varietà di specie diverse: ioni, radicali e specie eccitate. Queste ultime in particolare sono specie neutre che presentano configurazioni elettroniche di non-equilibrio e possiedono un contenuto energetico superiore rispetto alle corrispondenti specie neutre. - Radicale (o radicale libero) è un'entità molecolare molto reattiva, costituita da un atomo o una molecola, che presentano un elettrone spaiato: tale elettrone rende il radicale estremamente reattivo, in grado di legarsi ad altri radicali o di sottrarre un elettrone ad altre molecole vicine.

15 Il dyne, dine o dina, è l'unità di misura della forza del sistema CGS. Il suo simbolo è dyn. Nel sistema MKS corrisponde a 1/100000 di newton. Il dyne può essere definito come la forza necessaria a dare un'accelerazione di 1 centimetro al secondo² a una massa di un grammo. Dyne per centimetro è l'unità di misura normalmente associata alla tensione superficiale. Per esempio, la tensione superficiale dell'acqua distillata è 72 dyn/cm a 25 °C (298,15 K).

elettricamente a terra, rivestito da un materiale isolante. Nella luce (air-gap) tra il film e l'elettrodo si crea il regime di scariche detto “effetto corona” che porta all'attivazione della superficie del film polimerico.

Le particelle nella scarica corona producono la rottura di alcuni legami idrogeno-carbonio o carbonio-carbonio nel polimero. I legami liberi che si formano reagiscono con il plasma, principalmente in ossidazione. I gruppi funzionali così formati sono polari e quindi forniscono le basi per l'adesione degli inchiostri, lacche, adesivi, ecc.

1.3 - Risultati tipici del pretrattamento

Il livello di trattamento corona può differire a seconda della posizione del trattatore e della temperatura che ha il film quando entra nella stazione di trattamento. Per portare la tensione superficiale al giusto livello, la densità di potenza di trattamento può essere più bassa se il trattatore è posto alla cima della torre di soffiatura. Deve essere maggiore se il trattatore è più in basso o prima dell'avvolgitore. Questo perché la temperatura del film è più alta alla cima della torre. L'alta temperatura permette alla scarica corona di rendere più polare la superficie del polimero perché questo ha un minor grado di cristallinità.

Ci sono altri fattori che influenzano la risposta del film al trattamento e al mantenimento del livello di tensione superficiale ottenuto con la scarica corona. Un fattore cruciale è il carico additivo (il carico additivo¹⁶ è la quantità di additivi in parti per milione contenuta nel film). L'erucamide¹⁷, come altri acidi grassi aggiunti per favorire lo scorrimento del film, è usata nelle poliolefine¹⁸ per migliorarne i processi di produzione. Il primo effetto di

16 Gli additivi per materie plastiche sono rappresentati da diverse famiglie di prodotti chimici a base di diversi composti organici o inorganici che conferiscono determinate caratteristiche chimico-fisiche al polimero e che vengono aggiunti durante il processo di trasformazione della resina (polimero) in semilavorato (granulo) e/o in manufatto. Tra i più importanti additivi si trovano le seguenti sostanze. Rinforzanti: migliorano la resistenza meccanica di molti manufatti plastici. Cariche inerti: servono come riempitivo con lo scopo di ridurre i costi di produzione. In qualche caso possono migliorare talune caratteristiche del materiale. Plastificanti: addizionati ad una resina rigida la trasformano in un materiale elastico dotato di flessibilità e relativa morbidezza. Lubrificanti: hanno la funzione di migliorare la lavorabilità dei polimeri soprattutto per quanto concerne le operazioni di formatura a caldo (estrusione, stampaggio, ecc.). Pigmenti e i coloranti: hanno funzione estetica. Rigonfianti o porofori: usati per la produzione di materiale espanso. Stabilizzanti: migliorano la resistenza delle resine alle radiazioni luminose, al calore, alla ossidazione, ecc., e che sono fattori che portano o ad azioni di degradazione della molecola del polimero o ad una alterazione chimica vera e propria. Induttori: aumentano la velocità delle reazioni che portano al consolidamento ed indurimento del prodotto. Inibitori: rallentano la reazione di polimerizzazione.

17 L'erucamine è uno scivolante/slip. Appartiene quindi alla famiglia di additivi che hanno lo scopo di conferire proprietà scivolanti, sia durante il processo produttivo che per il prodotto finito. In stampaggio, essi migliorano il riempimento dello stampo favorendo il distacco del pezzo. Sul prodotto finito possono essere utilizzati, ad esempio, per facilitare l'apertura dei tappi di plastica. Per quanto riguarda i film, durante la fase di estrusione, facilitano la lavorazione e ne migliorano la scorrevolezza. Sul prodotto finito favoriscono l'apertura dei sacchetti. Si noti che lo scivolamento permane anche sul prodotto finito. Esistono però dei possibili problemi di processo, in particolare per i film. Un eccesso di carico di additivo può dare luogo a problemi in fase di etichettatura, inchiostatura, saldabilità del film. Esiste poi anche il fenomeno di cessione dell'additivo dall'imballo al contenuto.

18 Le poliolefine sono una classe di macromolecole composte da monomeri di olefine (detti anche alcheni,

un notevole carico additivo si ritrova nella richiesta in una maggiore densità di potenza erogata dal trattatore per incrementare la tensione superficiale del film.

Il carico additivo riduce inoltre la capacità del film di mantenere l'effetto del trattamento corona. Questo avviene perché gli additivi tendono a migrare verso la superficie e ad affiorare dal film, riducendo l'effetto del trattamento corona. Spesso il trattamento primario decade già durante l'avvolgimento. Se ciò avviene, l'adesione dell'inchiostro al film risulterà inferiore al valore richiesto; un trattamento di rinfresco sarà allora necessario durante il processo di stampa o di converting (vedi la Figura 1.4).

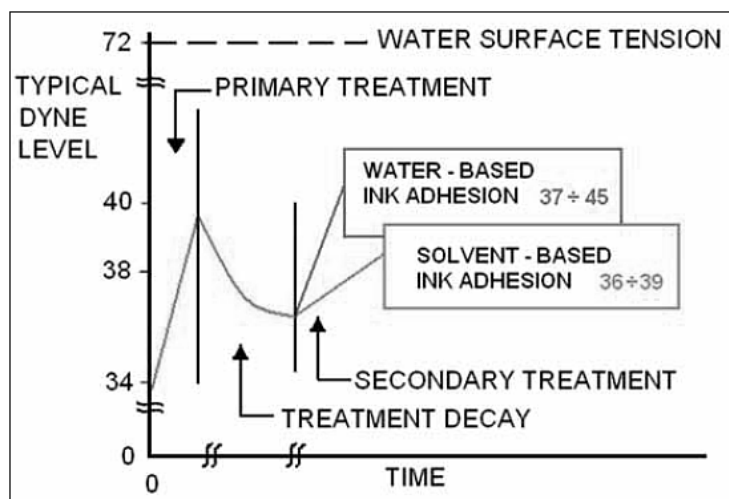


Fig. 1.4 - La tensione superficiale ottenuta dal trattamento primario è soggetta ad un decadimento durante l'avvolgimento e la seguente sosta in magazzino del film. Un trattamento successivo è necessario per il rinfresco della tensione superficiale.

1.4 - Ottimizzare l'uso dei trattatori

Per quelle applicazioni che richiedono il solo trattamento della parte esterna del film, l'uso del trattatore è abbastanza semplice. Il problema principale è solo evitare che dell'aria resti intrappolata nel film tubolare. Un trattatore corona doppio con elettrodi in acciaio inossidabile è adatto a questo tipo di applicazioni. Trattare i film tagliati e poi separati è un processo più complesso rispetto a quello usato per il trattamento del layflat. Il taglio del film è infatti un'operazione delicata, e che deve esser fatta bene altrimenti si producono delle grinze che possono essere causa di un trattamento non uniforme del film o di un contro-trattamento (ovvero trattare la superficie del film opposta a quella che si desidera effettivamente trattare). Una sistemazione del trattatore corona dopo il taglio (vedi la

basati sulla struttura C_nH_{2n}). Le poliolefine sono polimeri, tra i più diffusi il polipropilene (PP), il polietilene (PE) ed il poliisobutilene (PIB), largamente utilizzati per prodotti in plastica o gomma d'utilizzo comune.

Figura 1.5a) non è quindi la soluzione migliore. Alcune linee di produzione poi, per utilizzare solo trattatori single-sided, fanno fare al film dei percorsi abbastanza complessi: questi percorsi richiedono una rulleria di trascinamento che incrementa i costi e lo spazio occupato dal macchinario.

Maneggiare eccessivamente il film poi può causare il contro-trattamento del film, oltre a essere svantaggioso dal punto di vista dei costi. Una soluzione semplice è quella di usare un trattatore doppio prima della tagliarina e poi due trattatori corona singoli (Figura 1.5b). Il percorso del film è realizzabile in modo più semplice, e cosa più importante, il film può seguire un percorso privo di stress. Il risultato finale è un trattamento più affidabile.

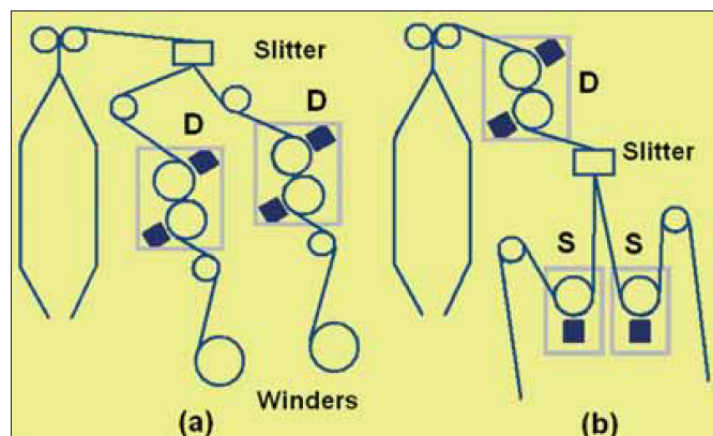


Fig. 1.5 - Soluzioni differenti per il trattamento superficiale con trattatori corona (D per il trattatore doppio e S per il singolo).

1.5 - Migliorare le performance

Le linee di estrusione usano in genere dei trattatori corona nella configurazione con l'elettrodo metallico e il rullo di scarica rivestito. Ci sono comunque delle eccezioni. In alcuni casi si usa il rullo nudo per eliminare problemi legati al rivestimento.

Per le applicazioni più semplici, che non richiedono un trattamento selettivo, un elettrodo metallico a forma cilindrica fornisce un adeguato livello di trattamento. Nelle applicazioni dove la larghezza del film da trattare è fissa, gli elettrodi metallici con alettatura sono gli elettrodi ideali. Nelle applicazioni in cui è richiesta alta potenza e grandi rulli di scarica, la soluzione migliore è il sistema universale, dove l'aggettivo universale si usa per intendere un sistema che utilizza la tecnologia degli elettrodi ceramici.

Il trattamento selettivo richiede degli elettrodi segmentati. Ce ne sono di due tipi con segmenti di tipo flip o push/pull. I segmenti flip forniscono una soluzione economica per tutte quelle applicazioni che richiedono bassa potenza. Gli elettrodi con segmenti push/pull, facili da gestire, danno buoni risultati quando la potenza richiesta è maggiore.

Sono perciò più adatti a operare su linee a media/alta velocità. La necessità di scegliere tra segmenti flip o push/pull è abbastanza evidente.

Oltre alla forma, è anche importante capire i benefici che il materiale di cui è fatto l'elettrodo può fornire (acciaio o alluminio). L'alluminio è un materiale a basso costo relativamente facile da lavorare. Finché non esaminiamo quello che succede durante l'uso, possiamo pensare che l'alluminio sia una buona scelta per la fabbricazione degli elettrodi. Il processo corona però crea un ambiente corrosivo per l'elettrodo. L'alluminio si ossida e col tempo può capitare che i segmenti si blocchino insieme, e che si formino di conseguenza delle aree trattanti e non trattanti lungo la lunghezza dell'elettrodo.

Un altro problema è la deformazione termica. Gli elettrodi corona si trovano a operare tra i 150 e i 180 °C: a queste temperature è molto difficile che l'elettrodo di alluminio resti parallelo al rullo di scarica. Quando l'elettrodo di alluminio si deforma, il gap tra l'elettrodo ed il rullo di scarica cambia e anche la scarica corona. Alla fine anche il livello del trattamento ne risulta alterato. Per le suddette ragioni, l'elettrodo di acciaio inossidabile offre delle performance migliori, lunga durata e un costo inferiore se calcolato su tutta la vita del trattatore.

Una valutazione attenta del budget sul breve e lungo termine e del ruolo che l'affidabilità e le performance hanno nel processo di produzione è perciò alla base della scelta ottimale del sistema di trattamento superficiale.

- 2 -

ESTRUSIONE ED ACCOPPIAMENTO

Il rivestimento per estrusione e l'accoppiamento è una di quelle sofisticate tecniche di produzione che permettono all'industria del converting di ottenere dei materiali ad altissime prestazioni per l'imballaggio flessibile. Le proprietà fisiche e le caratteristiche dei film compositi ottenuti con queste due tecniche sono in genere confrontabili. Questo non deve sorprendere dato che i componenti principali coinvolti nella produzione del prodotto finale sono gli stessi.

Nel rivestimento ottenuto per estrusione e successiva laminazione, la resina fusa ed estrusa in un film caldo sottile, è depositata su un substrato in movimento, substrato che può essere carta, cartoncino, un film metallico o plastico. Una resina molto usata è il polietilene (PE). Il substrato così rivestito passa attraverso un insieme di rulli che comprimono il rivestimento sulla superficie del substrato, realizzando un contatto completo e l'adesione del laminato.

Il coating è quindi un processo di estrusione¹⁹ che permette di applicare uno o più strati polimerici ad un substrato. Lo strato di polimero fuso può anche essere utilizzato per combinare due substrati insieme. Per via dell'elevata temperatura di estrusione (300 - 350

¹⁹ L'estrusione è un processo di produzione industriale di deformazione plastica che consente di produrre pezzi a sezione costante (ad esempio tubi, barre, profilati, lastre). Viene utilizzata per i materiali metallici (come l'acciaio, l'alluminio, il piombo, o il rame), materie plastiche (come la gomma o materiali termoplastici) e in generale per quei materiali che abbiano elevata plasticità.

°C) e della presenza dell'ossigeno dell'aria, il processo favorisce l'ossidazione del polietilene rendendolo polare e compatibile con i substrati da rivestire. Gli strati così formati passano sul chill-roll e poi attraverso il nip-roll. L'insieme viene compresso dal nip-roll. Questa operazione aumenta l'adesione fra polimero e substrato. Ha anche la funzione di rendere omogeneo lo spessore del polimero.

La fotografia in Figura 2.1 mostra un sistema di estrusione e laminatura; si vede chiaramente il coating estruso e poi compresso tra due rulli sul substrato. Il coating per estrusione e successiva laminatura è molto simile ai processi di accoppiamento con spalmatura. Lo strato estruso è infatti usato come strato adesivo tra due o più substrati. Il secondo substrato è applicato sul materiale estruso mentre questo è ancora caldo e il sandwich così ottenuto viene poi pressato.

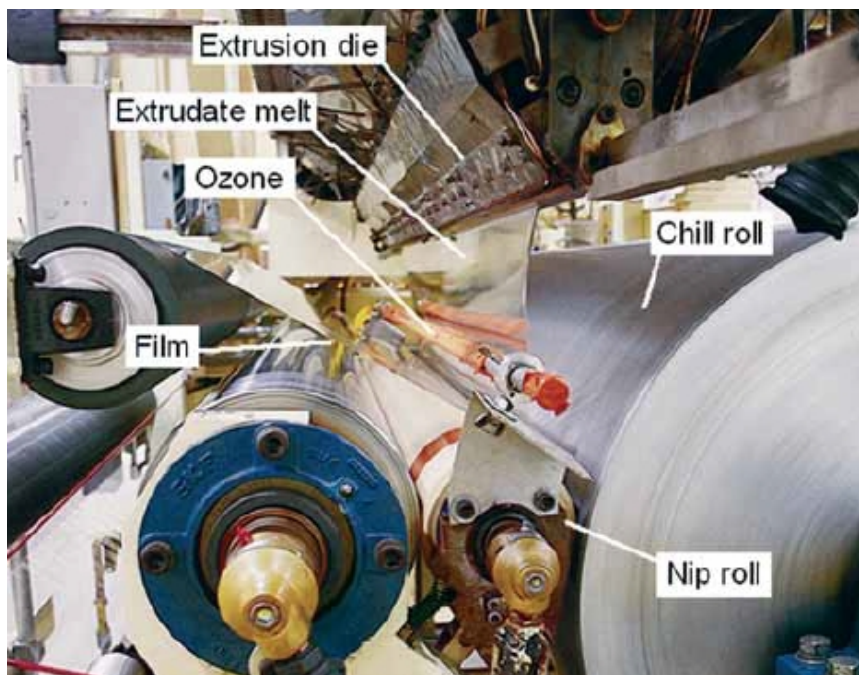


Fig.2.1 Estrusione e coating del film. Il coating è estruso e poi compresso tra due rulli sul substrato. Notate la presenza di un trattatore ad ozono.

Nell'accoppiamento a caldo, il film usato come rivestimento, già previamente prodotto, viene fatto aderire al substrato mobile applicando calore e pressione. L'accoppiamento a caldo comprende vari metodi con diverse combinazioni di calore e pressione per ottenere l'adesione degli strati. Esempi di materiali compositi molto comuni sono i poliaccoppiati per i contenitori di bevande e i poliaccoppiati per l'imballaggio di prodotti medicali. Il contenitore per bevande è costituito da un multistrato carta/PE/alluminio/PE, mentre il materiale per prodotti medicali è di solito un multistrato poliestere/PE/alluminio/PE.

Questi materiali hanno quindi quattro strati e relative interfacce tra gli strati. Alle interfacce, vengono spesso usati degli adesivi o dei primer, ossia delle sostanze che promuovono l'adesione. I quattro strati possono essere accoppiati in tre diversi processi di laminatura, oppure possono essere accoppiati più strati insieme in appositi sistemi per il coating con estrusione e laminatura. Lo strato di polietilene, ad esempio, viene inserito nel multistrato o con l'estrusione da granuli o con la laminazione di un film di polietilene già pronto.

2.1 - Modificare le interfacce

Il fattore che influenza maggiormente il legame dell'estruso al substrato è l'adesione specifica, ossia la capacità del polimero fuso di adattarsi alla composizione chimica del substrato. Nei poliaccoppiati, come ad esempio il PET/PE/alluminio/PE, la vera struttura del multistrato è una struttura PET/interfaccia/PE/alluminio/PE, dove l'interfaccia tra poliestere (PET) e polietilene (PE) è da considerarsi come un vero e proprio strato. Infatti tra il film di poliestere e quello di polietilene è spesso necessario, dopo specifici trattamenti superficiali, inserire un primer e un adesivo per far aderire i due materiali in modo ottimale (una discussione dettagliata sull'uso dei primer nell'estrusione e laminazione si trova in un articolo di D. Bentley, sulla rivista PFFC, menzionato tra i riferimenti).

Per lo stesso motivo, cioè per avere un forte legame tra i due substrati, è necessario trattare le superfici all'interfaccia tra l'alluminio ed il polietilene. Per ottimizzare l'adesione, la superficie del substrato viene modificata prima del coating o prima della laminatura: a tal fine si usano delle combinazioni di trattamenti corona e fiamma, delle applicazioni di ozono oppure il nuovo trattamento al plasma atmosferico (in Figura 2.2, un esempio di una combinazione di applicazione d'ozono con trattamenti corona). Se questo non basta, si deve allora ricorrere a primer o adesivi per favorire la laminatura.

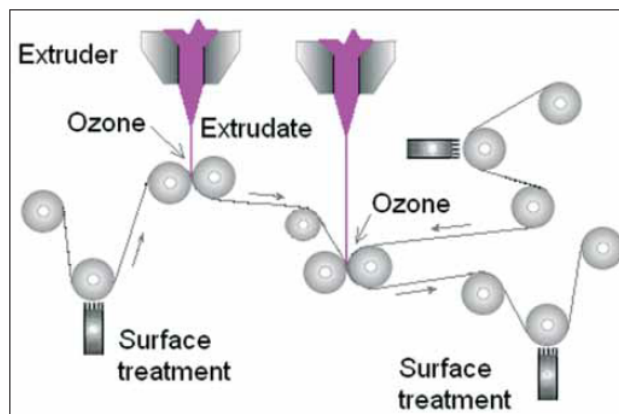


Fig. 2.2 - Un esempio di linea di estrusione e laminazione dove sono mostrate le postazioni per il trattamento superficiale corona e per l'applicazione d'ozono.

2.2 Ozono e fiamma

L'applicazione dell'ozono è un trattamento di superficie che deve essere considerato come complemento per l'applicazione nell'extrusion coating nel momento della colata (si veda la Fig. 2.1), e non come sostituzione del trattamento corona. L'ozono è un agente con un potenziale d'ossidazione molto elevato. Si ottiene sottoponendo l'ossigeno dell'aria, opportunamente essiccata, alle scariche elettriche prodotte da un generatore.

Con l'applicazione dell'ozono, il film estruso viene sottoposto ad una ossidazione controllata, che ne migliora l'adesione. Si dovrebbe localizzare l'applicazione come nella Fig. 2.1, in prossimità del nip roll.

Il trattamento per alzare il livello di bagnabilità della superficie del film polimerico può essere anche eseguito a fiamma (con un bruciatore). L'apparecchiatura per la fiammatura richiede un serbatoio per il combustibile e un bruciatore dove il combustibile viene miscelato con l'aria. La fiamma prodotta è modulata e distribuita sulla superficie da trattare. La distribuzione avviene attraverso un gran numero di ugelli.

2.3 - Il trattamento superficiale combinato

La scarica corona, ottenuta nei dispositivi bare roll o universali, ed il trattamento alla fiamma sono capaci di aumentare l'adesione tra i vari substrati e tra il coating estruso ed il substrato. Anche il più recente trattamento al plasma APT (Atmospheric Plasma Treatment), con chimica variabile a pressione atmosferica, si è dimostrato capace di promuovere in modo significativo il legame covalente tra il coating e la superficie del substrato. Il trattamento corona o il trattamento APT sono spesso combinati con l'applicazione dell'ozono nel coating per estrusione.

Consideriamo ad esempio il coating con polietilene a bassa densità. Per avere l'adesione al substrato, questo polimero, che è non polare, deve essere ossidato. Nelle plastiche fuse, l'ossidazione si ha ad alta temperatura col contatto con l'aria. Ed infatti, il polietilene si ossida durante il processo di estrusione se la temperatura è abbastanza alta (300-330°C). Ma una eccessiva ossidazione, che può avvenire se la velocità di estrusione è troppo bassa o se la temperatura è troppo alta, può provocare l'alterazione dell'odore e del sapore del prodotto contenuto nel packaging. Per questo motivo, l'estrusione viene fatta a temperature più basse, soffiando dell'ozono, come in Fig.2.1, direttamente sulla plastica fusa per avere l'ossidazione.

Sempre per non alterare sapore e odore, si preferisce utilizzare un trattamento superficiale corona o al plasma ed evitare l'uso di resine e del priming chimico. Benché l'utilizzo combinato dell'ozono e del trattamento superficiale corona dei substrati sia molto comune, l'influenza di questa applicazione combinata sulle plastiche più utilizzate dai converter non è ancora stata quantificata in modo completo ed esauriente. Nel prossimo paragrafo ne discuteremo l'effetto sulla saldatura a caldo, come proposto in Wolf, R., Sparavigna A. (2007), *Modifying the surface features - II - Extrusion and lamination.*

2.4 - Esperimenti di coating con estrusione

Un'analisi quantitativa completa del coating per estrusione è molto complessa. Proviamo a limitarci all'analisi del ruolo del trattamento superficiale combinato con l'applicazione dell'ozono, riportando alcuni dati sperimentali ottenuti con trattamenti ozono/corona e ozono/APT. I dati sperimentali vennero raccolti per il coating di polietilene a bassa densità su film di polipropilene orientato (OPP) e film di poliestere (PET).

Per quantificare l'effetto dei vari parametri coinvolti nell'estrusione, si scelse di misurare, con metodo standard, la tenuta della saldatura a caldo in funzione della temperatura di saldatura. Oltre ai parametri relativi al trattamento APT, ci sono cinque variabili che si pensa condizionino l'adesione e la tenuta dalla saldatura a caldo e sono: le modifiche della superficie del substrato, la temperatura della plastica fusa, la velocità della linea, l'air-gap, e la densità del coating. Ci sono poi i parametri relativi all'ozono, che, comunemente, si ritiene possano influenzare adesione e tenuta. Questi parametri sono il flusso dell'ozono, la concentrazione (set della potenza sull'unità di gestione dell'applicatore) e i parametri geometrici dell'applicazione che sono distanza ed angolo dell'applicatore. I parametri usati nelle prove sperimentali sono riportati nella Tabella 1, come dall'articolo di Wolf e Sparavigna, Modifying the surface features - II - Extrusion and lamination. Le prove sono state tutte fatte combinando l'ossidazione del materiale estruso con il trattamento superficiale del substrato. I risultati dettagliati sono riportati nell'articolo.

Variable	Condition 1	Condition 2
Substrate Treatment	Ozone/APT	Ozone/Corona
Melt Temperature	315° C	315° C
Line Speed	90 m/min	90 m/min
Ozone Air Gap	15.24 cm	15.24 cm
Coating weight	10 g/m ²	10 g/m ²
Ozone	Yes	Yes
Ozone Rate	2.08 m ³ /min	2.08 m ³ /min
Ozone Concentration	0.25 kW	0.25 kW
Horizontal applicator Position	2.54 cm	2.54 cm
Applicator Angle (from Horizontal)	0°	0°
APT Gas Chemistry	95%He+5%C ₂ H ₂	None
Watt Density	40W/m ² /min	40W/m ² /min

Tabella 1

Le prove mostrarono che il livello di ossidazione del materiale estruso è funzione della temperatura della plastica fusa, della velocità della linea, dell'air-gap e della densità del coating. Certe combinazioni di questi parametri danno una buona adesione al substrato ma possono produrre effetti indesiderati sul sapore e sull'odore del contenuto o una scarsa tenuta della saldatura a caldo. Le misure (Wolf, R., Sparavigna A., 2007) mostrarono inoltre che il trattamento APT sulla superficie di substrati OPP e PET produce una tenuta

della saldatura a caldo confrontabile con quella ottenuta con un trattamento corona del substrato. Il trattamento con l'ozono del materiale estruso è stato lo stesso sia nelle prove APT che nelle prove corona. Il trattamento APT, ricordiamolo, è un processo dove un plasma produce un trattamento uniforme ed omogeneo del substrato, con un micro-etching ed una funzionalizzazione della superficie (in questo caso funzionalizzato dal gas usato insieme all'elio per il plasma, il C_2H_2). Per il film OPP, il trattamento APT fornisce dei risultati migliori del 20% rispetto al corona. Le prove mostrarono che esistono margini per migliorare le prestazioni del film, variando la temperatura del materiale fuso e la velocità della linea, e che la tenuta della saldatura possa essere ulteriormente migliorata trovando la specifica combinazione dei parametri del trattamento APT combinato con l'ozono.

- 3 -

TRATTAMENTO APT DEI POLIMERI

Ricordiamo che APT significa Atmospheric Plasma Treatment. Il trattamento APT consiste nell'esporre la superficie del polimero ad un gas in cui avviene una scarica luminescente (glow discharge): questo gas a bassa temperatura è il plasma. Il plasma è quindi un gas parzialmente ionizzato in cui vi è un'alta concentrazione di atomi e molecole eccitati, ioni e radicali liberi.

Per ottenere il plasma, si sottopone il gas, insufflato tra due elettrodi in aria, ad un campo elettrico ad alta frequenza. Gli elettroni liberi nel gas, guadagnano energia dal campo elettrico, energia che poi perdono nelle collisioni con le molecole neutre. Nel trasferimento di energia, si vengono a creare le specie reattive del plasma. Tali specie poi interagiscono con la superficie del materiale, il film polimerico, posto tra gli elettrodi.

L'effetto del plasma su un dato materiale è determinato dalle reazioni chimiche che avvengono alla superficie tra il materiale e le specie reattive presenti nel plasma.

Con una esposizione a bassa energia, come tipicamente usata nel trattamento della superficie col plasma, si ha la sola modifica della superficie: gli effetti del plasma sono quindi confinati in uno strato superficiale composto da alcuni strati molecolari e il volume del materiale non viene coinvolto. La nuova superficie che si viene così a creare dipende ovviamente dal substrato e dal gas usato.

Tra i gas e nelle miscele di gas, usati per trattare i polimeri, ci sono l'azoto, l'argon, l'ossigeno, l'ossido d'azoto, l'elio, il vapore acqueo, e poi l'anidride carbonica, l'ammoniaca ed altri ancora. Ciascun gas ha un plasma di specifica composizione che agisce con risultati differenti sulle proprietà di superficie. Per esempio, l'energia di superficie cresce velocemente ed in modo durevole per ossidazione, nitratura, idrolizzazione o amminazione, indotte dal plasma. Per una data chimica del polimero e del plasma utilizzato, sulla superficie del polimero può avvenire la sostituzione di pezzi di molecole, che rendono il materiale bagnabile. Ovviamente sono gli atomi o gruppi di atomi che vengono modificati a regolare la specificità della superficie.

Qualsiasi sia la composizione del gas, vi sono tre processi che alterano la superficie del

supporto flessibile, con effetti dipendenti dalla chimica e dalle variabili di processo. Essi sono: l'ablazione, il crosslinking e l'attivazione. Nell'ablazione, vi sono l'azione delle particelle energetiche (radicali liberi, elettroni, ioni) bombardanti la superficie del polimero, e l'azione della radiazione che spezza i legami covalenti della dorsale polimerica: entrambe producono catene polimeriche a più basso peso molecolare. Facendo diventare più corte le catene molecolari, i monomeri e oligomeri che sono così creati vaporizzano dalla superficie e sono trasportati via col gas esausto. Il crosslinking invece è prodotto con gas inerti (argon o elio). I legami si spezzano anche in questo caso, ma questa volta non ci sono radicali liberi a pulire la superficie. Si vengono così a formare legami tra catene vicine (crosslink).

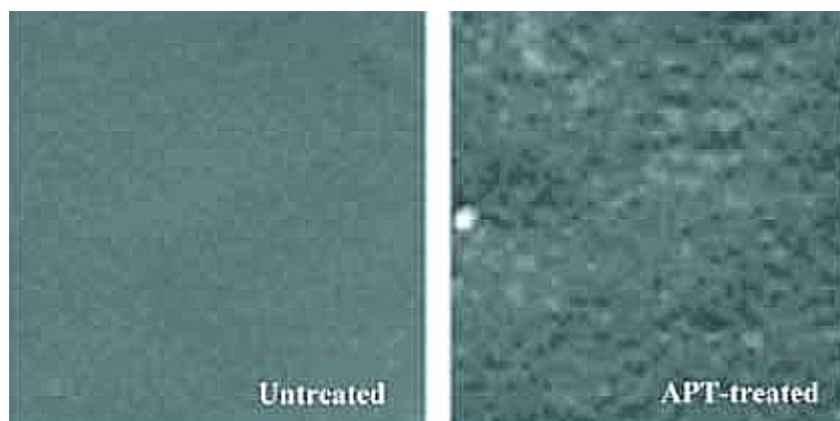


Fig. 4.1 - Osservando la superficie di un film (PET) prima e dopo il trattamento col plasma con i 30000 ingrandimenti del microscopio SEM, si vede l'effetto del bombardamento. Il micro-etching è di 4-6 Å.

La Figura 4.1 mostra l'effetto del bombardamento sulla superficie del polimero e come vi venga a produrre una microrugosità sul film. La profondità di questo micro-etching²⁰ è di circa 4-6 Å, che non modifica quindi la meccanica del volume del film ma incrementa fortemente le sue proprietà di adesione. In più, il plasma non produce i microscopici buchi, ossia quello che si chiama pinholing, che il trattamento corona può dare quando ci sono sul film polimerico punti dove c'è umidità o altro materiale conduttore. I buchi sono provocati da una scarica a corto circuito che può innescarsi e che brucia il substrato.

Nel trattamento APT, l'attivazione è invece il processo che si ha quando dei gruppi funzionali del polimero sono rimpiazzati da atomi o gruppi funzionali differenti, presenti nel plasma. Come nel processo di ablazione, le specie energetiche presenti nel plasma creano, asportando l'idrogeno o spezzando la catena, dei radicali liberi. In più c'è l'effetto di radiazione molto energetica (UV) presente nel plasma, che crea anch'essa radicali liberi. Questi, per la loro instabilità termodinamica, reagiscono molto velocemente con la catena polimerica od altri radicali di specie diverse presenti sulla superficie, formando

²⁰ Etching significa incisione.

legami covalenti stabili con atomi o gruppi complessi (Fig.3.2).

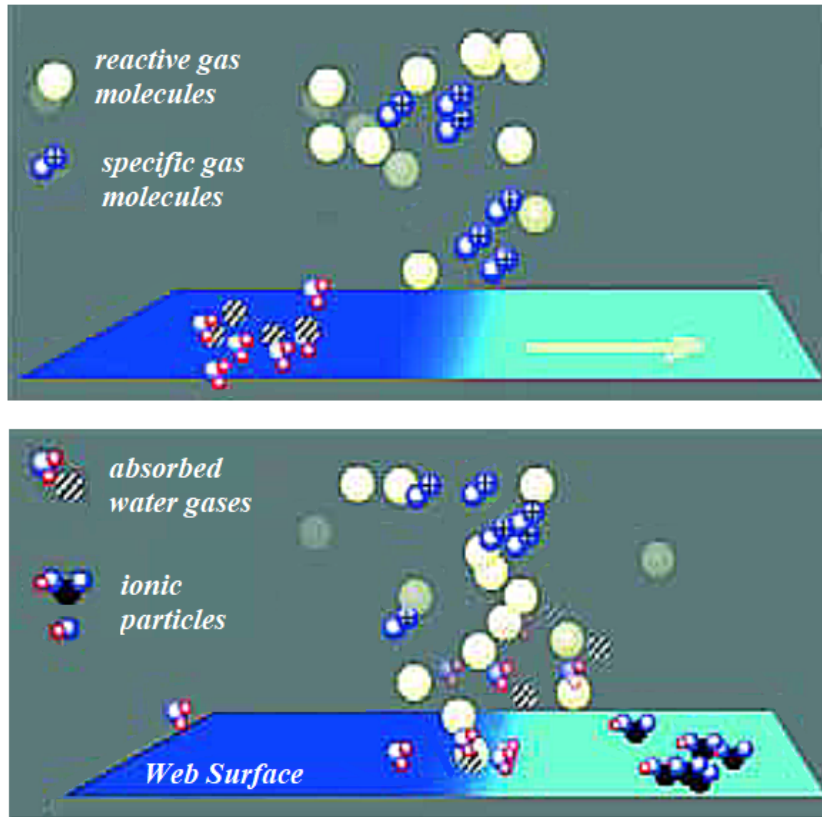


Fig. 3.2 - Le due immagini ci danno una sequenza di come il plasma funzionalizzi una superficie che scorre nel trattatore. Le specie reattive precipitano verso la superficie, per effetto di campi elettrici esterni. L'acqua, eventuali gas assorbiti e frammenti di polimero sono scalzati fuori dalla superficie dal bombardamento, lasciando una superficie pulita. Nello stesso tempo, una certa percentuale dei componenti reattivi del plasma si lega alla superficie del film pulito, cambiandone la chimica e dandole le funzionalità volute.

Studi teorici e sperimentali hanno mostrato che il trattamento al plasma atmosferico può costituire un finissaggio del film tale da funzionalizzarne la superficie con proprietà di adesione superiori. È l'alta densità di specie attive contenute nel plasma a pressione atmosferica, che modifica le proprietà superficiali, creando sulla superficie dei gruppi polari che formano forti legami covalenti all'interfaccia tra il substrato e quanto si viene a depositare in seguito sul film (inchiostri, coating, ed adesivi) .

3.1 Migliorare l'adesione della stampa

Sia le industrie che usano il packaging che gli utenti finali dei prodotti richiedono sempre di più degli imballaggi flessibili, che proteggano il consumatore da una parte ed il brand del produttore dall'altra. Ci vogliono quindi materiali che garantiscano invariata la qualità del prodotto e che siano anche in grado di mantenere un aspetto ottimale del marchio del prodotto. Una stampa sul packaging che rimanda inalterata, garantisce perciò consumatore e produttore.

Ci sono cinque variabili primarie che si ritiene generalmente essere fondamentali per l'adesione della stampa, e sono:

- 1) *il substrato*,
- 2) *il pretrattamento del substrato*,
- 3) *la densità di potenza del trattamento della superficie* (settaggio della potenza relativo alla lunghezza dell'unità di scarica, alla velocità di linea ed al livello di potenza),
- 4) *chimica del trattamento superficiale* (tipo e proporzione di prodotti chimici usati) e
- 5) *chimica dell'inchiostro*.

Secondo questi parametri, vennero condotte delle prove sperimentali con una stazione di trattamento al plasma (il dettaglio delle prove si trova in Wolf, R., Sparavigna A. (2005), Plasma revolution in flexible packaging printing). In particolare si vide come accrescere l'adesione della stampa su un film di PET ricoperto PVDC²¹. Il plasma utilizzato era quello prodotto da una miscela Elio/Ossigeno. I dati ottenuti vennero confrontati con un trattamento corona e con un campione di controllo non trattato.

La procedura del test ha impiegato venti misure di distacco su campioni stampati e non stampati, trattati corona e APT. Le prove di distacco indicarono che alla densità di potenza di 10 W/m²/min, il campione stampato, dopo il trattamento APT, aveva un'adesione che superava quella del campione stampato dopo trattamento corona del 78%. Ciò suggerì che la formazione di forti legami covalenti sulla superficie pulita ed uniforme ed il micro-etching omogeneo, entrambi prodotti dal plasma, fossero responsabili dell'accresciuto ancoraggio dell'inchiostro.

Si ripeterono poi le serie di misure, per vedere il comportamento al distacco quando i campioni dopo il trattamento corona ed APT presentavano tutti la stessa tensione superficiale. L'insieme dei dati di adesione indicarono che se la tensione superficiale è a 46 dynes/cm, i campioni stampati trattati APT avevano una performance al distacco superiore di circa il 50%. Un sistema APT è più performante ma anche più costoso e richiede un impianto più complesso del corona. Si deve quindi valutare il rapporto costi/benefici per decidere il tipo di trattamento più consono al converter.

21 Polyvinylidene chloride or Polyvinylidene dichloride (PVDC) is a homopolymer of vinylidene chloride.

- 4 -

LA STAMPA

Per la stampa degli imballaggi flessibile si usano comunemente due tipi di processi: quello rotocalco ed il flessografico. Nella stampa rotocalco, l'immagine da stampare è intagliata sulla superficie del cilindro di stampa. Il supporto dell'immagine da stampare è un cilindro d'acciaio ricoperto di rame o cromato per aumentarne la resistenza meccanica. Il cilindro ruota nel contenitore dell'inchiostro. Le cellette intagliate sul cilindro raccolgono l'inchiostro il cui eccesso viene rimosso dalla racla. L'immagine da stampare è infine trasferita direttamente sul film, quando il film viene pressato contro il cilindro da un rullo rivestito di gomma. Il prodotto è poi asciugato da un getto di aria calda. Gli inchiostri usati nella stampa rotocalco hanno un contenuto di solvente variabile dal 55 al 95 per cento del volume.

Ingrandendo l'immagine stampata è possibile vedere l'insieme dei punti di diversi colori depositati sul substrato dai vari cilindri di stampa. Questo insieme di punti ci appare come un'immagine continua.

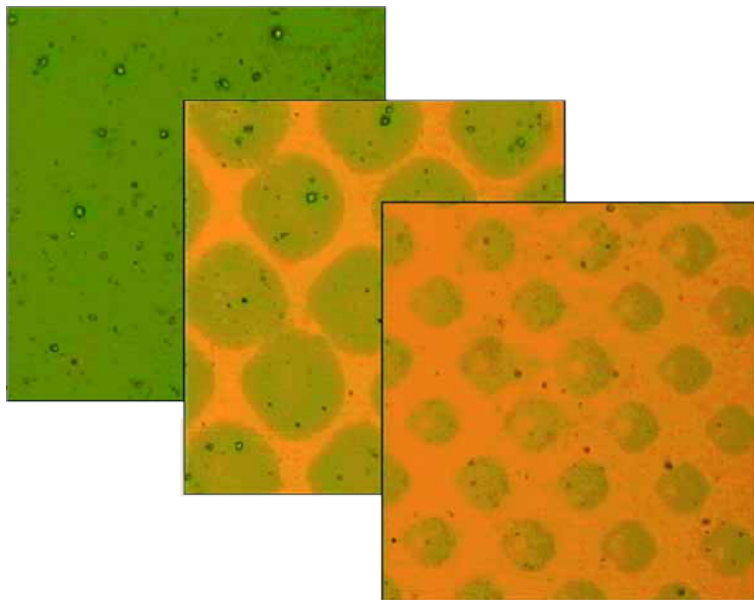


Fig.4.1 - La stampa rotocalco di un film polimerico vista al microscopio, per diverse coperture d'inchiostro (100, 70, e 40%). La lunghezza del lato delle immagini è di 0.5 mm.

La figura 4.1 riproduce una prova di stampa rotocalco, osservata al microscopio: la sequenza mostra la stampa su film polimerico per diverse coperture d'inchiostro, dal 100 al 40%.

Nella stampa flessografica invece, l'immagine da stampare è posta in rilievo sul rullo di stampa. La stampa flessa usa come supporto dell'immagine un rullo rivestito di gomma ed inchiostri che in genere hanno l'alcol come solvente. Questo processo di stampa è comunemente impiegato su un'ampia varietà di substrati, per stampe medio- lunghe e a molti colori. È però la stampa degli imballaggi flessibile e di poliaccoppiati a fare il maggiore uso del processo flessografico. La figura 4.2 mostra molto schematicamente la differenza tra stampa rotocalco e stampa flessa.

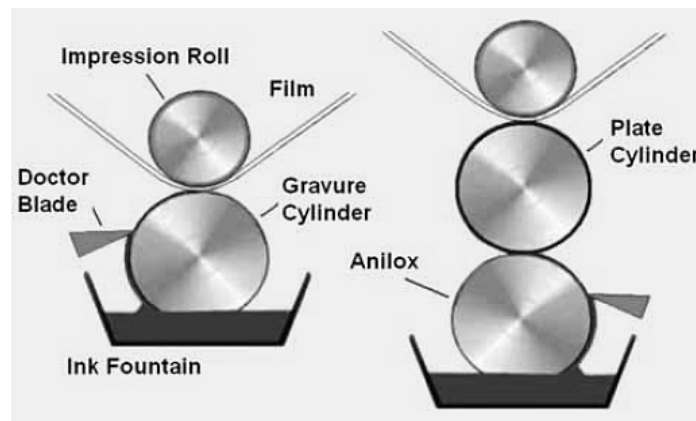


Fig. 4.2 - Schema della stampa rotocalco (a sinistra) e della stampa flessografica (a destra).

Per ottimizzare un processo di stampa flessa, è necessario valutare tutti i parametri relativi ai rulli anilox, ai cilindri di stampa ed agli inchiostri, e scegliere quelli adatti alla superficie del substrato da stampare e ai trattamenti a cui essa è stata previamente sottoposta. Per esempio, un rullo anilox a grana fine è in genere appropriato per la stampa su substrati lisci dove si deve usare una piccola quantità di inchiostro. Se la superficie da stampare è ruvida, ci vuole una quantità di inchiostro maggiore e quindi un rullo anilox meno fine. Ci sono poi altri parametri ancora che influenzano la stampa: un esempio, la scelta della pressione sul film a seconda della compressibilità del materiale, che è fondamentale per il buon esito della stampa. Determinati tutti i parametri, è possibile allora creare degli standard per la scelta dei rulli anilox e di stampa adatti alla superficie da stampare.

4.1 - Stampa su film plastici

I film plastici hanno quasi sempre delle superfici chimicamente inerti e non porose, con basse tensioni superficiali che li rendono non adatti a legarsi agli inchiostri di stampa, al coating ed agli adesivi. Il polietilene ed il polipropilene sono, tra i materiali plastici, quelli con la più bassa energia superficiale e sono anche i materiali più spesso sottoposti a trattamenti per incrementarne la tensione superficiale (Fig.4.3). Questi trattamenti non

sono però limitati solo a questi due materiali e possono essere utilizzati per migliorare le proprietà superficiali di tutte le plastiche e di parecchi altri materiali. Tra questi ultimi, l'alluminio e la carta sono i due materiali più spesso soggetti a trattamento. Se sono trattati al momento della loro produzione, tutti i film polimerici, la carta e l'alluminio mostrano una migliore capacità di legarsi chimicamente.



Fig. 4.3 - Ispezione di un trattatore universale, del tipo più utilizzato per migliorare le proprietà superficiali dei substrati prima della loro stampa o trasformazione.

Il trattamento migliora l'adesione alla superficie dei successivi processi di converting come la stampa, il coating, l'accoppiamento, o altro. Se consideriamo il processo di stampa, il parametro che gioca il ruolo maggiore è la differenza tra l'energia superficiale dell'inchiostro e quella del substrato. Se l'energia di superficie dell'inchiostro è maggiore di quella del substrato, l'inchiostro non bagna la superficie e perciò non aderisce ad essa,

con una qualità finale della stampa molto povera. Il trattamento superficiale aumenta l'energia del substrato, ne migliora la bagnabilità e l'adesione dell'inchiostro.

Il trattamento superficiale prima della stampa è spesso un rinfresco corona del trattamento fatto al momento della produzione. In genere si pensa che un film già trattato alla produzione non richieda un rinfresco addizionale in linea col processo di stampa finale. Questo è vero se si usano inchiostri con solvente. Si possono però osservare diversi vantaggi nell'adoperare comunque il rinfresco in linea. I benefici stanno in una migliore bagnabilità ed adesione dell'inchiostro, nell'eliminazione del pinholing sia nel colore compatto che in quello sfumato, ed in un generale miglioramento della qualità di stampa.

La figura 4 mostra un trattatore corona inserito in una linea di stampa.

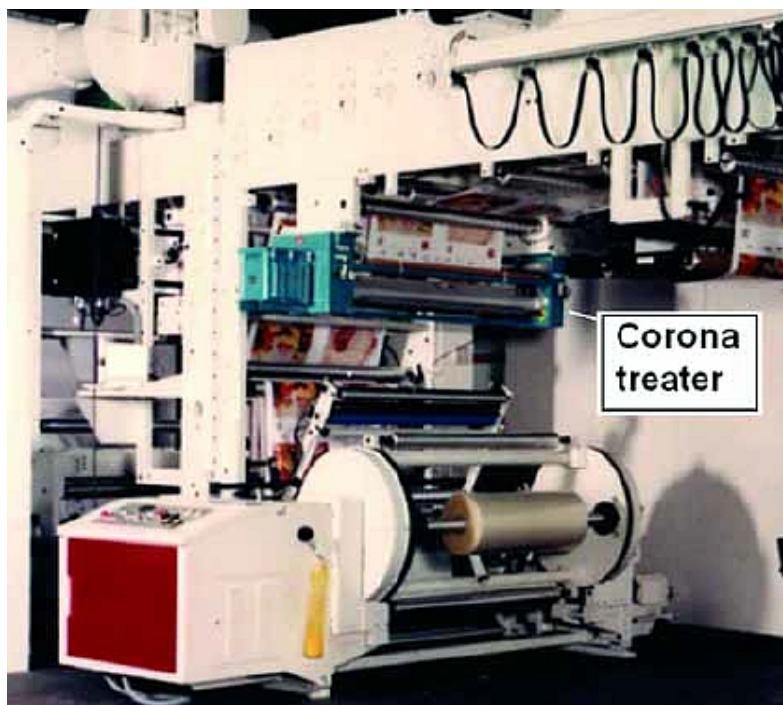


Fig. 4.4 - Un trattatore corona si inserisce facilmente in una linea di stampa.

4.2 - Processi di trattamento superficiale

Ci sono quattro categorie di processi per trattare la superficie e sono : 1) *la scarica corona*, 2) *l'etching con acidi* o *il trattamento al plasma atmosferico*, 3) *il trattamento alla fiamma* e 4) *il priming* (ossia l'uso di un primer, da solo o in combinazione con la scarica corona).

Il trattamento corona è la tecnologia più usata per trattare i substrati per l'imballaggio flessibile. È anche quello più facilmente utilizzabile per il rinfresco in linea. Il sistema è adatto ad accrescere l'energia superficiale e migliorare bagnabilità e adesione di inchiostri, rivestimenti e adesivi. I materiali trattati mostrano di conseguenza una resa migliore di

stampa ed accoppiamento.

Il sistema corona è formato, come abbiamo già visto, da due componenti principali che sono il generatore e la stazione di trattamento. Il trattamento è dato da coppia di elettrodi che trasmette la potenza alla superficie del materiale da trattare attraverso l'air-gap. Un elettrodo è ad alta tensione e l'altro, generalmente un rullo di scarica su cui scorre il materiale, è collegato a terra. Tra gli elettrodi si sviluppa una scarica, come ci mostra la figura 4.5. La scarica produce un trattamento solo della superficie del substrato che è di fronte all'elettrodo ad alta tensione. Questo lato è quello che mostra poi l'incremento dell'energia superficiale. Il tipo più utilizzato di trattatore per la stampa con inchiostri a solvente è quello con gli elettrodi ceramici. Questi elettrodi, ben controllabili in potenza e frequenza, possono operare su rulli di scarica trattati con ceramica speciale. Il risultato che si ottiene è un ottimo trattamento anche di substrati difficili da trattare come i film estrusi (cast film), il polipropilene con alti livelli di additivi per lo scivolamento e così via.

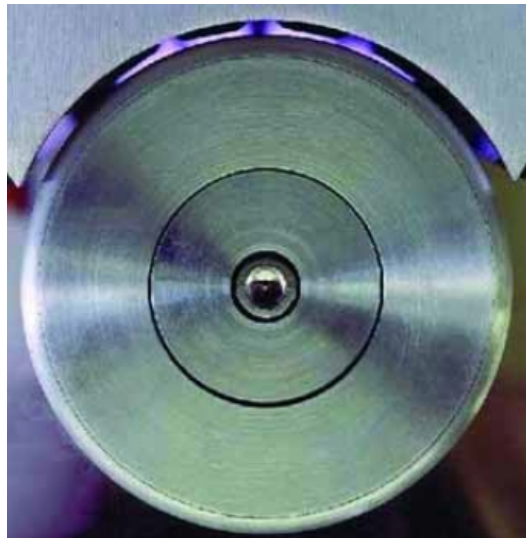


Fig.4.5 - Nella luce tra gli elettrodi si sviluppa la scarica corona.

4.3 - Come procedere col dimensionamento del trattamento

Ci sono diversi fattori che determinano il tipo e la dimensione del trattatore superficiale appropriato alla data applicazione e sono: 1) il tipo di substrato, 2) il carico additivo del substrato, 3) la larghezza del telaio, 4) la velocità della linea, 5) il numero di lati da trattare e naturalmente 6) il livello di tensione superficiale richiesto. In base a questi dati si calcola la densità di potenza necessaria ($W/m^2/min$).

Sebbene alla densità di potenza sia legato direttamente l'incremento dell'energia superficiale (il livello in dine della tensione superficiale) la relazione non è lineare e dipende dal tipo di materiale trattato. Comunque, più è grande la densità di potenza applicata e più è alta la tensione superficiale. Ed è proprio il valore che si vuol ottenere

che determina la scelta del generatore e del tipo di stazione trattante, tramite una stima fatta dal costruttore, in base all'esperienza maturata. È quindi possibile che, per la stessa applicazione, si ottengano soluzioni diverse da diversi costruttori.

4.4 - Il livello dell'energia superficiale

I materiali per l'imballaggio flessibile hanno generalmente delle energie superficiali differenti. La tensione superficiale varia da 29-31 dyne/cm del polipropilene a 41-44 dyne/cm del poliestere. Il modo più comune per misurare in laboratorio la tensione superficiale è quello di usare le apposite soluzioni, oppure i pennarelli.

Le misure di laboratorio però non possono dare dei dati definitivi sulla tensione superficiale, poiché essa varia nel tempo. La maggior parte dei film, in genere già trattati all'estrusione, ha un trattamento che decade col tempo. Il decadimento è influenzato da molti fattori, quali gli additivi contenuti nel film, la temperatura ambiente durante la sosta in magazzino, e l'effetto dell'avvolgimento del film. Per via del decadimento, è abbastanza comune avere un secondo trattamento proprio prima della stampa per rinfrescare il substrato e ripristinare il livello di energia del primo trattamento.

Nel trattamento corona c'è la possibilità di valutare il livello del rinfresco tramite un parametro in linea che è direttamente proporzionale alla tensione superficiale. Questo parametro è la densità di potenza applicata. Si può così ottenere un controllo di qualità in linea, variando la densità di potenza a seconda di eventuali modifiche durante la produzione.

C'è da notare però che se il materiale non è stato pretrattato, non si riesce ad ottenere un livello adeguato solo col post trattamento. I livelli di trattamento ottimale sono mostrati nelle Tabelle 1 e 2.

Process	Flexo/Gravure			Litho		
	Water	Solvent	UV	Water	Solvent	UV
Substrate/ Native Dyne						
PE / 30-31	38-44	36-40	38-50	40-46	37-42	40-50
PP / 29-31	38-44	38-40	40-50	40-46	38-42	40-50
PVC/ 33-38	38-44	36-40	36-50	40-45	37-42	36-52
PET/41-44	44-52	40-46	42-54	46-58	42-46	44-56
PS/38	38-44	35-40	42-48	40-45	37-42	42-50
PU/ 43	40-46	30-42	38-50	40-46	38-42	38-52
ABS/35-42	42-46	40-44	40-52	42-45	40-45	42-52
PA/ 40	44-52	40-46	42-54	46-58	42-46	44-56

Tabella 1 - Livelli di tensione superficiale consigliati a seconda del substrato, del processo di stampa e del tipo di inchiostro.

Process	Offset/Letterpress			Screen & Pad		
	Water	Solvent	UV	Water	Solvent	UV
PE / 30-31	40-46	37-42	42-54	42-48	38-44	44-60
PP / 29-31	40-46	37-42	40-54	42-48	38-44	44-60
PVC/ 33-38	40-45	38-42	40-52	42-48	38-44	42-60
PET/41-44	46-56	42-46	46-60	48-60	42-48	44-62
PS/38	40-46	38-44	42-58	42-48	38-44	42-58
PU/ 43	40-45	38-44	42-56	42-50	38-44	42-58
ABS/35-42	42-48	38-46	45-52	42-48	40-45	48-56
PA/ 40	46-56	42-46	46-60	48-60	42-48	44-62

Tabella 2 - Livelli di tensione superficiale consigliati a seconda del substrato, del processo di stampa e del tipo di inchiostro.

I film vengono tradizionalmente forniti con un livello di trattamento di 36-42 dyn/cm. Questi livelli di trattamento vanno bene per la stampa flessa che usa inchiostri con solventi, ma sono appena accettabili per avere un buon legame tra la superficie e gli adesivi, sempre con solvente.

Sempre a proposito del livello di trattamento, è bene notare che esso ha dei limiti superiori. Dei trattamenti eccessivi creano dei gruppi polari sulla superficie che sono idrofili ed assorbono umidità in eccesso, causando sulla superficie uno strato con ridotta attività chimica. Un eccesso di trattamento produce inoltre sulla superficie dei gruppi a basso peso molecolare che non mantengono più un buon legame con gli strati più interni del materiale e deteriorano la superficie.

Si noti anche che i nuovi inchiostri a base acquosa e gli adesivi senza solvente richiedono sempre l'uso di trattatori corona nel converting. Questi nuovi inchiostri ed adesivi hanno una tensione superficiale maggiore e non bagnano il film come quelli con solventi. Può essere poi il film polimerico stesso a dare problemi con la presenza degli acidi grassi sulla superficie, aggiunti per favorirne lo scivolamento. Il trattamento corona all'estrusione avviene quando gli additivi non sono ancora migrati alla superficie. Questi agenti, affiorando alla superficie, hanno delle caratteristiche che riducono la bagnabilità del film e la capacità a legarsi chimicamente, a meno che la superficie non venga nuovamente trattata.

Comunque, anche prima dell'introduzione di questi nuovi inchiostri e additivi, un'alta percentuale dei sistemi converting era già equipaggiata con trattatori corona, per evitare eventuali problemi dovuti ad un non adeguato trattamento del materiale da parte del fornitore.

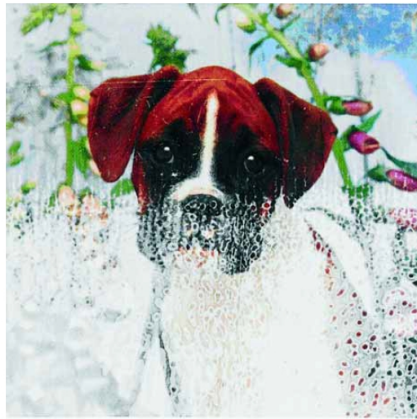


Fig. 4.6 - L'effetto sulla stampa quando il substrato ha la giusta tensione superficiale

La Figura 4.6 mostra una immagine stampata flessa dove inizialmente il trattatore corona è spento e poi viene acceso. Il trattamento è stato tale da alzare il valore della tensione superficiale del substrato di polipropilene di almeno 10 dyn rispetto alla tensione superficiale dell'inchiostro a base acquosa.

Possiamo concludere dicendo che, benché il trattamento superficiale fornisca già delle buone soluzioni, la tecnologia del trattamento superficiale deve essere sempre e costantemente migliorata, per rispondere alle richieste che provengono dall'uso di materiali in continuo cambiamento, e per adattarsi a parametri di produzione sempre più specifici. Non solo la tecnologia, anche l'indagine scientifica dei trattamenti superficiali deve essere ulteriormente sviluppata, per portarci ad una migliore comprensione dei meccanismi con cui, a livello molecolare, il trattamento modifica le caratteristiche della superficie.

- 5 -

I FILM BARRIERA TRASPARENTI

Per proteggere un prodotto dalla penetrazione di ossigeno e umidità, e renderne più lunga la vita sullo scaffale (shelf life), non bastano i film standard di polietilene, polipropilene o poliestere per produrre l'imballaggio. Per avere imballaggi con proprietà barriera ci vogliono film accoppiati, coestrusi o rivestiti. Questi film hanno delle strutture assai complesse e specifiche, dove spesso la protezione contro l'ossigeno e l'umidità non è l'unico requisito richiesto per la confezione del prodotto. Accanto a proprietà barriera, questi materiali devono anche essere stampabili e/o saldabili.

Il foglio d'alluminio è un materiale ampiamente usato nei film barriera. L'accoppiamento con l'alluminio non è però la soluzione giusta se, per le confezioni, la trasparenza è il

requisito primario. Anche se l'evoluzione delle tecniche di accoppiamento e coostrusione non si è di certo arrestata, gli sviluppi più interessanti nell'ambito dei materiali barriera riguardano il rivestimento. Un rivestimento multistrato può dare origine a strutture dotate di proprietà barriera e sigillabili, anche combinando materiali che sarebbero difficili da accoppiare.

La tecnologia del coating è poi generalmente più economica di quella richiesta nell'accoppiamento, cosicché i materiali con rivestimento si rivelano una scelta vantaggiosa anche in termini di costi. In certe soluzioni si combina un rivestimento barriera passivo di ossido di alluminio con uno strato barriera attivo. Il risultato è un materiale trasparente, con proprietà barriera pari o superiori a quelle offerte da un foglio d'alluminio sottile, in grado di mantenere il livello di ossigeno al di sotto dell'1% per più di un anno. Altri prodotti incorporano uno strato barriera di EVOH per proteggere i prodotti farmaceutici che necessitano di una protezione tanto contro l'ossigeno quanto contro l'umidità. Per proteggere i prodotti sensibili ai raggi UV ma confezionati in un imballaggio trasparente, al film può essere aggiunto un inibitore UV.

5.1 - Il PECVD, ossia la plasma enhanced chemical vapor deposition.

Abbiamo discusso nei capitoli precedenti il ruolo rilevante del trattamento superficiale nel migliorare le proprietà dei film. In particolare abbiamo analizzato il ruolo dei trattamenti corona e al plasma. In questo capitolo vogliamo invece discutere la possibilità di utilizzare il plasma atmosferico nella produzione di film barriera trasparenti. Il plasma atmosferico può essere infatti usato come parte del processo di deposizione e polimerizzazione del rivestimento dei substrati. L'uso del plasma nel coating è conosciuto come PECVD - plasma enhanced chemical vapor deposition. Il PECVD è un processo dove si deposita un film solido molto sottile su un substrato, film solido che è ottenuto da una fase vapore.

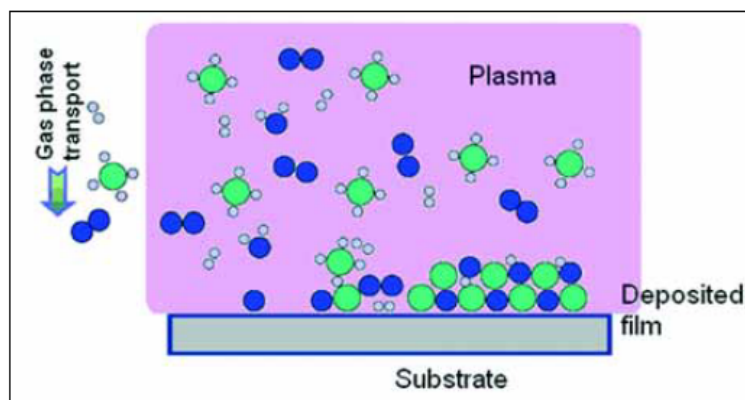


Fig.5.1 - La tecnica PECVD è comunemente usata per depositare strati di materiali isolanti e strati di silicio amorfo o policristallino. Il plasma stimola una reazione sul substrato di due o più fasi vapore, spezzandone le molecole e permettendo che le reazioni avvengano a temperature più basse di quelle del CVD convenzionale.

In questo processo, le specie da depositare sono generate nella scarica al plasma. La deposizione viene fatta usando gli stessi gas sorgente dei processi convenzionali CVD, ma a temperature molto più basse. Il processo CVD infatti richiede alte temperature per rompere i legami molecolari e così rilasciare dai gas sorgente, le specie reagenti desiderate. Nel PECVD, le reazioni chimiche avvengono quando si è creato il plasma dei gas reagenti, praticamente a temperatura ambiente.

Plasma è un qualsiasi gas nel quale ci sia una percentuale significativa di atomi o molecole ionizzati. Un plasma può essere creato da una scarica AC tra due elettrodi, con lo spazio tra di essi riempito di gas. I plasmi con una bassa frazione di gas ionizzato sono di grande interesse per il trattamento dei materiali perché lo scambio di energia tra gli elettroni e il gas neutro è quasi trascurabile. In questo plasma si ha una temperatura equivalente degli elettroni molto alta - decine di migliaia di Kelvin, pari a diversi elettronvolt (eV) di energia media - mentre gli atomi neutri restano a temperatura ambiente.

Gli elettroni energetici possono indurre molti processi che altrimenti sarebbero molto improbabili a bassa temperatura, come la dissociazione delle molecole del precursore e la creazione di grandi quantità di radicali. Poiché gli elettroni sono più mobili degli ioni, il plasma è di regola più positivo dell'oggetto con cui è in contatto. Atomi e molecole ionizzati sentono così una forza elettrostatica che li accelera verso le superfici vicine. Tutte le superfici esposte al plasma ricevono così un energico bombardamento da parte degli ioni. Questo bombardamento rimuove i contaminanti e cambia le proprietà delle superfici. Se la densità degli ioni è abbastanza alta, avviene la deposizione di un film sottile sul substrato. Questo processo è detto di sputtering. Inserendo nel plasma il precursore²² desiderato si può ottenere così un rivestimento della superficie.

5.2 - Il rivestimento barriera trasparente

L'interesse crescente nei film barriera trasparenti per l'imballaggio flessibile ci porta inevitabilmente a investigare quali possono essere i vantaggi dell'uso dei processi al plasma nella realizzazione dei coating barriera. Produrre una barriera trasparente significa tipicamente depositare ossidi inorganici o nitriti metallici su substrati. La deposizione di ossidi inorganici a bassa pressione è ormai di routine, però i processi e la strumentazione sono costosi.

La prospettiva di un possibile valore aggiunto come la deposizione di uno strato barriera di ossido inorganico usando un trattamento in linea, poco costoso, a pressione atmosferica, è estremamente attraente. Gran parte degli sforzi attuali sono diretti verso una polimerizzazione e ossidazione tramite plasma di composti organo-silanici per avere un deposito funzionale di ossido di silicio SiO_x su un substrato, ad esempio un film o un foglio di plastica. I composti organo-silanici sono in effetti la scelta più facile. Questi materiali sono ottimi perché liquidi a temperatura ambiente e perfetti per una evaporazione termica nel flusso del gas per il plasma. Le società che producono trattatori al plasma

²² In chimica una molecola si definisce precursore quando, in una reazione chimica, serve per la formazione di un'altra molecola.

atmosferico sono quindi direttamente coinvolte nello sviluppo di sistemi e metodologie di processo finalizzate alla deposizione di un sottile rivestimento di ossido di silicio SiO_x su substrati plastici, per trasformarli alla fine in film barriera.

Nel paragrafo seguente discuteremo un sistema al plasma pilota, studiato alcuni anni fa in Wolf, R., Sparavigna A. (2007), *Modifying the surface features - III - Printing flexible packaging*, sistema che depositava un film di SiO_x su plastica. Il deposito prodotto mostrava una riduzione della trasmissione di vapore acqueo. Ottenere un buon film barriera col plasma è quindi possibile, se viene realizzato un sistema completo, capace di produrre il deposito necessario con la giusta sequenza di processi di polimerizzazione.

5.3 - Il tunnel del plasma

La Figura 5.2 mostra un diagramma schematico di un reattore PECVD a pressione atmosferica che si può pensare applicato alla deposizione di ossido di silicio SiO_x a bassa temperatura. Il plasma è prodotto tra due elettrodi affiancati che permettono un trattamento al plasma senza avere un piano di scarica. Un generatore a radio-frequenza produce la scarica. I gas sono forniti alla linea di trattamento con un flusso controllato e possono venire miscelati in una camera di turbolenza e poi inviati al sistema di trattamento al plasma. La miscela dei gas, comprendente il tetrametildisilossano (TMDSO) e aria compressa, è usata per ottenere il deposito di SiO_x . I flussi relativi di TMDSO, elio e aria compressa sono scelti per ottimizzare la deposizione del film di ossido di silicio. Il coating di SiO_x è depositato su un substrato di poliestere e immediatamente esposto a un curing (una cura) al plasma di elio con la stessa potenza e frequenza del plasma di deposizione.

Tra le tante caratteristiche del film depositato, una importante per la shelf life dei prodotti è la permeabilità al vapore acqueo del film. Il fattore di trasmissione del vapore d'acqua (WVTR) è la grandezza relativa che si deve misurare. Le prove discusse in Wolf, R., Sparavigna A., *Modifying the surface features - III - Printing flexible packaging*, dicono che un rivestimento di 35 nm su un film di poliestere spesso 0.5 μm riduce la trasmissione del vapore acqueo da un valore di 46 $\text{g}/(\text{m}^2\text{-giorno})$ ad un valore di 33 $\text{g}/(\text{m}^2\text{-giorno})$.

L'insieme dei trattatori al plasma può essere accoppiato con un evaporatore per avere la possibilità di evaporare precursori liquidi e solidi. Il precursore del rivestimento da depositare è immesso nell'evaporatore e riscaldato alla temperatura di evaporazione. Se il precursore è solido, viene liquefatto prima di essere mandato all'evaporatore. Per l'evaporazione, un intervallo di temperatura da 70 a 100°C è sufficiente per la maggior parte dei materiali d'interesse. Il precursore evaporato è fornito al sistema di trattamento rimuovendolo dalla camera di evaporazione con un flusso di elio. Il gas per produrre il plasma è così miscelato col vapore prima di essere mandato ad alimentare il plasma tra gli elettrodi. L'utilizzo del plasma permette così la deposizione di un precursore liquido, atomizzato e spruzzato sopra la superficie del substrato quando questo passa attraverso il plasma. Se le dimensioni delle particelle del liquido atomizzato permettono la formazione di un film liquido sul substrato, l'effetto del plasma e del successivo curing producono un risultato simile a quello prodotto dalla deposizione dal vapore.

Diverse unità di trattamento possono essere combinate sulla stessa linea in un unico

sistema a tunnel per ottenere la versatilità necessaria a costruire un processo di deposizione del prodotto finale richiesto (vedi Fig.5.2). Il sistema comprende una prima unità al plasma convenzionale, usata per pulire la superficie del substrato e aumentare l'adesione del deposito, rimuovendo l'umidità e altre piccole molecole. Una unità combinata plasma - deposizione è quindi usata per depositare il precursore vaporizzato. Una unità di curing è usata dopo la deposizione per polimerizzare il precursore e formare il film solido sul substrato. L'unità può essere una lampada all'infrarosso, un fascio elettronico, una lampada a ultravioletti, o una sorgente di luce visibile. Nei due ultimi casi, è necessario aggiungere un appropriato fotoiniziatore²³ nel precursore prima della vaporizzazione. Il trattamento termina con un'altra unità al plasma per aumentare il curing e uniformare la superficie del rivestimento e migliorarne ulteriormente le proprietà. Vari metodi Plasma Enhanced CVD sono usati per diverse applicazioni, come mostrato dalla letteratura scientifica. Tra questi troviamo anche parecchi metodi a pressione atmosferica, Atmospheric-Pressure Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (AP-PECVD), ossia metodi che sono proprio come quello dell'impianto pilota discusso nel 2007.

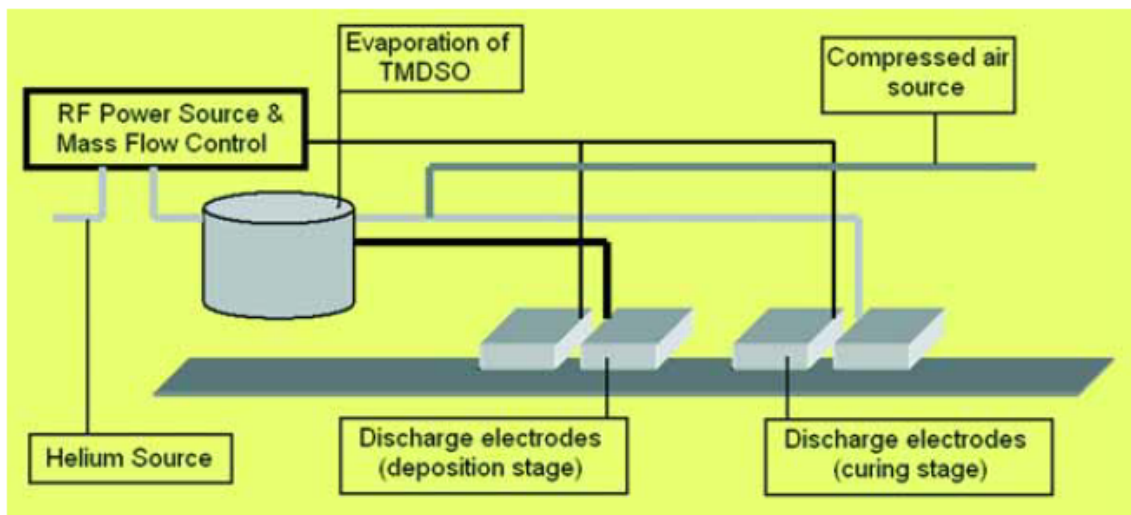


Fig.5.2a - Nel tunnel del plasma, il processo di deposizione del precursore fornito, attraverso il plasma, in miscela con elio e aria compressa è seguito dal processo di curing al plasma. Il tunnel quindi usa il plasma per la deposizione e per il curing. Sotto i trattatori scorre il film su cui viene fatto il deposito. A questi elementi base per un processo AP-PECVD, Atmospheric-Pressure Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, se ne possono aggiungere altri, come mostrato nello schema seguente,

23 Un fotoiniziatore è una sostanza che, se esposta alla luce ultravioletta, rilascia sostanze che attivano le reazioni di polimerizzazione. Un fotoiniziatore è tipicamente usato delle vernici UV poliesteri e acriliche.

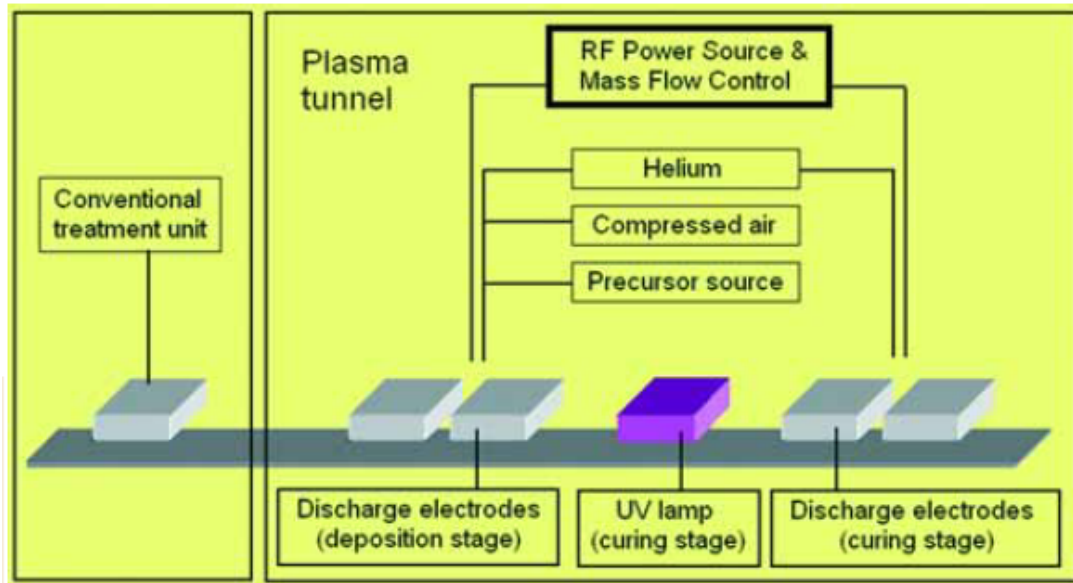


Fig.5.2b - Nel tunnel del plasma è facile inserire altri sistemi per il curing del rivestimento, come per esempio un primo trattatore convenzionale e una lampada UV per il curing per la fotopolimerizzazione.

5.4 - Migliorare le superfici

Substrati organici di polipropilene, polietilene e poliestere di vari spessori possono essere rivestiti nei tunnel al plasma usando diversi materiali come precursore, adatti a ottenere le proprietà desiderate del coating. Per esempio, substrati di poliestere possono essere rivestiti con la deposizione del vapore in plasma di elio a pressione atmosferica, usando materiali vaporizzati a base di silicio (silossani, alchilsilani, amminosilani, silsesquiosani) immessi nel flusso del gas di plasma e quindi diffusi nell'area di trattamento al plasma. Il risultato del rivestimento migliora le proprietà della superficie, conferendo al film un carattere di barriera al vapore acqueo e all'ossigeno, resistenza al graffio e all'abrasione, resistenza all'aggressione chimica e basso attrito.

Risultati positivi sono ottenuti con precursori a base di fluoro (fluorocarbonici, fluorosiliconi) per avere proprietà idrofobiche e oleofobiche della superficie (Fig. 5.3). Precursori col cloro (clorocarbonici, clorosiliconici) producono barriere con proprietà biocida; i precursori con complessi organo-metallici (complessi di argento, rame o alluminio) producono rivestimenti barriera capaci di dissipare la scarica elettrostatica, con proprietà biocida.

I tre esempi riportati nella Tabella illustrano la combinazione di processi realizzabili nel tunnel del plasma. I test della tabella hanno lo stesso substrato (un film PET), usano l'elio

come gas per il plasma e il precursore in percentuale variabile nella miscela. I dati sperimentali raccolti mostrano che il coating di substrati col plasma atmosferico è possibile e che si ottiene un risultato con proprietà paragonabili a quelle del coating ottenuto col plasma a bassa pressione. Il tunnel al plasma può essere usato per trattare e modificare le proprietà superficiali di substrati organici e inorganici senza dispositivi per il vuoto o limitazioni nello spessore del materiale. Sulla base dei dati già raccolti, possiamo dire che ci possono essere molti altri composti polimerizzabili col plasma atmosferico e molte altre metodologie da studiare e applicare.

Il sistema composto da diverse unità al plasma che abbiamo qui schematicamente mostrato, è abbastanza flessibile da permettere lo studio di svariati processi. Proprio per la sua modularità, è anche adatto a essere trasformato in sistema industriale.



Fig. 5.3 - Esempi di superfici idrofobiche e oleofobiche. Per idrofobicità si intende la proprietà di alcune specie chimiche di essere respinte dall'acqua. Si utilizza il termine in senso più ampio per indicare la proprietà di materiali di non assorbire e non trattenere acqua al loro interno o sulla loro superficie. Oleofobicità è invece la stessa cosa ma per le sostanze oleose.

5.5 - Tabelle

Tre procedure per ottenere risultati idrofobici/oleofobici, idrofilici/anti-appannamento, e azione biocida/antibatterica sono ora proposti (sempre da Wolf, R., Sparavigna A., Modifying the surface features - III - Printing flexible packaging). Le stesse procedure sono state applicate a film di poliestere, polipropilene, polietilene, policarbonato, poliammide, polimide e derivati della cellulosa, carta e tessuti e TNT con risultati simili.

Example 1	HYDROPHOBIC/OLEOPHOBIC
Pre-treatment	Plasma gas: helium
Deposition	Precursor liquid fluoroacrylate monomer (with 5% Irgacure-184 photoinitiator)
Mixing step	Mixed with plasma gas prior to injection (plasma gas: helium)
Curing	Low Pressure Mercury UV Lamp
Post-Treatment	Plasma gas: helium with 5% acetylene
Results	The resulting coated product exhibited hydrophobic and oleophobic properties with excellent adhesion to the substrate.

Example 2	HYDROPHILIC/ANTI-FOG
Pre-treatment	Plasma gas: helium
Deposition	Precursor liquid polyethyleneglycol monoacrylate (with 5% Irgacure-184 photoinitiator)
Mixing step	Mixed with plasma gas prior to injection (plasma gas: helium)
Curing	Low Pressure Mercury UV Lamp
Post-Treatment	Plasma gas: helium with 5% acetylene
Results	The resulting coated product exhibited hydrophilic and anti-fog properties with excellent adhesion to the substrate.

Example 3	BIOCIDE/ANTI-BACTERIAL
Pre-treatment	Plasma gas: helium
Deposition	Precursor liquid acrolin and/or chlorinated acrylate with 5% Irgacure-184 photoinitiator)
Mixing step	Mixed with plasma gas prior to injection (plasma gas: helium)
Curing	Low Pressure Mercury UV Lamp
Post-Treatment	Plasma gas: helium with 5% acetylene
Results	The resulting coated product exhibited biocide/anti-bacterial properties with excellent adhesion to the substrate.

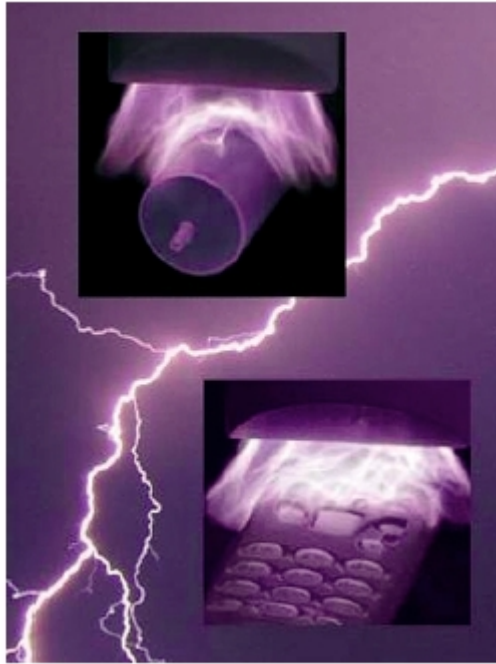


Fig.6.1: Il trattamento al plasma è anche applicabile ad oggetti tridimensionali.

- 6 -

II FOTOINNESTO

Le poliolefine, come ad esempio il polipropilene, hanno una superficie con pochissimi gruppi funzionali polari. La mancanza di funzionalità polare rende la superficie poco bagnabile e con una così scarsa adesione ad essa, che diventa difficile applicare sul substrato coloranti o inchiostri, film adesivi o rivestimenti.

Per aumentare la bagnabilità, ed anche l'adesione al substrato, si possono applicare trattamenti preparatori fiamma o corona. Questi trattamenti producono sul substrato dei gruppi polari: è proprio la presenza di questi gruppi attivi a far aumentare l'energia superficiale. Il trattamento fiamma o corona non è però stabile nel tempo, e può non essere omogeneo; si possono creare di conseguenza dei difetti nella stampa e nel rivestimento del substrato. La tecnologia al plasma atmosferico è invece capace di modificare in modo omogeneo la chimica della superficie, accrescendo la capacità di coloranti e inchiostri, adesivi e rivestimenti di legarsi ad essa, sia nel caso di substrati piani che nel caso di oggetti tridimensionali (Fig. 6.1). L'effetto sulla superficie del trattamento al plasma ha inoltre una vita significativamente più lunga di quello ottenuto col trattamento corona.

Ci sono però alcuni substrati che sono veramente difficili da trattare, ai quali anche il

plasma non è capace di dare una tensione superficiale sufficientemente stabile nel tempo. La superficie del polimero deve essere allora ulteriormente trattata con il fotoinnesto di un primer adeguato. Il trattamento combinato plasma/fotoinnesto - la superficie è prima trattata al plasma e poi fotoinnestata con un monomero - offre un modo, altamente versatile, per migliorare l'adesione d'inchiostri, rivestimenti ed adesivi sulle plastiche.

Il fotoinnesto è una nanotecnologia fotochimica. Nel fotoinnesto si ha la formazione di un legame chimico tra il supporto polimerico, ossia la superficie del film, ed un monomero o un oligomero opportuno, innestato per modificare le proprietà fisiche e chimiche della superficie. Se il monomero o l'oligomero innestato è pure fotoreattivo e/o si aggiungono sistemi di fotosensibilizzazione appropriati, contemporaneamente al fotoinnesto si produce una superficie che può essere successivamente fotopolimerizzata. In questo processo successivo è possibile creare, per esempio, una struttura a membrana formata da un copolimero capace di immobilizzare determinate specie reattive, per realizzare ad esempio una superficie autopulente. Oppure si può semplicemente polimerizzare sul substrato inchiostri o coating con un trattamento UV.

Le superfici dei film delle poliolefine hanno proprietà di bagnabilità ed adesione così povere che è difficile non solo applicare su di esse un inchiostro ma anche applicare il primer per il fotoinnesto. Il primer stesso, infatti, deve essere ancorato al film: il trattamento al plasma attiva la superficie e crea su di essa dei siti dove i monomeri da fotoinnestare possono essere ancorati con il curing UV (Fig. 6.2).

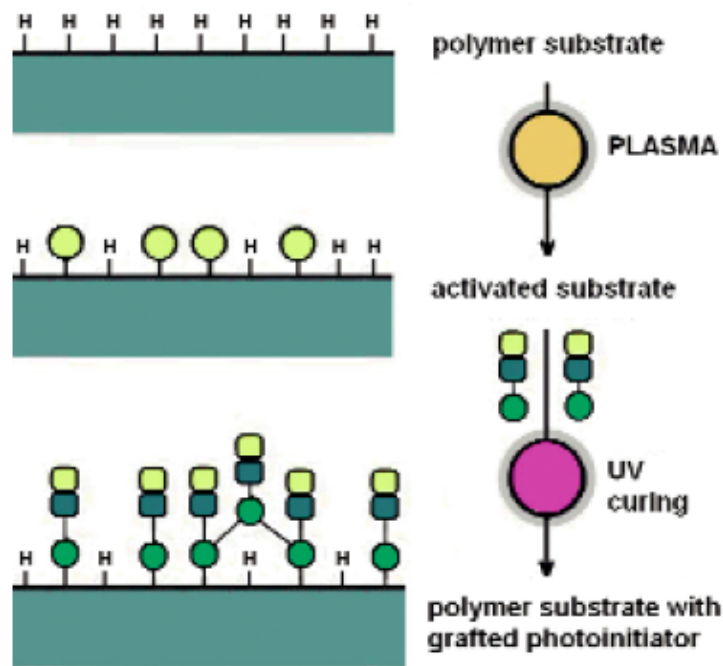
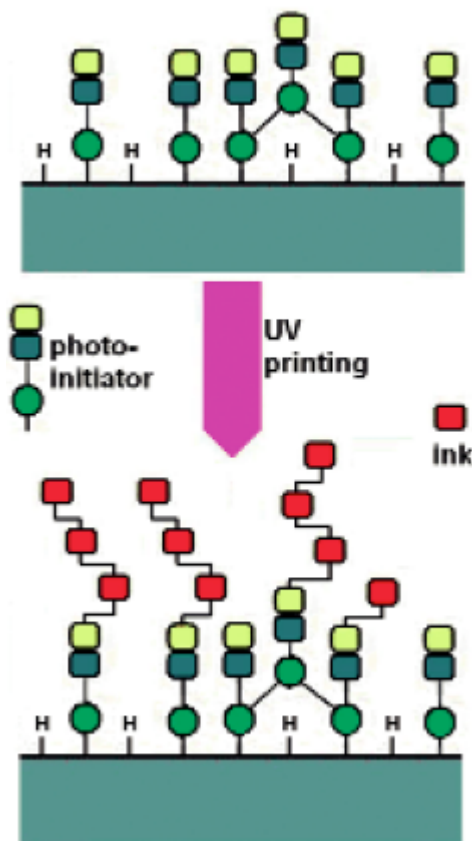


Fig. 5.2: Su un substrato attivato dal trattamento al plasma, un monomero viene fotoinnestato ed ancorato alla superficie con curing UV.

6.1 - Plasma atmosferico e fotoinnesto

Il plasma ha la capacità di produrre un gran numero di specie chimiche reattive in gas a bassa temperatura. La produzione delle specie reattive avviene in modo uniforme e costante su aree abbastanza grandi. Nel passato, la maggior parte dei trattamenti al plasma avveniva a bassa pressione in camere a vuoto. Adesso sono disponibili dei sistemi che lavorano a pressione atmosferica: questi sistemi costituiscono un'alternativa molto vantaggiosa, costando decisamente meno dei sistemi a vuoto.

Inoltre i sistemi roll-to-roll al plasma atmosferico hanno raggiunto la possibilità di operare alle velocità industriali richieste dal converting. Questi sistemi producono una scarica a bagliore in un gas a bassa temperatura, tipicamente sotto i 300 °C, con deposizione di specie reattive su aree sempre molto grandi, quelle tipiche dell'industria del converting. Confrontato con la scarica corona, il plasma atmosferico ha dei vantaggi: 1) produce un'attivazione della superficie più omogenea ed uniforme, 2) accresce la micro-rugosità della superficie e la libera da impurità e 3) v'introduce delle specie attive. La densità di potenza del plasma atmosferico non è però tale da danneggiare il materiale polimerico. Dopo aver attivato la superficie con un trattamento preparatorio fisico, ad esempio al plasma atmosferico, si può procedere al fotoinnesto.



Il materiale fotosensibile da innestare sulla superficie è preparato in forma di soluzione. La soluzione liquida (a base acquosa o con solventi) è applicata dopo il trattamento preparatorio della superficie, in piccolissima quantità, circa 1 g/m². La soluzione può essere applicata con un sistema di stampa e poi il supporto liquido può essere rimosso per evaporazione.

Il monomero fotoreattivo, che ci servirà nei successivi processi di stampa o di coating, è quindi ancorato sulla superficie con l'esposizione a luce UV. L'ancoraggio del fotoiniziatore alla superficie assicura al prodotto una stabilità durante la permanenza in magazzino praticamente illimitata, poiché livello della tensione superficiale e bagnabilità assumono un valore permanente. Quando la superficie viene in seguito trattata e fotopolimerizzata in un processo di stampa o di coating, il fotoiniziatore ancorato alla superficie reagisce e forma un legame chimico tra l'inchostro di stampa o il coating e la superficie stessa (Fig. 6.3).

Fig. 6.3 - Dopo il fotoinnesto, sulla superficie può essere applicato l'inchostro e fissato con un curing UV.

Il vantaggio del trattamento combinato plasma-fotoinnesto sta in un perfetto adattamento della soluzione del materiale da fotoinnestare alla superficie polimerica, resa uniformemente attiva dal plasma. La pulizia della superficie ed il microetching realizzato dal plasma sono ulteriori fattori positivi che rendono preferibile l'utilizzo del plasma atmosferico rispetto al pretrattamento corona, poiché l'ancoraggio nel caso del plasma è decisamente superiore.

- 7 -

POLIMERI ANTISTATICI PER IL PACKAGING

La scarica elettrostatica è un improvviso moto di cariche, dovuto alla presenza di elettricità statica su materiali isolanti. La scarica è spesso generata per effetto triboelettrico, effetto che consiste nella separazione delle cariche elettriche quando dei materiali sono prima messi a contatto e poi separati. È un fenomeno che si sperimenta facilmente quando si rimuove un imballaggio in plastica. La carica prodotta triboelettricamente crea un potenziale elettrico che a sua volta genera la scarica elettrostatica (in inglese, ESD ElectroStatic Discharge). L'induzione è un'altra causa di eventi ESD: l'induzione elettrostatica avviene quando un oggetto carico causa una redistribuzione delle cariche sulla superficie di un altro oggetto. La scarica si manifesta quando questo secondo oggetto viene a contatto con un conduttore.

La forma più visibile della scarica è la scintilla, causata da un forte campo elettrico che crea nell'aria un canale ionizzato e quindi conduttore. Spesso la scarica avviene senza essere vista od udita. In questo caso la quantità di carica coinvolta è relativamente piccola ma sufficiente per danneggiare quei componenti elettronici che sono particolarmente suscettibili ai fenomeni ESD (Fig. 7.1).



Fig. 7.1 - Sull'imballaggio è necessaria un'etichetta di avvertimento, perché anche una carica relativamente piccola può danneggiare un prodotto sensibile alle cariche elettrostatiche.

La prevenzione delle scariche elettrostatiche consiste nell'utilizzare dei materiali per imballaggio che non permettano l'accumulo di carica e, per gli operatori, degli indumenti da lavoro appropriati. Anche il controllo dell'umidità dell'aria è importante: un sottilissimo strato di umidità sulla superficie del polimero funge da conduttore e previene così l'accumulo di carica dissipandola.

7.1 - I polimeri più comuni e la scarica elettrostatica

Le poliolefine, le resine fluorurate e il poliestere sono tra i materiali polimerici più comuni. Tra le poliolefine, il polietilene a bassa densità LDPE è forse quello più economico ma che mostra buona resistenza agli agenti chimici e può essere usato come buon isolante elettrico. Per gli imballaggi antistatici, il polietilene a bassa densità è modificato con filler conduttori opportuni. Tra le resine fluorurate il PTFE²⁴ ha oltre ad inerzia chimica e termica, un'eccellente capacità di isolamento elettrico. Il PTFE è però molto triboelettrico e spesso crea dei problemi al controllo dell'elettricità statica quando viene maneggiato. Il PTFE non ha forme conduttive ma vi sono resine fluorurate che possono formare dei compositi con filler conduttivi. Infine abbiamo il poliestere; questo è il nome generico di una gran famiglia di polimeri, il più comune ed usato è il PET polietilene tereftalato. Le resine PET sono delle eccellenti barriere agli agenti chimici ed all'umidità; sono atossiche e quindi utili per imballaggi di cibi e farmaci. Nell'industria elettronica il PET è spesso utilizzato come materiale per imballaggio, quando la resina è modificata per dissipare la carica statica.

7.2 - Aumentare la dissipazione

Nel loro stato naturale, ossia senza additivi, le plastiche commerciali sono isolanti elettrici. Le cariche depositate sulla loro superficie vi restano per un lungo tempo. Più è lunga la loro permanenza sulla superficie e più è facile che diano luogo a una scarica, causando danni all'elettronica in contatto o vicino al polimero. La vita media di queste cariche è il tempo di dissipazione. Questo tempo è il prodotto tra la resistività elettrica del materiale e la permittività dielettrica, vale a dire l'abilità di accumulare una carica elettrica quando il materiale è soggetto ad una differenza di potenziale. Per avere la dissipazione della carica statica dobbiamo aumentare la conducibilità e ridurre la permittività. L'aggiunta di additivi conduttori al polimero, mentre riduce la resistività del materiale, tende però a farne crescere la permittività, in modo proporzionale alla quantità di additivo. Il problema quindi della dissipazione della carica nei polimeri è tutt'altro che semplice.

²⁴ Il politetrafluoroetilene (PTFE) è un polimero appartenente alla classe dei perfluorocarburi (PFC) derivanti dal tetrafluoroetene. Normalmente è più conosciuto attraverso le sue denominazioni commerciali Teflon, Fluon, Algoflon, Hostaflon, Inoflon e Guaflon, in cui al polimero vengono aggiunti altri componenti stabilizzanti e fluidificanti per migliorarne le possibilità applicative, oppure cariche a base di silice, carbone, bronzo, inox e solfato di bario per incrementare le prestazioni in ambito meccanico, pneumatico o chimico, così come per applicazioni farmaceutiche.

Ricordiamo che ci sono diversi modi di rendere i polimeri dissipativi o conduttori. I metodi più comuni sono quelli di aggiungere al polimero degli additivi chimici, dei filler conduttori o anche utilizzare dei polimeri intrinsecamente dissipativi. Le resine raggiungono il range dissipativo (da 10^4 a 10^{12} Ohm/□) quando una percentuale sufficientemente alta di agenti antistatici viene aggiunta in miscela (si veda la Fig. 7.2 per lo spettro della conduttività). Gli antistatici sono dissolti nella plastica fusa e diventano attivi dopo la solidificazione, quando migrano verso la superficie del polimero.

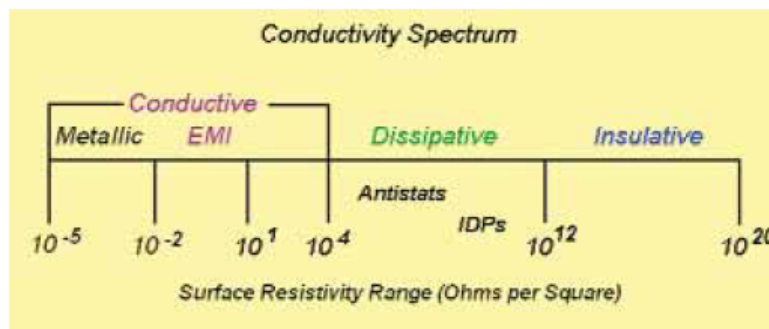


Fig.7.2 - Spettro della conducibilità elettrica in funzione della resistività superficiale valutata in Ohm/□

Di solito gli agenti antistatici sono molecole composte da una parte idrofila e da una parte lipofila; la coda lipofila interagisce bene col polimero mentre quella idrofila interagisce bene con umidità e ioni. La coda (vedi Fig. 7.3 e l'articolo di R. B. Rosner, 2001) agisce come ancoraggio delle molecole alla superficie del polimero.

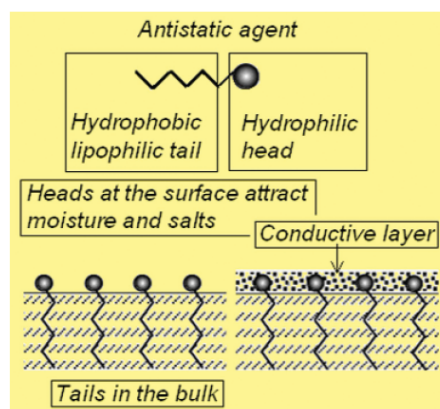


Fig.7.3 - Le molecole antistatiche hanno una parte idrofila ed una parte idrofoba. Le code idrofobe, che interagiscono bene col polimero, ancorano le molecole. Le teste polari attraggono umidità e ioni e formano un sottile strato conduttore. La superficie del polimero è così capace di dissipare la carica elettrica.

La testa polare idrofila attira vapore d'acqua e ioni dall'ambiente creando sulla superficie della plastica un sottilissimo film conduttore. Questo film permette alla carica elettrica di scorrere e rende la plastica dissipativa. La conducibilità è migliorata ma la permittività rimane quella del polimero.

Un meccanismo simile di dissipazione della carica è quello creato dai polimeri intrinsecamente dissipativi (Inherently Dissipative Polymers IDPs). Mescolati alla resina dal 10 al 30%, i polimeri IDP sono capaci di abbassare la resistenza del materiale nell'intervallo tra 10^9 e 10^{12} Ohm/□. Un esempio di IDP è l'ossido di polietilene (PEO), la cui struttura è mostrata in Fig. 7.4. La sola differenza nella struttura tra PEO e polietilene sta nell'atomo di ossigeno inserito tra gruppi metilici. L'atomo d'ossigeno cambia la chimica del polimero, aggiungendo un carattere polare alla catena. Quest'atomo attrae molecole d'acqua e ioni, e la conduzione avviene con gli ioni che saltano da ossigeno ad ossigeno, viaggiano lungo la catena del PEO.

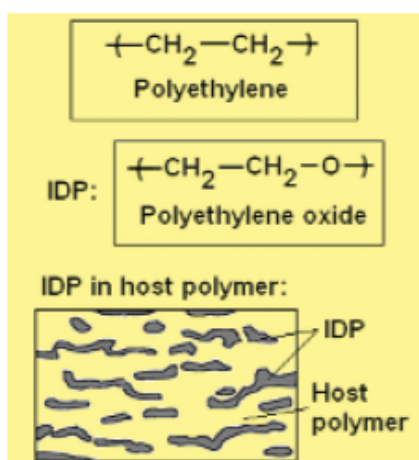


Fig. 7.4 - La catena del PEO ha un atomo di ossigeno inserito tra le unità del PE. L'ossigeno attrae vapor d'acqua e ioni e quindi il PEO diventa un agente antistatico per il polimero che lo contiene.

7.3 - I filler

Un metodo ben conosciuto per rendere la plastica elettricamente dissipativa o conduttiva è quello di caricarla con filler conduttori. Tra i filler più usati ci sono le micro-particelle metalliche, le fibre metalliche e di carbonio e le polveri di carbonio o nerofumo. I fattori che determinano le proprietà di conduzione dei compositi con filler sono la conducibilità e la forma delle particelle e la loro percentuale nella miscela. La resistività del polimero dipende dalla resistività specifica del filler. Questo parametro è fondamentale se si vogliono avere imballaggi utili a schermare anche le interferenze elettromagnetiche (electromagnetic interference EMI). Il nerofumo ad esempio produce dei polimeri adatti al

packaging antistatico, mentre le particelle d'argento danno al polimero una resistività di circa 10^{-2} Ohm-cm, sufficientemente bassa da poterlo usare anche per la schermatura elettromagnetica.

Il carico dei filler, ossia la loro percentuale in volume, è molto importante per la conducibilità finale del polimero. Per basse percentuali, la conducibilità del composito rimane invariata poiché la resina isola elettricamente le particelle del filler. Aumentando il carico dei filler si raggiunge la cosiddetta "soglia di percolazione": la resistività elettrica del composito si abbassa drasticamente perché le particelle sono praticamente a contatto le une con le altre e creano una rete conduttiva continua nel polimero. Attraverso questa rete la corrente elettrica percola nel materiale. Un'aggiunta ulteriore di filler al polimero non è necessaria e non migliora neppure la conducibilità del composito.

Nel creare questa rete connessa, la forma delle particelle svolge un ruolo cruciale. I filler a forma sferica richiedono fino al 40% di carico per raggiungere la soglia di percolazione mentre le particelle con forma più elaborata sono usate in percentuale notevolmente minore. Per esempio, il nerofumo è ottimo perché tende a formare agglomerati ampi e molto ramificati. La stessa cosa vale per le fibre di carbonio, dove un carico di poche percentuali di volume basta a raggiungere la soglia di percolazione.

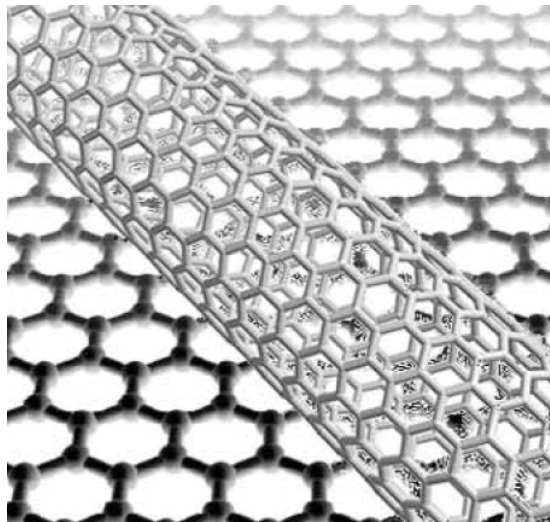


Fig. 7.5 - Una rappresentazione di un nanotubo di carbonio su un piano di grafite. Il nanotubo è un foglio di grafite arrotolato. Le sue proprietà dipendono da come la graife è arrotolata.

7.4 - I nanotubi di carbonio

Tra i filler più recenti usati, troviamo infine i nanotubi di carbonio. Sono nanotubi che hanno una straordinaria resistenza meccanica, delle proprietà elettriche uniche e sono ottimi conduttori di calore. La loro scoperta non è recente ma solo ora è possibile averne una produzione di sintesi relativamente grande. Poiché questi tubi di diametri nanometrici hanno un rapporto d'aspetto (lunghezza/diametro) molto grande, essi possono creare la

rete conduttiva nel polimero con carichi molto più bassi rispetto ai carichi dei filler micrometrici. La resistività elettrica si riduce drasticamente e la permittività non cresce: i nanotubi sono filler che danno quindi un tempo di permanenza basso e un rilassamento della carica veloce, anche a basse percentuali di volume di carico.

L'eventuale costo di produzione dei nanotubi può essere compensato dal fatto che questi materiali riducono gli effetti negativi sul composito che si osservano quando si utilizza un carico elevato di filler conduttori. Un basso carico di filler significa infatti mantenere le proprietà intrinseche del packaging ed avere un'eccellente qualità della superficie del polimero.

Dopo questa discussione su alcune problematiche relative ai film polimerici per imballaggio, si propongono alcuni riferimenti utili per approfondire i temi proposti.

Riferimenti

Bentley, D. J. Jr. (2001). Coaters and Primers: Should You Apply In- or Out-of-Line? Published: August 01, 2001, PFFC, Paper, Film & Foil Converter - al link <https://www.pffc-online.com/magazine/494-paper-coaters-primers-apply>

Cui, L., Rabade, A. N., Matos, M. A., Dubois, G. & Dauskardt, R. H. (2013). Improved Adhesion of Dense Silica Coatings on Polymers by Atmospheric Plasma Pretreatment. ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 8495–8504. [dx.doi.org/10.1021/am401921k](https://doi.org/10.1021/am401921k) |

ENI. Il coating di versalis: sostenibilità condivisa. https://www.versalis.eni.com/irj/go/km/docs/versalis/Contenuti%20Versalis/EN/Documenti/Documentazione/Brochure/Polietilene/Brochure/ESE_mon_coating_bro_248x210_1909_Final.pdf

Galderisi, S., Introduzione ai Film Polimerici, Magdata, al link <https://www.magdata.com/it/introduzione-ai-film-polimerici>

Haitao Zhang, Zheng Guo, Qiang Chen, Xinwei Wang, Zhengduo Wang, Zhongwei Liu (2016). Deposition of silicon oxide coatings by atmospheric pressure plasma jet for oxygen diffusion barrier applications, Thin Solid Films, Volume 615, Pages 63-68, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.06.042>.

Johnny, S. (2006). La politenatura della carta. XIII corso di Tecnologia per Tecnici Cartari edizione 2005/2006. <http://www.sanzeno.org/modules/DownloadManager/download.php?alias=utilizzi-della-carta-serafin-politenatura>

Kang, S., Mauchauffé, R., You, Y.S. et al. (2018). Insights into the Role of Plasma in Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Titanium Dioxide Thin Films. Sci

Rep 8, 16684. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-35154-4>

Lagaron, J. M., Catalá, R., Gavara, R. (2004). Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials. *Materials Science and Technology*. 20: 1–7. doi:10.1179/026708304225010442. S2CID 135567487.

Lo Priore, T. (2019). Atif DOC 11: il rullo anilox in flessografia. Associazione tecnica italiana per la flessografia. Documento Atif al seguente link https://www.atif.it/wp-content/uploads/2019/04/5_ATIF_DOC_11.pdf

Mokwena, K. K., Tang, J. (2012). Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 52 (7): 640–650. doi:10.1080/10408398.2010.504903. PMID 22530715. S2CID 28396532.

Rosner, R. B. (2001). Conductive Materials for ESD Applications: An Overview, *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 1, 9-16. DOI: 10.1109/7298.946455

Sparavigna, A. C. (2008). Antistatic polymers for packaging. *CONVERTER: Flessibili, Carta, Cartone*, vol. 70, pp. 38-45.

Sparavigna, A. C. (2019). Engineered Polymers in Packaging: Some Solutions to Prevent Electrostatic Discharge, *International Journal of Sciences* 02, 116-123 DOI: 10.18483/ijSci.1928

Wolf, R., Sparavigna A. (2007). Modifying the surface features - I - Extruded films. *CONVERTER: Flessibili, Carta, Cartone*, vol. 64, pp.22-30.

Wolf, R., Sparavigna A. (2007). Modifying the surface features - II - Extrusion and lamination. *CONVERTER: Flessibili, Carta, Cartone*, vol. 65, pp.78-86.

Wolf, R., Sparavigna A. (2007). Modifying the surface features - III - Printing flexible packaging. *CONVERTER: Flessibili, Carta, Cartone*, vol.66, pp.28-38.

Wolf, R., Sparavigna A., Ellwanger, R. (2007). Modifying the surface features - IV - Clear barrier films. *CONVERTER: Flessibili, Carta, Cartone*, vol. 67, pp. 72-85.

Wolf, R., Sparavigna A. (2007). Modifying the surface features - V - Photografting. *CONVERTER: Flessibili, Carta, Cartone*, vol. 68, pp. 96-102.

Wolf, R., Sparavigna A. (2007). Plasma revolution in flexible packaging printing, *CONVERTER: Flessibili, Carta, Cartone*, vol. 57, pp. 14-26.

Wolf, R., Sparavigna A. (2010). Role of Plasma Surface Treatments on Wetting and Adhesion. *Engineering Vol.2 No.6*, July 1, 2010 DOI: 10.4236/eng.2010.26052