

# POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali



**Politecnico  
di Torino**

Tesi di Laurea Magistrale

**Valorizzazione di PET proveniente da  
processi di riciclo meccanico in materiali  
compositi "all-polymers"**

**Relatori**

Prof.ssa Rossella ARRIGO

Prof. Alberto FRACHE

**Candidato**

Alberto TAVERNA

*Marzo 2022*



# Indice

|                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Elenco delle tabelle</b>                                            | v   |
| <b>Elenco delle figure</b>                                             | vii |
| <b>1 Introduzione</b>                                                  | 1   |
| <b>2 Stato dell'arte</b>                                               | 3   |
| 2.1 Rifiuti plastici . . . . .                                         | 3   |
| 2.2 Riciclo delle materie plastiche . . . . .                          | 5   |
| 2.3 Politiche Europee per il riciclo . . . . .                         | 8   |
| 2.3.1 Normativa italiana sul riciclo delle materie plastiche . . . . . | 12  |
| 2.4 Riciclo del Polietilene Tereftalato . . . . .                      | 14  |
| 2.4.1 Struttura chimica, proprietà ed applicazioni . . . . .           | 15  |
| 2.4.2 Tipologie di riciclo del PET . . . . .                           | 15  |
| 2.5 Materiali compositi "all-polymers" . . . . .                       | 19  |
| 2.5.1 Materiali compositi "all-polymers" contenenti fibrille in PET    | 20  |
| <b>3 Materiali e Metodi</b>                                            | 31  |
| 3.1 Materiali . . . . .                                                | 31  |
| 3.1.1 Polietilene Tereftalato da riciclo . . . . .                     | 31  |
| 3.1.2 Polipropilene . . . . .                                          | 32  |
| 3.1.3 Polietilene . . . . .                                            | 32  |
| 3.2 Formulazione dei materiali compositi . . . . .                     | 33  |
| 3.2.1 Miscelatore discontinuo . . . . .                                | 33  |
| 3.2.2 Estrusore bivate co-rotante . . . . .                            | 34  |
| 3.2.3 Pressa a piani caldi . . . . .                                   | 36  |
| 3.3 Caratterizzazione dei materiali . . . . .                          | 36  |
| 3.3.1 Calorimetria differenziale a scansione . . . . .                 | 36  |
| 3.3.2 Reometro rotazionale . . . . .                                   | 38  |
| 3.3.3 Dinamometro . . . . .                                            | 39  |
| 3.3.4 Microscopia elettronica a scansione . . . . .                    | 40  |

|          |                                                                                    |           |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4</b> | <b>Risultati e discussione</b>                                                     | <b>43</b> |
| 4.1      | Caratterizzazione delle fibre provenienti da cinture . . . . .                     | 43        |
| 4.2      | Materiali compositi rinforzati con fibre di rPET . . . . .                         | 44        |
| 4.2.1    | Calorimetria differenziale a scansione - DSC . . . . .                             | 46        |
| 4.2.2    | Analisi reologiche . . . . .                                                       | 48        |
| 4.2.3    | Microscopia elettronica a scansione - SEM . . . . .                                | 50        |
| 4.2.4    | Proprietà meccaniche - prove di trazione . . . . .                                 | 52        |
| 4.2.5    | Caratterizzazione del composito PE_5%c-PET(260) - Effetto<br>dello stiro . . . . . | 57        |
| 4.2.6    | Compositi contenuti il 10% di fibre di PET . . . . .                               | 61        |
| 4.2.7    | Confronto tra i compositi contenenti il 5% e il 10% di fibre<br>di PET . . . . .   | 66        |
| 4.3      | Materiali compositi rinforzati con polvere di rPET . . . . .                       | 70        |
| 4.3.1    | Calorimetria differenziale a scansione - DSC . . . . .                             | 71        |
| 4.3.2    | Analisi reologiche . . . . .                                                       | 72        |
| 4.3.3    | Microscopia elettronica a scansione - SEM . . . . .                                | 73        |
| 4.3.4    | Proprietà meccaniche - prove a trazione . . . . .                                  | 74        |
| <b>5</b> | <b>Conclusioni</b>                                                                 | <b>77</b> |
|          | <b>Bibliografia</b>                                                                | <b>79</b> |



# Elenco delle tabelle

|      |                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1  | Influenza dei flakes di rPET sul diametro delle fibrille e sulle proprietà meccaniche . . . . .                                                                                                                                           | 27 |
| 3.1  | Parametri di processo utilizzati per la realizzazione del masterbatch                                                                                                                                                                     | 34 |
| 3.2  | Parametri di processo per i provini a matrice PE e PP . . . . .                                                                                                                                                                           | 36 |
| 3.3  | Parametri di processo per prove al reometro . . . . .                                                                                                                                                                                     | 40 |
| 4.1  | Profilo di temperatura e nome dei diversi materiali ottenuti . . . . .                                                                                                                                                                    | 46 |
| 4.2  | Valori d temperatura di fusione ( $T_m$ ), di cristallizzazione ( $T_c$ ), entalpia di fusione ( $\Delta H_m$ ) e cristallizzazione ( $\Delta H_c$ ) dei vari compositi PE_5%c-PET . . . . .                                              | 46 |
| 4.3  | Proprietà meccaniche del PE vergine e dei compositi contenenti il 5% in peso di fibre di rPET . . . . .                                                                                                                                   | 56 |
| 4.4  | <b>Nella colonna di sinistra:</b> diametro delle fibre di PE e i corrispondenti rapporti di stiro a caldo; <b>Nella colonna di destra:</b> diametro delle fibre di PE_5%c-PET(260) e i corrispondenti rapporti di stiro a caldo . . . . . | 57 |
| 4.5  | Profilo di temperatura e nome dei diversi materiali ottenuti . . . . .                                                                                                                                                                    | 61 |
| 4.6  | Valori d temperatura di fusione ( $T_m$ ), di cristallizzazione ( $T_c$ ), entalpia di fusione ( $\Delta H_m$ ) e cristallizzazione ( $\Delta H_c$ ) dei vari compositi PE_10%c-PET . . . . .                                             | 61 |
| 4.7  | Proprietà meccaniche del PE vergine e dei compositi contenenti il 10% in peso di fibre di rPET . . . . .                                                                                                                                  | 64 |
| 4.8  | Profilo di temperatura e nome dei diversi materiali ottenuti . . . . .                                                                                                                                                                    | 71 |
| 4.9  | Valori di temperatura di fusione, di cristallizzazione, entalpia di fusione e cristallizzazione dei vari compositi PP_PET . . . . .                                                                                                       | 71 |
| 4.10 | Proprietà meccaniche del PP vergine e dei compositi contenenti il 5% in peso di polvere di rPET . . . . .                                                                                                                                 | 75 |



# Elenco delle figure

|      |                                                                                                                                                                                                    |    |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1  | Produzione globale di plastica dal 1950 al 2015 [1] . . . . .                                                                                                                                      | 4  |
| 2.2  | Utilizzo globale di vari tipi di plastica nei vari settori [1] . . . . .                                                                                                                           | 4  |
| 2.3  | I polimeri più diffusi nel packaging e le percentuali di come i rifiuti vengono gestiti a livello europeo e mondiale [4] . . . . .                                                                 | 6  |
| 2.4  | Polimeri e loro principali applicazioni [5] . . . . .                                                                                                                                              | 7  |
| 2.5  | Economia lineare e circolare [7] . . . . .                                                                                                                                                         | 9  |
| 2.6  | La gerarchia dei rifiuti [8] . . . . .                                                                                                                                                             | 9  |
| 2.7  | Evoluzione del trattamento dei rifiuti di plastica post-consumo [12]                                                                                                                               | 10 |
| 2.8  | Evoluzione del trattamento dei rifiuti di imballaggio post-consumo [12]                                                                                                                            | 11 |
| 2.9  | Evoluzione del trattamento dei rifiuti di plastica post-consumo [12]                                                                                                                               | 13 |
| 2.10 | Evoluzione in Italia del trattamento dei rifiuti di imballaggio post-consumo [12] . . . . .                                                                                                        | 13 |
| 2.11 | Evoluzione in Italia del trattamento dei rifiuti post-consumo [12] . .                                                                                                                             | 14 |
| 2.12 | Quota di riciclo sulla totalità dei rifiuti nel 2018 . . . . .                                                                                                                                     | 14 |
| 2.13 | Struttura chimica del Polietilene Tereftalato [17] . . . . .                                                                                                                                       | 15 |
| 2.14 | Modulo elastico e resistenza all’impatto in funzione dei cicli di lavorazione . . . . .                                                                                                            | 17 |
| 2.15 | Sforzo a rottura e deformazione a rottura in funzione dei cicli di lavorazione . . . . .                                                                                                           | 18 |
| 2.16 | Schema della produzione di compositi microfibrillari [20] . . . . .                                                                                                                                | 20 |
| 2.17 | Microscopia SEM MFC 70PP/30PET processato a 210°C <b>(a)</b> basso ingrandimento (x450); e <b>(b)</b> alto ingrandimento (x600) . . . . .                                                          | 21 |
| 2.18 | Microscopia SEM MFC 70PP/30PET processato a 230°C <b>(a)</b> basso ingrandimento (x600); e <b>(b)</b> alto ingrandimento (x1000) . . . . .                                                         | 21 |
| 2.19 | Microscopia SEM MFC 70PP/30PET processato a 280°C <b>(a)</b> basso ingrandimento (x500); e <b>(b)</b> alto ingrandimento (x600) . . . . .                                                          | 22 |
| 2.20 | Confronto delle proprietà a flessione del PP puro, 70PP/30 IMBs. 70PP/30PET MFCs alle diverse temperature di lavorazione <b>(a)</b> modulo a flessione; <b>(b)</b> resistenza a flessione. . . . . | 22 |
| 2.21 | Schema del processo di realizzazione dei compositi fibrillari . . . . .                                                                                                                            | 23 |

|      |                                                                                                                                                                                                                      |    |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.22 | Immagini SEM dei blend PP/PET dopo l'estrusione e stiro ( <b>a</b> ) neat blend dopo l'estrusione con la fase di PET rimossa. ( <b>b-e</b> ) blend stirati con rapporti 2,5,8,10 con la fase di PP rimossa . . . . . | 24 |
| 2.23 | Variazione del storage modulus in funzione della frequenza per il PP, blend ottenuto tramite stampaggio ad iniezione e compositi microfibrillari preparati con rapporto di stiro 2,5,8,10 condotta a 205°C . . . . . | 25 |
| 2.24 | Curva sforzo-deformazione per il blend ed i compositi microfibrillari preparati con i rapporti di stiro di 2,5,8 e 10 . . . . .                                                                                      | 26 |
| 2.25 | Diametro fibrille in funzione del contenuto di rPET . . . . .                                                                                                                                                        | 27 |
| 2.26 | Modulo elastico in funzione della percentuale di rPET . . . . .                                                                                                                                                      | 28 |
| 2.27 | Modulo a flessione in funzione della percentuale di rPET . . . . .                                                                                                                                                   | 28 |
| 3.1  | Scheda tecnica delle polveri di PET provenienti da riciclo primario .                                                                                                                                                | 32 |
| 3.2  | Scheda tecnica PP Moplen HP500N . . . . .                                                                                                                                                                            | 32 |
| 3.3  | Scheda tecnica PE LUPOLEN 4261AG . . . . .                                                                                                                                                                           | 33 |
| 3.4  | Miscelatore discontinuo Brebender . . . . .                                                                                                                                                                          | 34 |
| 3.5  | Estrusore Process 11 [24] . . . . .                                                                                                                                                                                  | 35 |
| 3.6  | Profilo della vite estrusore Process 11 . . . . .                                                                                                                                                                    | 35 |
| 3.7  | Pressa a piani caldi . . . . .                                                                                                                                                                                       | 37 |
| 3.8  | Calorimetro differenziale a scansione Q20 [25] . . . . .                                                                                                                                                             | 38 |
| 3.9  | Reometro Ares . . . . .                                                                                                                                                                                              | 39 |
| 3.10 | Dinamometro Instron 5966 . . . . .                                                                                                                                                                                   | 41 |
| 3.11 | Misure del provino secondo la norma ISO 527A-5A . . . . .                                                                                                                                                            | 41 |
| 3.12 | SEM Zeiss . . . . .                                                                                                                                                                                                  | 42 |
| 4.1  | Curva DSC delle fibre di PET ricavate dalle cinture di sicurezza . .                                                                                                                                                 | 43 |
| 4.2  | Curva TGA delle fibre di PET ricavate dalle cinture di sicurezza . .                                                                                                                                                 | 44 |
| 4.3  | Immagine SEM fibre di rPET provenienti dalle cinture . . . . .                                                                                                                                                       | 45 |
| 4.4  | Ciclo di raffreddamento dell'analisi DSC . . . . .                                                                                                                                                                   | 47 |
| 4.5  | Ciclo di riscaldamento dell'analisi DSC . . . . .                                                                                                                                                                    | 48 |
| 4.6  | Prova di frequency sweep eseguita a 220°C . . . . .                                                                                                                                                                  | 49 |
| 4.7  | Prova di frequency sweep eseguita a 220°C . . . . .                                                                                                                                                                  | 50 |
| 4.8  | Prova di frequency sweep eseguita a 260°C . . . . .                                                                                                                                                                  | 51 |
| 4.9  | Prova di frequency sweep eseguita a 260°C . . . . .                                                                                                                                                                  | 52 |
| 4.10 | Immagine SEM del provino PE_5%c-PET(220) . . . . .                                                                                                                                                                   | 53 |
| 4.11 | Immagine SEM del provino PE_5%c-PET(220) . . . . .                                                                                                                                                                   | 53 |
| 4.12 | Immagine SEM del provino PE_5%c-PET(240) . . . . .                                                                                                                                                                   | 54 |
| 4.13 | Immagine SEM del provino PE_5%c-PET(260) . . . . .                                                                                                                                                                   | 54 |
| 4.14 | Immagine SEM del provino PE_5%c-PET(260) . . . . .                                                                                                                                                                   | 55 |
| 4.15 | Immagine SEM del provino PE_5%c-PET(260) . . . . .                                                                                                                                                                   | 55 |

|      |                                                                                                               |    |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.16 | Curva sforzo-deformazione del PE vergine e dei compositi contenenti il 5% in peso di fibre di rPET . . . . .  | 56 |
| 4.17 | Modulo Elastico in funzione del rapporto di stiro per il PE e il PE_5%c-PET(260) . . . . .                    | 58 |
| 4.18 | Modulo Elastico in funzione del rapporto di stiro per il PE e il PE_5%c-PET(260) . . . . .                    | 59 |
| 4.19 | Tensione a rottura in funzione del rapporto di stiro per il PE e il PE_5%c-PET(260) . . . . .                 | 60 |
| 4.20 | Modulo Elastico in funzione del rapporto di stiro per il PE e il PE_5%c-PET(260) . . . . .                    | 60 |
| 4.21 | Ciclo di raffreddamento dell'analisi DSC . . . . .                                                            | 62 |
| 4.22 | Ciclo di riscaldamento dell'analisi DSC . . . . .                                                             | 62 |
| 4.23 | Prova di frequency sweep condotta a 220°C . . . . .                                                           | 63 |
| 4.24 | Prova di frequency sweep condotta a 220°C . . . . .                                                           | 64 |
| 4.25 | Immagine SEM del provino PE_10%c-PET(220) . . . . .                                                           | 65 |
| 4.26 | Immagine SEM del provino PE_10%c-PET(240) . . . . .                                                           | 65 |
| 4.27 | Curva sforzo-deformazione del PE vergine e dei compositi contenenti il 10% in peso di fibre di rPET . . . . . | 66 |
| 4.28 | Confronto tra le curve reologiche ottenute con la prova di frequency sweep condotta a 220°C . . . . .         | 67 |
| 4.29 | Confronto tra le curve reologiche ottenute con la prova di frequency sweep condotta a 220°C . . . . .         | 68 |
| 4.30 | Confronto del modulo elastico per i diversi materiali compositi . . .                                         | 69 |
| 4.31 | Confronto dello sforzo massimo per i diversi materiali compositi . .                                          | 69 |
| 4.32 | Confronto della deformazione a rottura tra i diversi materiali compositi                                      | 70 |
| 4.33 | Prova di frequency sweep svolta a 190°C . . . . .                                                             | 72 |
| 4.34 | Prova di frequency sweep svolta a 190°C . . . . .                                                             | 73 |
| 4.35 | Immagine SEM del provino PP_2.5%p-PET . . . . .                                                               | 74 |
| 4.36 | Immagine SEM del provino PP_5%p-PET . . . . .                                                                 | 75 |
| 4.37 | Curva sforzo-deformazione del PP puro e dei compositi contenenti il 5% in peso di polveri di rPET . . . . .   | 76 |



# Capitolo 1

## Introduzione

Il riciclo negli ultimi anni sta acquisendo sempre più rilevanza a causa di una produzione crescente di rifiuti annessa a tutte le problematiche legate al consumo di risorse limitate e all'inquinamento. Tra questi rifiuti una parte considerevole è composta da materie plastiche, composta a sua volta da diversi tipi di polimeri come polietilene (PE), polipropilene (PP), polivinilcloruro (PVC), polietilene tereftalato (PET) e polistirene (PS). Tra i diversi polimeri termoplastici avviati a riciclo, il PET risulta essere quello in cui il processo tecnologico ha raggiunto i risultati più promettenti. L'esempio più esaustivo riguarda il recupero del PET proveniente da riciclo di bottiglie, il quale viene ri-granulato e messo nuovamente in commercio senza bisogno di processi complessi e costosi. Tuttavia, non tutto il PET avviato a riciclo può essere facilmente riutilizzato: per esempio il PET sottoforma di polveri molto fini non può essere utilizzato in questa forma poiché polveri di dimensioni ridotte non possono essere ri-estruse. Un'altra applicazione in cui questo materiale risulta difficilmente riciclabile fa riferimento al settore automotive. Lo scopo di questo lavoro di tesi è quello di trovare dei metodi per valorizzare il PET proveniente da processi che attualmente non trovano un impiego commerciale, in modo da evitare il deposito in discarica o il recupero energetico. In particolare, ci si è occupati della formulazione e caratterizzazione di materiali compositi all-polymers, sfruttando il PET come fase rinforzante. Il lavoro di ricerca si è svolto seguendo due approcci paralleli: il primo approccio è stato quello di introdurre una polvere di PET all'interno di una matrice poliolefinica e di processare i compositi all-polymers sottoponendoli all'effetto del flusso elongazionale in modo da verificare una possibile fibrillazione delle particelle di fase dispersa. La seconda strategia ha previsto di usare fibre in PET provenienti dal riciclo di cinture di sicurezza. Anche in questo caso, i compositi all-polymers ottenuti sono stati sottoposti al flusso elongazionale, consentendo di sfruttare le potenzialità delle operazioni di lavorazione dominate da tale regime di flusso per modificare la microstruttura dei materiali e, conseguentemente, migliorarne le proprietà finali. Nello specifico, il

presente lavoro di tesi è stato strutturato come segue:

- il primo capitolo affronta le tematiche legate ai rifiuti plastici e al loro riciclo, in particolare sono stati analizzate l'origine, la composizione e il loro impatto a livello ambientale. Successivamente si è analizzato il processo di riciclo per i rifiuti polimerici, mostrandone le varie tipologie, i vantaggi e gli svantaggi. Inoltre, viene mostrata una breve panoramica sulla politica attuata dall'Unione Europea per lo smaltimento dei rifiuti ed il loro riciclo, facendo un focus sulla situazione italiana. Infine, viene fatto un approfondimento sul riciclo del PET, in quanto è stato il materiale utilizzato per la realizzazione di questo lavoro sperimentale.
- Nel secondo capitolo sono descritti i materiali e gli strumenti che sono stati utilizzati durante il lavoro in laboratorio per il compimento di questa tesi. Nella prima parte vengono descritti i vari materiali utilizzati per la realizzazione dei compositi. Successivamente sono presentati i vari strumenti che sono serviti per la creazione dei campioni necessari alle caratterizzazioni e gli strumenti utilizzati per compierle.
- Nel terzo capitolo vengono illustrati e discussi i risultati ottenuti grazie alle prove svolte in laboratorio. In particolare, sono state svolte analisi sul comportamento reologico, sulla morfologia e sulle proprietà termiche e meccaniche dei materiali.



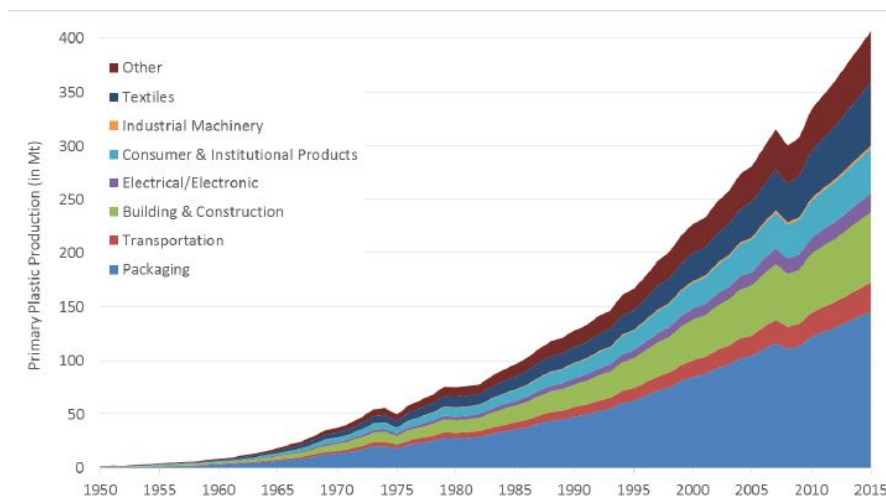
## Capitolo 2

# Stato dell'arte

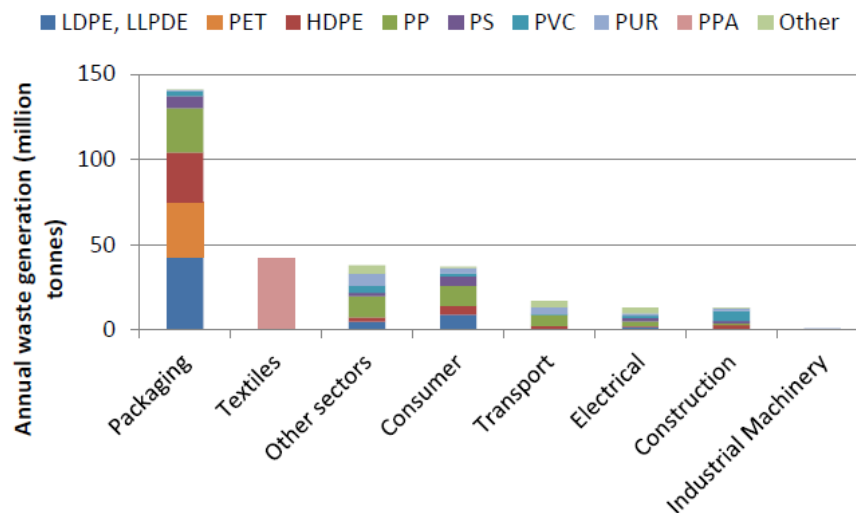
### 2.1 Rifiuti plastici

Un mondo senza la presenza di materie plastiche sembra oggi impensabile, ma non è stato sempre così; infatti fino agli anni cinquanta del secolo scorso la produzione globale di questi materiali era molto ridotta, per poi avere un aumento vertiginoso arrivando a toccare la quota di 407 Mtpa (Mega tonnellate prodotte per anno) nel 2015 (figura 2.1) sorpassando la produzione di molti altri materiali, ad eccezione dei materiali come gli acciai e i cementi. Questo aumento nella produzione di materie plastiche è frutto delle proprietà che caratterizzano questi materiali come: la loro facilità nell'essere processate in varie forme, la loro impermeabilità ai liquidi, la loro resistenza a degradazione chimica e fisica ed al loro basso costo di produzione [1]. Le materie plastiche, grazie alla loro versatilità, vengono utilizzate in vari settori come mostrato in figura 2.2.

Con l'aumento della produzione di materie plastiche però è anche cresciuta la presenza di questi materiali all'interno dei rifiuti, secondo i dati del 2018 redatti dalla OECD (Organization for Economic Co-operation and Development) si ha avuto un aumento considerevole della loro quota all'interno dei rifiuti solidi urbani (RSU) passando da meno del 1% del 1960 a più del 10% del 2005 considerando i paesi a medio-alto reddito [2]. Questo aumento della produzione di materie plastiche porta con sé alcune problematiche che negli anni stanno acquisendo sempre più importanza. La prima è legata al consumo energetico ed all'inquinamento che si sviluppano durante il processo di sintesi dei monomeri. Uno studio condotto nel 2012 ha stimato che le emissioni di gas serra legate alla sintesi dei polimeri è stato di 400 milioni di tonnellate, pari all'1% delle emissioni globali e che il consumo di combustibili fossili è stato pari al 4% dei consumi totali[1] . La seconda problematica è legata al corretto smaltimento dei rifiuti plastici che vengono prodotti. Questi possono essere divisi in due differenti tipologie:



**Figura 2.1:** Produzione globale di plastica dal 1950 al 2015 [1]



**Figura 2.2:** Utilizzo globale di vari tipi di plastica nei vari settori [1]

- Rifiuti plastici post-consumo: sono composti da tutti quei materiali che sono stati venduti ed utilizzati dopo la loro lavorazione. Al loro interno ci sono i rifiuti domestici, composti prevalentemente da packaging alimentare o da altri beni, ma anche quelli provenienti dalle attività commerciali fino all'agricoltura ed all'edilizia. Questi rifiuti sono difficili da raccogliere a causa della loro produzione che varia in base alle zone geografiche. Al loro interno inoltre, vi sono diversi tipi di polimeri che devono essere separati prima di poter essere avviati e possono contenere molte impurità, come ad esempio residui

alimentari, materiali non polimerici o materiali non riciclabili.

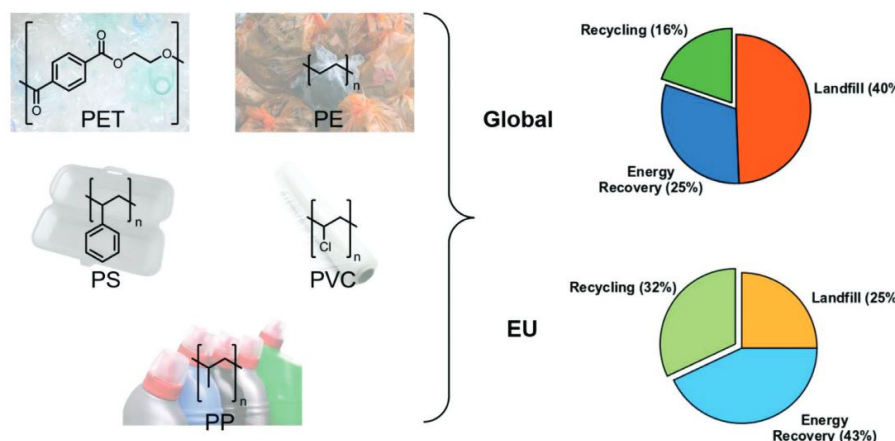
- Rifiuti plastici post-industriali: sono composti da scarti o perdite di materiali che si hanno durante i processi di produzione nelle fabbriche. Per questa ragione sono più facili da raccogliere, e presentano molte meno contaminazioni dei rifiuti post-consumo. Un altro vantaggio è che nella maggior parte dei casi, sono composti da un solo tipo di polimero e quindi non devono essere processati per essere separati.

La maggior parte delle materie plastiche sintetizzate infatti, non sono biodegradabili e tendono quindi ad accumularsi nelle discariche o negli ambienti naturali. Questi ultimi, degradano nel tempo diminuendo di dimensione fino a diventare microplastiche che sono molto dannose per l'ambiente. Anche l'incenerimento non controllato di questi materiali è nocivo, in quanto i gas prodotti durante la combustione sono tossici ed inquinanti. Per cercare di ridurre questo impatto ambientale la ricerca si sta muovendo prevalentemente in due direzioni: la prima è quella di sostituire le plastiche "tradizionali" con le bioplastiche (bio-based o biodegradabili); la seconda sul riciclo dei materiali, in modo da poter riutilizzare materiali giunti a fine vita cercando di creare un'economia più circolare.

## 2.2 Riciclo delle materie plastiche

Con riciclo si intende tutto quell'insieme di operazioni che vengono svolte sui rifiuti con lo scopo di recuperarli invece di smaltirli. Si inizia a parlare del riciclo delle materie plastiche a partire dall'inizio degli anni 90, crescendo a livello globale di 0,7% anno, raggiungendo il 20% nel 2017 [3]. Questa percentuale però varia in base alle diverse aree geografiche come ad esempio, secondo i dati del 2018, l'Unione europea con oltre il 30% (vedi paragrafo 2.3), gli Stati Uniti di America con circa il 10% ed in Cina pari circa al 20%. Oltre ad esserci una grande differenza tra le percentuali di riciclo tra i vari Stati bisogna considerare le diverse percentuali di riciclo dei vari polimeri. Infatti, non tutti i materiali vengono riciclati in quanto i costi necessari per il loro recupero sono molto elevati. Tra i polimeri che solitamente vengono riciclati sono quelli utilizzati nel packaging alimentare, mostrati nelle figure 2.3 e 2.4. Ci sono diversi tipi di riciclo per le materie plastiche:

- Riciclo primario (o pre-consumo): questa tipologia viene applicata principalmente a livello industriale, in quanto risulta più efficace una raccolta selettiva dei materiali. Questo riciclo consiste nel recupero del materiale da pezzi difettosi, sfridi o scarti di lavorazione. Il materiale viene granulato e rilavorato in miscela con il materiale vergine. Grazie a questo processo si riesce a recuperare quasi interamente il valore del materiale poiché anche se il



**Figura 2.3:** I polimeri più diffusi nel packaging e le percentuali di come i rifiuti vengono gestiti a livello europeo e mondiale [4]

materiale è leggermente degradato, il materiale può essere riutilizzato per le stesse applicazioni del materiale vergine.

- **Riciclo secondario (o post-consumo):** consiste nel riutilizzare la plastica post-consumo per la realizzazione di manufatti che richiedono minori proprietà rispetto a quelli da cui derivano (ad esempio sacchi dell'immondizia, vasi per piante, arredi urbani ecc...). Questo tipo di riciclo è detto anche *riciclo meccanico* ed è il più diffuso per il recupero delle materie plastiche all'interno dei rifiuti solidi urbani. Nonostante sia la tecnologia più utilizzata presenta ancora delle criticità legate al trattamento e alla separazione dei vari polimeri tra loro, in modo da avere plastiche monopolimero che permettono di ottenere materia prima seconda con proprietà migliori. A causa dei costi legati al trasporto, alla separazione e alla pulizia dei rifiuti il riciclo meccanico risulta essere poco conveniente rispetto alla produzione del polimero vergine.
- **Riciclo terziario (o feedstock):** i rifiuti sono convertiti in materie prime attraverso la loro reazione con composti chimici in modo da ottenere monomeri e oligomeri che vengono recuperati ed utilizzati come tali. Questo è un processo costoso a causa dei molti passaggi del processo che devono subire i materiali che per il costo degli impianti.
- **Riciclo quaternario (o recupero energetico):** utilizzato principalmente su quei rifiuti che non possono essere recuperati per motivi economici. Il processo consiste nello sfruttare il potere calorifico intrinseco delle materie plastiche, in quanto derivate da petrolio, in impianti di termovalorizzazione. Questa

|                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>PET      |          | Water and soft drink bottles, salad domes, biscuit trays, salad dressing and peanut butter containers                                     |
| <br>HDPE     |          | Milk bottles, freezer bags, dip tubs, crinkly shopping bags, ice cream containers, juice bottles, shampoo, chemical and detergent bottles |
| <br>PVC      |                                                                                           | Cosmetic containers, commercial cling wrap                                                                                                |
| <br>LDPE     |          | Squeeze bottles, cling wrap, shrink wrap, rubbish bags                                                                                    |
| <br>PP       |          | Microwave dishes, ice cream tubs, potato chip bags, and dip tubs                                                                          |
| <br>PS       |          | CD cases, water station cups, plastic cutlery, imitation "crystal glassware", video cases                                                 |
| <br>EPS     |          | Foamed polystyrene hot drink cups, hamburger take-away clamshells, foamed meat trays, protective packaging for fragile items              |
| <br>OTHERS |    | Water cooler bottles, flexible films, multi-material packaging                                                                            |

**Figura 2.4:** Polimeri e loro principali applicazioni [5]

energia prodotta può essere sfruttata per ridurre il consumo di combustibili fossili per la produzione di energia elettrica o vapore e in specifici impianti industriali. Inoltre la combustione dei rifiuti, porta ad una grossa riduzione del loro volume, tra il 90-99% che limita il bisogno delle discariche. La combustione dei materiali polimerici presenta però degli svantaggi a livello ambientale in quanto si ha la produzione di gas inquinanti come  $CO_2$ ,  $NO_x$  e  $SO_x$ , sostanze cancerogene e diossine. Per questo motivo i fumi prodotti durante la combustione devono essere trattati attraverso processi di filtraggio prima di essere emessi nell'atmosfera [6].

Nonostante il riciclo presenti numerosi vantaggi a livello ambientale non è ancora diffuso in modo così capillare perché presenta alcune criticità come un mercato per le plastiche riciclate che non presenta grosse opportunità per le imprese coinvolte a livello economico a causa di diversi fattori. Il primo, è rappresentato dal costo con cui può essere messa sul mercato la plastica riciclata: infatti il prezzo è fortemente influenzato dal valore di mercato dei polimeri vergine e non tiene conto del processo

di raccolta e di lavorazione dei rifiuti, i quali compongono la maggior parte del costo di produzione di questi materiali. La plastica riciclata, inoltre viene considerata come un sostituto del polimero vergine ed è soggetta alle fluttuazioni di mercato di quest'ultimi. Oltre a queste criticità vi sono anche altre barriere che limitano il mercato dei polimeri ottenuti tramite il riciclo. In primo luogo sono presenti impedimenti a livello tecnologico associati all'ampio utilizzo di diversi polimeri ed additivi, la presenza di contaminanti all'interno nei rifiuti e tutto quello che concerne la loro raccolta e il trattamento.

Anche a livello ambientale ci sono problematiche dovute alla presenza di inquinanti pericolosi all'interno dei rifiuti ed una correlazione tra l'energia e le risorse spese per i riciclo ed il valore del materiale prodotto. Infine, i materiali polimerici quando vengono processati e riprocessati per più volte incorrono in una diminuzione delle loro proprietà fino a raggiungere delle caratteristiche tali da non poter essere utilizzati per nessun'altra applicazione, facendo sì che questi materiali vengano disposti in discarica o a recupero energetico.

Gli svantaggi sopra descritti mostrano come il riciclo sia un processo complesso, poiché deve tenere in considerazione aspetti ambientali, economici e sociali, e pertanto non rappresenta attualmente la soluzione definitiva allo smaltimento dei rifiuti prodotti. A causa di tutti questi fattori è consigliabile, prima di intraprendere la via del riciclo, svolgere una analisi LCA (Life Cycle Assessment) in cui si quantificano oggettivamente i consumi energetici, i materiali usati e la valutazione degli impatti sull'ecosistema imputabili al consumo di risorse e alle emissioni inquinanti. Questa analisi si basa sulla sul tracciamento di tutti i flussi di materiali ed energia connessi al prodotto e come risultato porta alla comparazione degli effetti ambientali di due o più prodotti diversi.

## 2.3 Politiche Europee per il riciclo

Negli ultimi anni l'Unione Europea ha preso una direzione verso un modello economico che sia più sostenibile a livello ambientale. Per fare ciò le direttive europee si sono incentrate sulla transizione da un sistema economico lineare ad uno circolare (figura 2.5). Con sistema economico lineare si intende un modello in cui un bene, una volta utilizzato viene gettato, genera un rifiuto da smaltire. Questo sistema pertanto non è sostenibile in quanto nel lungo termine causa l'esaurimento delle materie prime necessarie alla produzione dei beni.

Invece con economia circolare si intende un modello in cui un bene, una volta utilizzato non viene gettato in discarica ma si cerca di reintrodurlo ove possibile, attraverso la "regola delle 4R". Quest'ultima definisce quattro concetti: ridurre, riparare, riutilizzare e riciclare. Una prima regola è quella di limitare il più possibile la produzione di rifiuti attraverso scelte eticamente responsabili di gestione del bene



Figura 2.5: Economia lineare e circolare [7]

come ad esempio prediligere l'acquisto di prodotti sfusi invece che quelli confezionati. Attraverso la riparazione si cerca di allungare la vita utile del manufatto mentre grazie al riutilizzo un bene viene impiegato per una diversa applicazione. Infine con il riciclo si recuperano i materiali del bene che vengono reintrodotti nel ciclo produttivo.

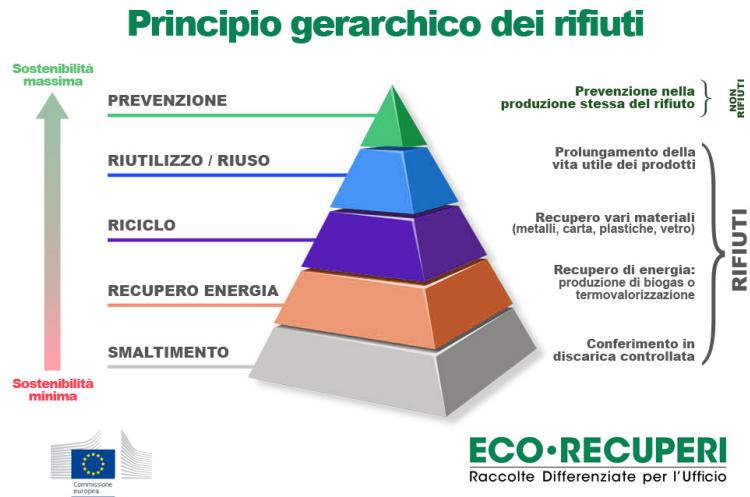
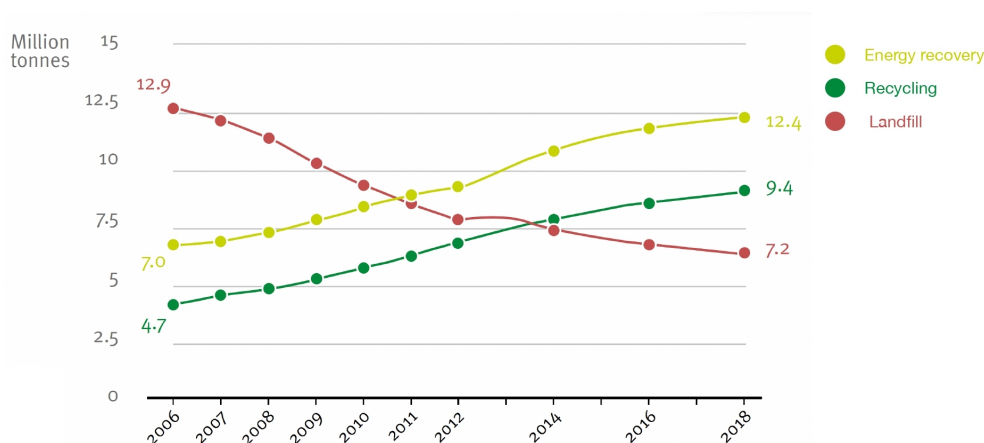


Figura 2.6: La gerarchia dei rifiuti [8]

Per incentivare la transizione economica la Commissione Europea ha incluso le materie plastiche tra i settori prioritari nel *Primo piano d'azione per l'economia circolare* [9] redatto nel 2015 mentre nel 2018 ha elaborato la *Strategia sulla plastica*

nell'economia circolare [10]. Affinché possa avvenire la transizione verso un modello circolare sono stati individuati i seguenti obiettivi:

- migliorare la progettazione degli imballaggi, in modo che siano più facilmente riciclabili. L'obiettivo è fare in modo che entro il 2030 tutti gli imballaggi di plastica immessi nel mercato dell'UE siano riutilizzabili o riciclabili;
- stimolare la domanda di plastica riciclata sul mercato, poiché senza uno sbocco sicuro e redditizio vengono meno gli investimenti necessari per potenziare e modernizzare la capacità di riciclaggio della plastica;
- contenere i rifiuti di plastica e il loro abbandono nell'ambiente in particolare dei prodotti plastici monouso. A tal proposito attraverso la direttiva UE 2019/904 [11] l'Unione Europea ha vietato la produzione e vendita di alcuni oggetti plastica usa e getta, a meno che essi non siano realizzati con polimeri naturali.

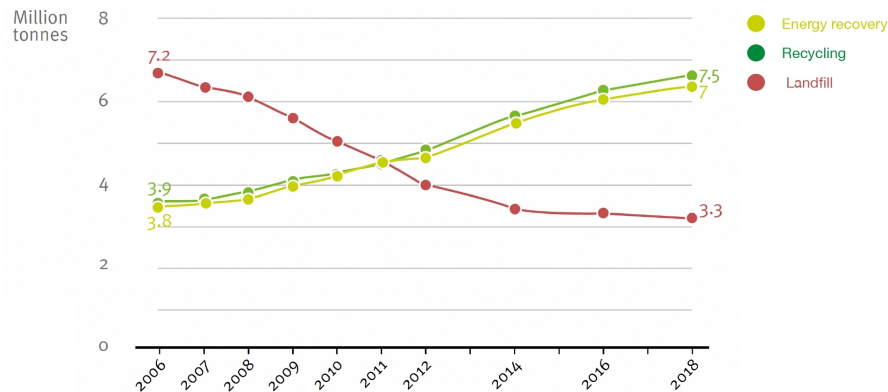


**Figura 2.7:** Evoluzione del trattamento dei rifiuti di plastica post-consumo [12]

Oltre a questi obiettivi, la Commissione Europea ha imposto ai vari Stati membri dei valori-obiettivo attraverso le direttive UE 2018/850 [13], 2018/851 [14] e 2018/852 [15]. Grazie alla prima direttiva si impone un limite dello smaltimento dei rifiuti nelle discariche, che deve essere pari o inferiore al 10% entro al 2030. Con la seconda invece, vengono dettate le linee guida per il riciclo dei rifiuti urbani che deve essere pari al 65% entro il 2035. Infine, attraverso l'ultima direttiva, viene regolato il riciclo degli imballaggi plastici ed indica che tutti gli Stati europei devono arrivare a riciclare almeno il 65% di imballaggi entro il 2025 ed il 70% entro il 2030.



La figura 2.7 fa parte dell'analisi *Plastic-the facts 2020* [12] condotta da Plastics Europe (Associazione Europea di produttori di materie plastiche) e mostra l'evoluzione nel tempo della gestione dei rifiuti prodotti e del loro trattamento a livello europeo. In particolare, si può vedere come il riciclo sia aumentato del 100%, passando dalle 4.7 milioni di tonnellate processate nel 2006 alle 9.4 nel 2018. Anche il recupero energetico è cresciuto nello stesso arco di tempo, passando dalle 7.0 alle 12.4 milioni di tonnellate, registrando un incremento del 77%. Infine sono riportati i dati relativi allo smaltimento dei rifiuti in discarica, che sono diminuiti del 44%, passando da 12.9 a 7.2 milioni di tonnellate tra il 2006 e il 2018. All'interno di questa analisi vengono anche riportati i dati riguardanti lo smaltimento dei rifiuti del 2018 e si può vedere che il 42.6% sono stati recuperati energeticamente, il 32.5% sono stati riciclati e il 24.9% sono stati smaltiti in discarica.



**Figura 2.8:** Evoluzione del trattamento dei rifiuti di imballaggio post-consumo [12]

Oltre la gestione dei rifiuti solidi urbani, nell'analisi *Plastic-the facts 2020* sono mostrati i dati relativi ai rifiuti provenienti da imballaggi plastici. In figura 2.8 sono rappresentati i dati dal 2006 al 2018 e si può vedere come il riciclo è aumentato del 92% passando da 3.9 a 7.5 milioni di tonnellate l'anno; il recupero energetico è aumentato dell'84% passando da 3.8 a 7.0 milioni di tonnellate mentre lo smaltimento in discarica è diminuito del 54%, diminuendo da 7.2 a 3.3 milioni di tonnellate. Come per i rifiuti urbani, anche per gli imballaggi sono riportati i dati di trattamento a fine vita che hanno ricevuto nel 2018 e nello specifico il 42% totale di esso è stato sottoposto a riciclo, il 39.5% a recupero energetico e il 19.5% è stato riposto in discarica.

Questi dati mostrano come i dati a livello europeo siano ancora lontani dagli obiettivi previsti dalle direttive europee, ma il trend che si ha avuto negli ultimi anni fa ben sperare per il raggiungimento di questi obiettivi prestabiliti.

### 2.3.1 Normativa italiana sul riciclo delle materie plastiche

In questo sottoparagrafo viene fatta una breve panoramica sull'evoluzione della gestione dei rifiuti a livello nazionale. Le leggi riguardo questo ambito devono fare riferimento alle normative europee in vigore.

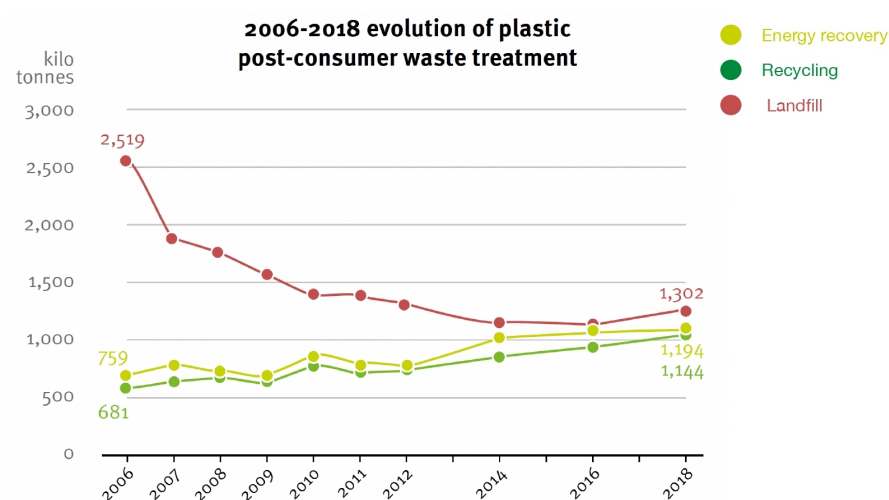
Il primo passo verso una gestione più consapevole dei rifiuti è stato fatto con il Decreto Ronchi (D. Lgs. 5 febbraio 1997 n.22) il quale venne emanato per ottemperare le direttive europee sui rifiuti, sui quelli pericolosi e sugli imballaggi. Questa legge stabilisce norme per la produzione di rifiuti, incentivare il recupero e il riciclo, creare una collaborazione tra comuni ed imprese ed ha introdotto un sistema di tassazione sulla base del "chi inquina paga". Questo decreto, inoltre ha portato alla nascita del CONAI (Consorzio Nazionale Imballaggi), un Consorzio privato che opera senza fini di lucro, a cui aderiscono più di 760.000 imprese produttrici ed utilizzatrici di imballaggi.

Il CONAI coordina l'attività di sette consorzi differenti, in base al riciclo di differenti materiali: acciaio (Ricrea), alluminio (Cial), carta/cartone (Comieco), legno (Rilegno), plastica (Corepla), bioplastica (Biorepack) e vetro (Coreve) [16].

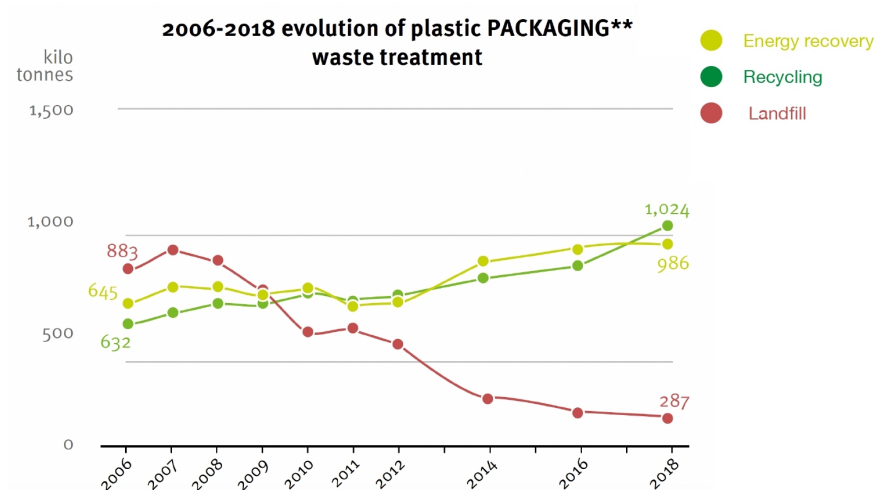
Le aziende aderenti al CONAI versano un contributo obbligatorio, noto come CAC (Contributo Ambientale CONAI), il quale è una sovratassa (€/ton) da applicare a tutte le materie prime destinate alla produzione di imballaggi. Dal primo gennaio 2019 il CAC per gli imballaggi in plastica è di 263 (€/ton) ed è articolato in quattro fasce in base alla selezionabilità, riciclabilità e destinazione prevalente degli imballaggi. Dopo aver raccolto questo contributo il CONAI, lo distribuisce ai vari consorzi. Questi ultimi usano questi ricavi per acquistare i materiali raccolti dai vari comuni. Per quanto riguarda il riciclo dei materiali plastici, Corepla invia i rifiuti da trattare a centri di selezione privati e paga un corrispettivo per tonnellata trattata. I polimeri separati, come PE e PET, vengono venduti alle aziende di riciclo attraverso delle aste di riciclo telematiche.

Successivamente, il decreto Ronchi è stato abrogato dal D.Lgs. 152/2006 (il cosiddetto TUA "Testo Unico ambientale") dove sono contenuti al suo interno varie disposizioni su diversi aspetti ambientali, come lo smaltimento dei rifiuti, emissioni in atmosfera, inquinamento ecc. Nel 2020 è stato pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale il D. Lgs. 3 settembre 2020, n.116 che recepisce la direttive (UE) 2018/851 e 2018/852 riguardanti i rifiuti, gli imballaggi e i rifiuti di imballaggio.

Nell'analisi *Plastic-the facts 2020* sono riportati i dati relativi allo smaltimento dei rifiuti plastici e degli imballaggi nel periodo compreso tra il 2006 e il 2018. Nella figura 2.9 è mostrato come variano il riciclo, il recupero energetico e il deposito in discarica. Nel primo caso si ha avuto un incremento del 68%, nel secondo

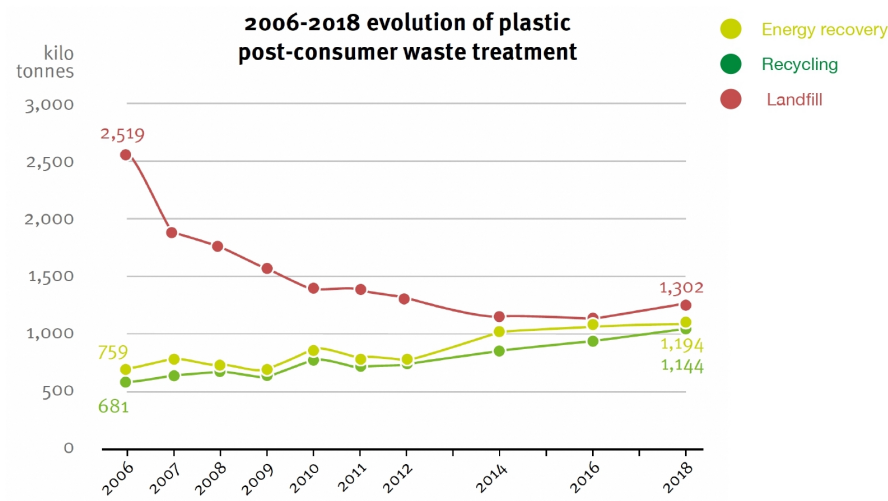


**Figura 2.9:** Evoluzione del trattamento dei rifiuti di plastica post-consumo [12]



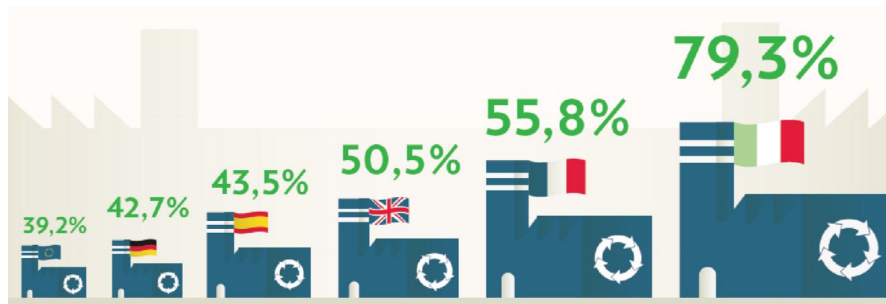
**Figura 2.10:** Evoluzione in Italia del trattamento dei rifiuti di imballaggio post-consumo [12]

un aumento del 57% e nel terzo una riduzione del 48%. Riguardo ai rifiuti da imballaggi, i dati relativi al loro trattamento sono riportati in figura 2.10. In particolare il riciclo è aumentato del 62% e il recupero energetico del 53% mentre lo smaltimento in discarica è diminuito del 67%. Questi dati mostrano come le norme attuate negli ultimi anni abbiano portato ad una maggiore sensibilizzazione verso il tema del riciclo, permettendo all'Italia di avvicinarsi agli obiettivi imposti dall'Unione Europea. Dalla figura 2.12 si evince come a livello europeo al 2018



**Figura 2.11:** Evoluzione in Italia del trattamento dei rifiuti post-consumo [12]

l'Italia occupi il primo posto nella classifica europea per quanto riguarda la più alta percentuale di rifiuti avviata a riciclo.



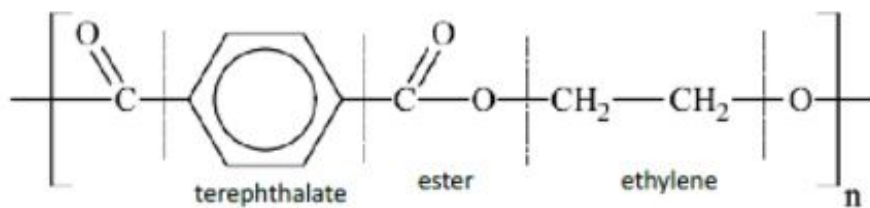
**Figura 2.12:** Quota di riciclo sulla totalità dei rifiuti nel 2018

## 2.4 Riciclo del Polietilene Tereftalato

In questo capitolo vengono approfondite le varie tipologie di riciclo a cui può essere sottoposto il polietilene tereftalato. Per fare ciò prima viene fatta una breve panoramica sulla struttura chimica, sulle proprietà e sulle applicazioni più comuni di questo materiale. In seguito, viene descritto come questo materiale può essere riciclato e delle possibili applicazioni della materia prima seconda ottenuta.

### 2.4.1 Struttura chimica, proprietà ed applicazioni

Il polietilene tereftalato, comunemente conosciuto come PET, è un polimero termoplastico appartenente alla famiglia dei poliesteri. Viene sintetizzato attraverso un processo di policondensazione tra il glicole etilenico e l'acido tereftalico. La struttura chimica del PET è mostrata in figura 2.13 ed è caratterizzata dalla presenza di un gruppo etilene ( $CH_2 - CH_2$ ) e da un gruppo tereftalato, il quale è composto da un anello benzenico più due gruppi estere.



**Figura 2.13:** Struttura chimica del Polietilene Tereftalato [17]

Questo polimero presenta ottime proprietà come: elevate proprietà meccaniche, bassa permeabilità ai gas e alla  $CO_2$ , trasparenza, stabilità chimica e possibilità di essere completamente riciclato. Inoltre è caratterizzato da un'elevata sensibilità all'idrolisi, specialmente ad alta temperatura, e pertanto necessita di un processo di essiccazione prima della sua lavorazione. Le principali applicazioni in cui viene utilizzato questo polimero sono la produzione di fibre sintetiche, bottiglie per bevande e packaging alimentare. Il PET può presentare una struttura sia cristallina che amorfa, in base al processo di lavorazione a cui viene sottoposto. Per la produzione delle bottiglie per le bibite gassate è necessario che la struttura del polimero presenti circa il 25% di materiale semicristallino in modo da ridurre di più della metà la permeabilità di  $O_2$  e  $CO_2$  rispetto al polimero completamente amorfo.

### 2.4.2 Tipologie di riciclo del PET

Il contenuto di PET all'interno dei rifiuti urbani è sempre più elevato (circa il 12% della plastica totale), ma a livello tecnologico la sua separazione dagli altri polimeri rappresenta uno dei successi maggiori nel processo del riciclo. Quest'ultimo inoltre è necessario in quanto questo polimero non è biodegradabile e presenta una velocità di degradazione molto bassa se sottoposto a degradazione naturale. Il PET può essere riciclato sia tramite processi di natura chimica sia per mezzo di riciclo meccanico. Nel primo caso il polimero viene trattato chimicamente attraverso un processo di depolimerizzazione tramite l'uso di specifici solventi in modo tale da

ottenere monomeri, oligomeri o altre molecole di piccole dimensioni. Variando i reagenti è possibile ottenere dei prodotti di reazione differenti [18], in particolare:

- idrolisi: consiste nel fare reagire le macromolecole di PET in ambiente acquoso in modo che avvenga una depolimerizzazione, fino ad ottenere i due monomeri di partenza (acido tereftalico e glicole etilenico). La reazione deve essere condotta in condizioni di alta temperatura ed alta pressione e non richiede l'uso di additivi;
- metanolisi: la degradazione del PET avviene grazie alla sua reazione con il metanolo in modo da ottenere dimetil tereftalato e glicole etilenico; anche questa reazione avviene in condizioni di alta temperatura ed alta pressione ed inoltre non è particolarmente influenzata dalla presenza di contaminanti;
- amminolisi: la degradazione avviene facendo reagire le macromolecole con delle ammine, in modo da ottenere tereftalamide;
- glicolisi: si ha la reazione tra il PET e il glicole etilenico per ottenere dioli oligomerici e oligoesteri.

I prodotti ottenuti attraverso il riciclo chimico vengono utilizzati come unità di sintesi per la produzione di altre classi di polimeri: ad esempio tramite i prodotti di reazione della glicolisi è possibile ottenere le molecole necessarie per la sintesi di resine poliuretaniche.

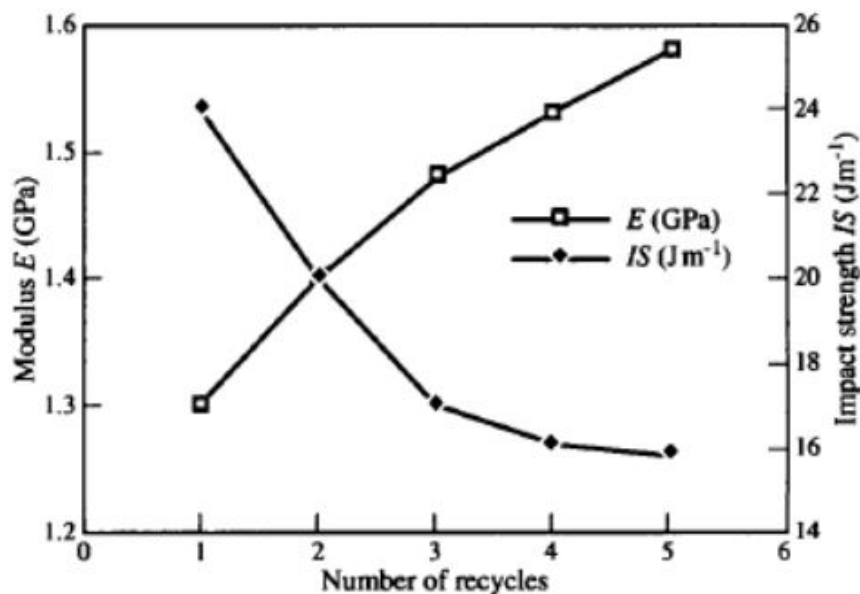
Un'altra possibile applicazione di questi prodotti è quella di sfruttarli per sintetizzare poliesteri insaturi, che vengono utilizzati per la realizzazione di materiali compositi a matrice polimerica. Questi compositi vengono rinforzati solitamente con fibre di vetro, carbonio, aramidiche o polietilene ad alta densità e vengono utilizzati per sostituire i materiali strutturali convenzionali, come acciaio o legno, in applicazioni ingegneristiche. Un'ultima applicazione che prevede l'utilizzo delle molecole ottenute tramite riciclo chimico è quello di sfruttare la loro reattività se irradiate con raggi UV. Questa loro caratteristica può essere sfruttata per ottenere dei coating tramite dei processi che non presentano più le emissioni di solventi.

Per quanto riguarda il riciclo meccanico del PET si può parlare di "closed-loop" quando il PET ottenuto da riciclo (r-PET) viene riutilizzato per la stessa applicazione in cui era utilizzato il polimero vergine. Il caso più diffuso è quello delle bottiglie in PET che vengono riciclate per ottenere flaconi o altre bottiglie. Con "open-loop" invece, il materiale riciclato viene utilizzato per applicazioni differenti rispetto a quelle del materiale vergine, ad esempio quando le bottiglie di PET vengono riciclate per ottenere pellets o fibre.

Affinché sia possibile riciclare meccanicamente il PET, i rifiuti plastici devono essere sottoposti ad una serie di trattamenti: dopo aver ricevuto il materiale da processare, come ad esempio le bottiglie in PET, è necessario un prelavaggio degli

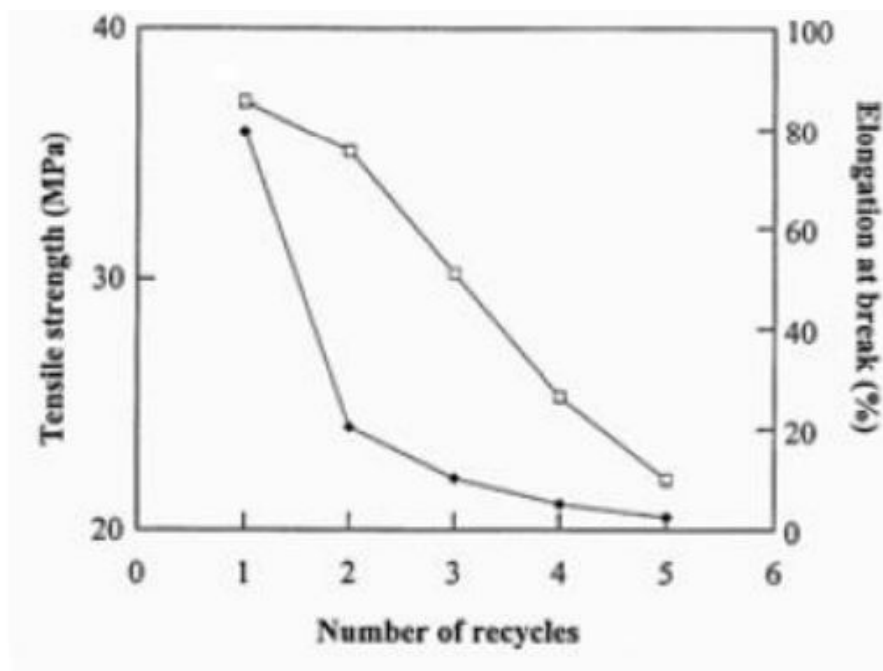
imballaggi in modo da rimuovere i residui al loro interno. Successivamente viene fatta una separazione manuale dove si rimuovono le plastiche non desiderate come il PVC (povinilcloruro) in quanto, se processato con il PET, degrada rilasciando prodotti acidi che promuovono il meccanismo di scissione delle catene, facendo decadere le proprietà dei materiali ottenuti. In seguito, si separano tramite NIR (spettroscopia nel vicino infrarosso) dove si separano le bottiglie in base al colore (trasparenti o opachi e colorati), poi si macinano gli imballaggi in modo da ottenere dei flakes di materiali. Quest'ultimi vengono poi lavati nuovamente, per rimuovere colle o altri contaminanti e tramite un processo di flottazione per rimuovere altri materiali che non sono stati separati precedentemente. Infine, si effettua un ciclo di essiccazione per rimuovere l'umidità residua, successivamente un secondo ciclo di macinazione per uniformare la dimensione dei granuli per poi stocarli in silos.

Come detto nel paragrafo 2.2, quando i polimeri vengono rilavorati si ha una variazione delle loro proprietà. Per il PET, in particolare, si ha un meccanismo di degradazione causato dalla scissione di catena che causa una diminuzione del peso molecolare con conseguente variazione delle proprietà meccaniche e della viscosità del materiale. In particolare, come si può vedere in figura 2.14, il modulo elastico del polimero cresce all'aumentare del numero di cicli poiché una riduzione del peso molecolare delle catene porta ad un aumento di cristallinità, che contribuisce all'aumento del modulo. Per quanto riguarda lo sforzo a rottura si ha una forte



**Figura 2.14:** Modulo elastico e resistenza all'impatto in funzione dei cicli di lavorazione

diminuzione già dopo il secondo ciclo di lavorazione, mentre per la deformazione a rottura si ha una forte variazione dopo il terzo ciclo come mostrato in figura 2.15. Valutando la duttilità del PET, inoltre, si può vedere come essa sia funzione del peso molecolare e che per un valore, detto peso molecolare critico, si osserva una transizione duttile-fragile del polimero. Infine, con l'aumento del numero di cicli di lavorazione si ha una diminuzione della viscosità causata dalla diminuzione del peso molecolare del materiale.



**Figura 2.15:** Sforzo a rottura e deformazione a rottura in funzione dei cicli di lavorazione

Le materie prime seconde ottenute (r-PET) vengono utilizzate principalmente per la produzione di fibre tessili utilizzabili nel settore dell'abbigliamento, nell'automotive o per imbottiture con proprietà di isolamento termico.

A livello ambientale, una tonnellata di bottiglie in ingresso necessita di  $1.1 \text{ m}^3$  di acqua e di un impianto di trattamento delle acque di processo equivalente a quello di una città di cinquemila abitanti. Nonostante questo consumo, è possibile recuperare 760 Kg di r-PET, 40 Kg di tappi in HDPE/PE (anch'essi riciclabili in un altro impianto), 160 Kg di residuo che può essere valorizzato energeticamente e 40 Kg di fanghi che possono essere inseriti nel compost.

Nonostante le tecnologie siano ben consolidate vi sono alcune criticità come:

- l'umidità residua causa una rapida degradazione del materiale durante le lavorazioni;



- difetti ottici del materiale dovuti dalla presenza di residui come adesivi o di altri contaminanti;
- alta sensibilità alla degradazione termo-ossidativa che causa ingiallimenti del materiale o il decadimento delle proprietà meccaniche;
- la necessità di eseguire trattamenti pre-processo come l'essiccazione.

## 2.5 Materiali compositi "all-polymers"

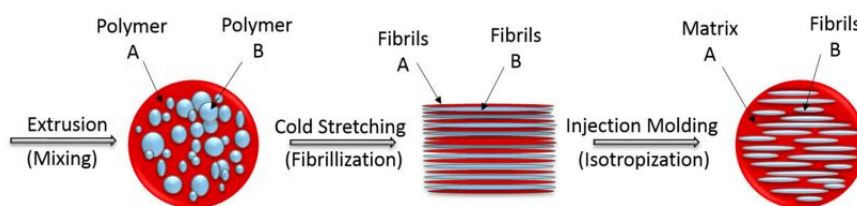
Negli ultimi anni i materiali compositi e nanocompositi a base polimerica sono stati sempre più studiati per via delle proprietà meccaniche e funzionali, che sono più elevate rispetto alla sola matrice di partenza. L'inserimento di micro- e nanoparticelle all'interno del materiale polimerico porta ad un miglioramento delle proprietà meccaniche, termiche, elettriche e ottiche rendendo possibile il loro utilizzo in un più ampio range di applicazioni rispetto alla sola matrice. I rinforzanti più utilizzati per la realizzazione di questi materiali sono le fibre di vetro o di natura organica come le fibre di carbonio e le fibre Kevlar. Affinché vengano effettivamente migliorate le proprietà però è necessario che ci sia un'ottima dispersione della carica all'interno della matrice, cercando di evitare il fenomeno di aggregazione tipico delle cariche e che si raggiunga un buon livello di adesione interfacciale tra la matrice e la carica inserita. L'utilizzo di queste micro- e nanocariche pone dei problemi sia a livello di sicurezza ambientale che riguardo al riciclo di questi materiali, in quanto il processo risulta essere svantaggioso dal punto di vista economico e tecnologico. Una possibile soluzione a queste problematiche sono i cosiddetti compositi "all-polymer" in cui sia la matrice che la fase dispersa sono materiali polimerici. A questa classe appartengono i compositi microfibrillari (MFC), i quali sono ottenuti da blend polimerici composti da due polimeri termodinamicamente immiscibili con una temperatura di fusione differente di almeno 40°C [19]. Questi materiali presentano la peculiarità di essere prodotti "in-situ": infatti durante il loro processo di lavorazione, la fase dispersa composta da polveri viene sottoposta a determinate condizioni di flusso che portano ad una sua deformazione ed alla formazione di micro- e nanofibrille all'interno della matrice che fungono da fase rinforzante. Queste fibrille possono avere diametri compresi tra 1-10µm (compositi microfibrillari), fino a raggiungere l'ordine dei 100 nm (compositi nanofibrillari).

Le matrici solitamente utilizzate per la realizzazione di questi materiali sono le poliolefine, in quanto sono materiali facilmente processabili ed economici, mentre come fase dispersa vengono utilizzati polimeri come il polietilene tereftalato (PET), il politetrafluoroetilene (PTFE), il policarbonato (PC) e la poliammide (PA). L'utilizzo di polveri come fase rinforzante permette di valorizzare il materiale proveniente da riciclo meccanico, in quanto si usa come fase dispersa quella frazione

di materiale che rappresenta il sottoprodotto del processo di riciclo, in quanto di dimensioni troppo ridotte.

Indipendentemente dai materiali utilizzati, i compositi microfibrillari vengono prodotti attraverso un processo suddiviso in tre passaggi, rappresentati in figura 2.16:

- mixing step (miscelazione): attraverso un processo di estrusione si crea un blend di due polimeri immiscibili;
- fibrillations step (fibrillazione): l'estruso ottenuto dallo stadio precedente viene sottoposto ad un processo di trafilatura a freddo o di stiramento a caldo/freddo causando l'orientazione delle macromolecole dei due polimeri;
- isotropization step (isotropizzazione): il materiale prodotto è sottoposto ad un trattamento termico ad una temperatura pari a quella di fusione più bassa tra i due polimeri. A volte il processo può essere eseguito attraverso lo stampaggio a compressione o ad iniezione.



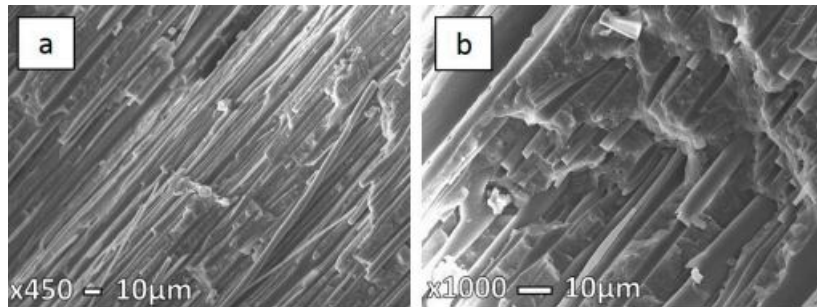
**Figura 2.16:** Schema della produzione di compositi microfibrillari [20]

### 2.5.1 Materiali compositi "all-polymers" contenenti fibrille in PET

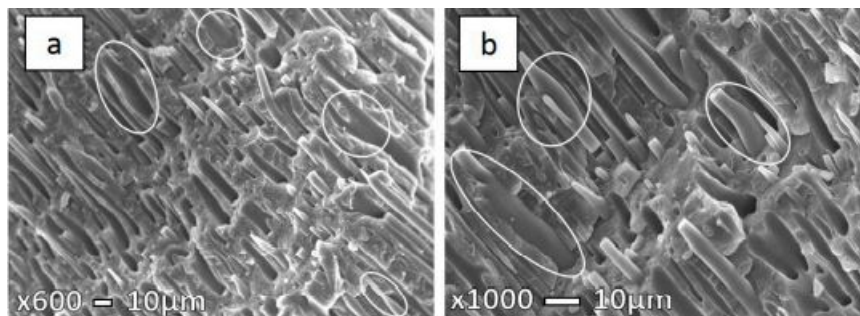
Il polietilene tereftalato è uno dei polimeri più diffusi per la produzione di compositi fibrillari; di seguito viene riportata una breve panoramica sulla letteratura riguardante questo ambito. Dato che la produzione di questi materiali è un processo relativamente recente, gli studi si concentrano su vari parametri di processo necessari per l'ottenimento delle micro- e nanofibrille.

Lo studio condotto da Kuzmanovic et al. [20] ha valutato come la temperatura durante il processo di estrusione influisca sulle proprietà di compositi microfibrillari PP/PET. Nello specifico, in questo lavoro, sono stati realizzati diversi materiali compositi fibrillari (MFCs) e blend non sottoposti allo step di fibrillazione (IMBs), contenuti il 70% in peso di PP e il 30% in peso di PET che sono stati processati a differenti temperature durante il "mixing step" (210,230 e 280°C). I risultati

mostrano come la temperatura di processo influenzi la microstruttura del materiale; infatti come si può vedere nelle figure 2.17 e 2.18, i materiali ottenuti alle temperature di 210 e 230°C presentano una morfologia fibrillare con le fibre di PET disperse all'interno della matrice di PP mentre a 280°C, a causa della temperatura di lavorazione che è maggiore della temperatura di fusione del PET, le fibre fondono formando una differente microstruttura in cui si perde la presenza delle fibrille (figura 2.19). Oltre alla morfologia, sono state valutate le proprietà meccaniche



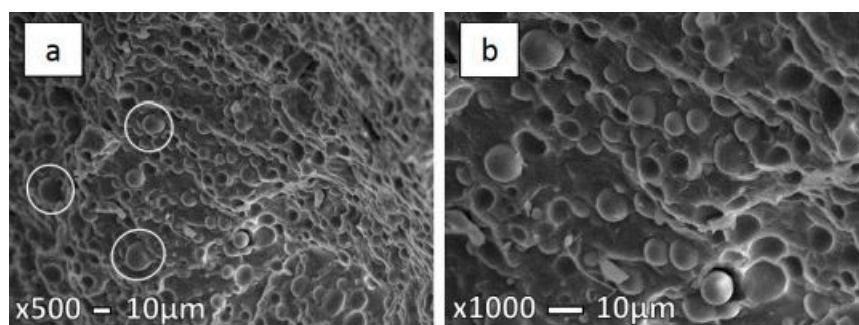
**Figura 2.17:** Microscopia SEM MFC 70PP/30PET processato a 210°C (a) basso ingrandimento (x450); e (b) alto ingrandimento (x600)



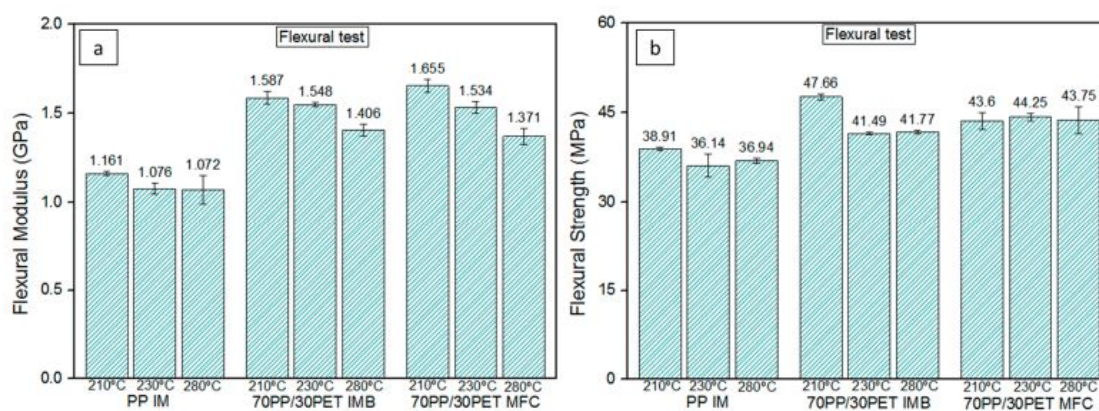
**Figura 2.18:** Microscopia SEM MFC 70PP/30PET processato a 230°C (a) basso ingrandimento (x600); e (b) alto ingrandimento (x1000)

dei diversi campioni, come il modulo e la resistenza a flessione. Come si può vedere in figura 2.20, i valori dei materiali compositi sono, in entrambi i casi, maggiori rispetto a quelle del PP puro. Tuttavia, queste proprietà risultano fortemente influenzate dalla temperatura: infatti i compositi prodotti a 280°C presentano proprietà meccaniche inferiori rispetto ai provini processati a 210 e 230°C, poiché il PET ha perso la struttura a fibre.

Un altro parametro che influenza fortemente le proprietà dei MFC è il draw ratio che viene applicato al blend polimerico dopo il processo di estrusione, come riportato nello studio di Jayanarayanan et al. [21]. In questo lavoro sono stati preparati



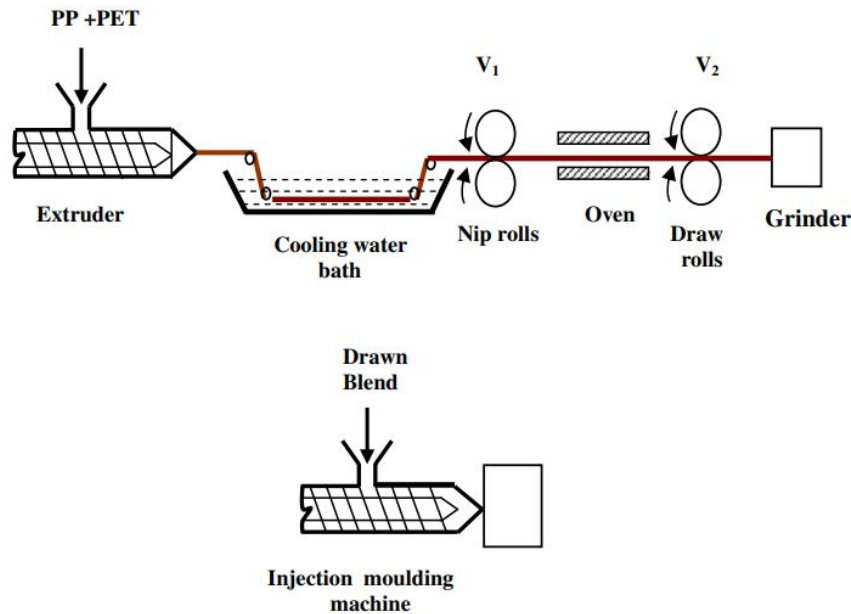
**Figura 2.19:** Microscopia SEM MFC 70PP/30PET processato a 280°C (a) basso ingrandimento (x500); e (b) alto ingrandimento (x600)



**Figura 2.20:** Confronto delle proprietà a flessione del PP puro, 70PP/30 IMBs. 70PP/30PET MFCs alle diverse temperature di lavorazione (a) modulo a flessione; (b) resistenza a flessione.

dei compositi dal 85% in peso di PP e 15% di PET, miscelandoli con un estrusore bivate (figura 2.21) con un profilo di temperatura costante (225,235,250,255,260°C). Successivamente, il blend è stato sottoposto a flusso elongazionale per diversi valori del rapporto di stiro, essendo quest'ultimo definito come il rapporto tra le aree della sezione trasversale dei campioni stirati e della filiera, ed è stata valutata la sua influenza sulla morfologia, la resistenza a trazione e le proprietà termiche e reologiche dei compositi fibrillari ottenuti.

Per variare il rapporto di stiro è stata utilizzata una coppia di cilindri con un determinato "ratio of speed", definito come ( $V_2/V_1$ ); nello specifico i draw ratio sono 1 (nel caso del neat blend NB), 2,5,8 e 10. Successivamente il blend e i materiali stirati sono stati processati attraverso lo stampaggio ad iniezione in modo da ottenere i campioni per le caratterizzazioni. I provini ottenuti sono stati rinominati NBI, H2I, H5I, H8I e H10I, dove viene riportato il differente rapporto di stiro



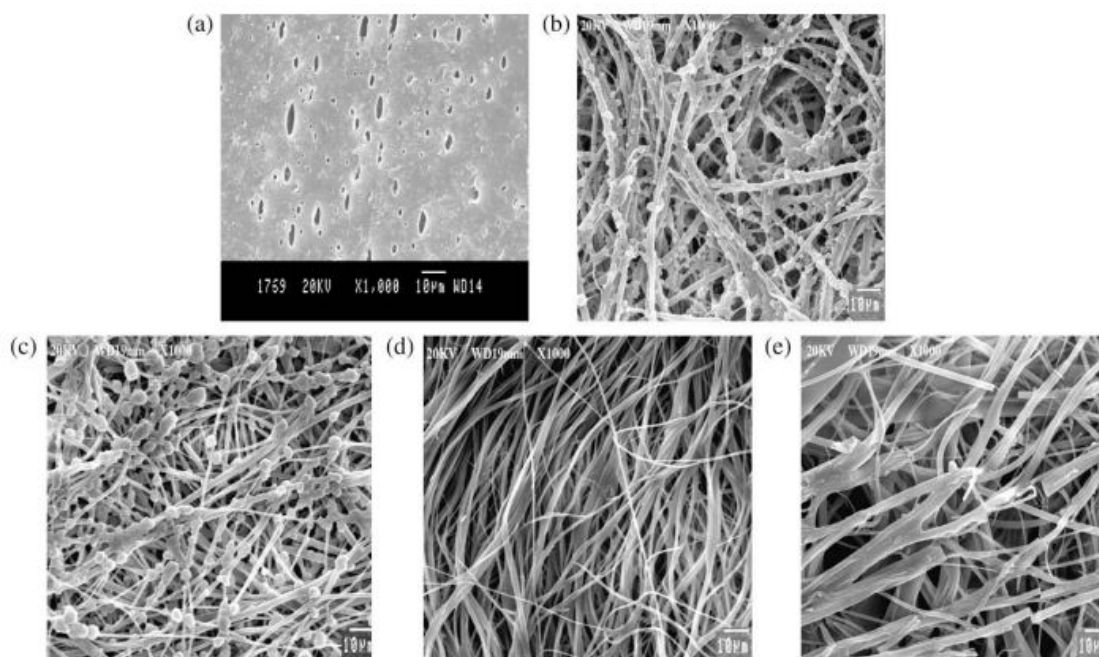
**Figura 2.21:** Schema del processo di realizzazione dei compositi fibrillari

applicato ai campioni.

Tramite la microscopia elettronica si è valutata la microstruttura dei diversi provini che sono riportate in figura 2.22. La microstruttura del NBI (prodotto con un rapporto di stiro uguale a 1) è mostrata nella figura 2.22(a), dalla quale si evince come l'assenza di flusso elongazionale porti ad una dispersione di particelle di PET con forma sferica all'interno della matrice.

I campioni ottenuti dopo il processo di stiro mostrano un'orientazione e una fibrillazione di entrambe le fasi, le quali possono essere attribuite al flusso elongazionale. La figura 2.22(c-e) mostra rispettivamente la microstruttura per i campioni H2I, H5I, H8I e H10I. Le fibrille di PET, nel caso dei campioni H2, hanno un diametro medio di 8,6  $\mu\text{m}$ . Quando il rapporto di stiro diventa 5, il diametro medio diminuisce a 4.9  $\mu\text{m}$ ; invece quando il rapporto di stiro è uguale a 8, il diametro è pari a 4.1  $\mu\text{m}$ . Quando il rapporto è pari a 10, il diametro medio è pari a 6.9  $\mu\text{m}$ . Questo aumento è causato dalla presenza di alcune fibrille di grosse dimensioni; questo fenomeno può accadere ad alti rapporti di stiro in quanto le gocce di materiale fuso sottoposto a flusso elongazionale, non riescono a resistere all'elevata deformazione a cui sono sottoposte [22] e pertanto si rompono e danno origine a fibrille di un aspect ratio minore.

Attraverso l'analisi DSC è stato studiato il comportamento a fusione e quello a cristallizzazione del PP nei vari campioni. Si è osservato che la temperatura di fusioni dei vari campioni sia inferiore rispetto a quella del PP puro (167.7°C)



**Figura 2.22:** Immagini SEM dei blend PP/PET dopo l'estrusione e stiro (a) neat blend dopo l'estrusione con la fase di PET rimossa. (b-e) blend stirati con rapporti 2,5,8,10 con la fase di PP rimossa

passando rispettivamente a 165.3 per H2, 166.3 per H5, 166.3 in H8 e 164.7 in H10. Questo fenomeno indica come la presenza delle fibrille in PET riduce la capacità di creare cristalli perfetti, paragonato invece a quella del PP puro o del blend.

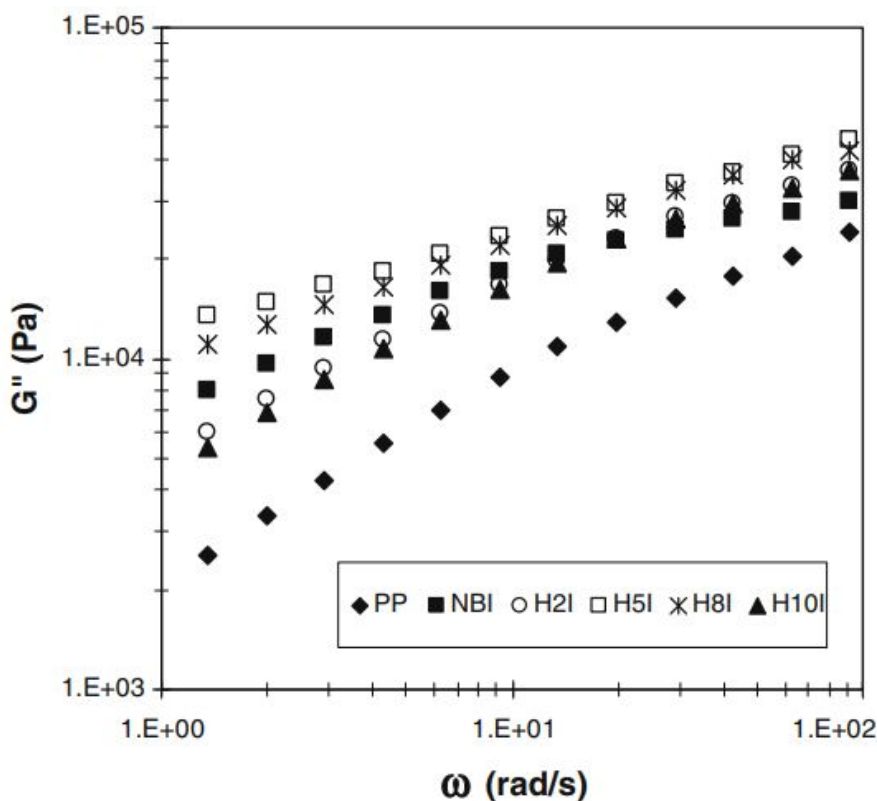
Inoltre, la presenza di PET aumenta la temperatura di cristallizzazione del PP rispetto a quella del PP puro: infatti si passa da 114.0°C del PP puro a 121.3 nel blend. La temperatura di cristallizzazione nei campioni H2, H5, H8 e H10 è rispettivamente pari a 122.0, 122.7, 122.8, 122.6 e 120.8°C. La temperatura più elevata si ha per i campioni H5 e H8 poiché la presenza di lunghe microfibrille di PET funge da nucleo per la cristallizzazione del PP.

Successivamente, per studiare il comportamento reologico di questi materiali è stata eseguita una prova di frequency sweep a 205°C. A questa temperatura il PP è fuso, mentre la fase del PET è semi cristallina e può essere considerato rigido rispetto alla matrice. La figura 2.23 mostra come lo storage modulus ( $G'$ ) del provino H5I sia il valore più alto in tutto il range di frequenza investigato, poiché questi materiali presentano le fibrille di PET con l'aspect ratio più elevato. Per quanto concerne il campione NBI, esso presenta a basse frequenze uno storage modulus più elevato dei campioni H10I e H2I, mentre ad alte frequenze decresce a valori confrontabili con i due campioni. Questo abbassamento di  $G'$  può essere attribuito all'assenza



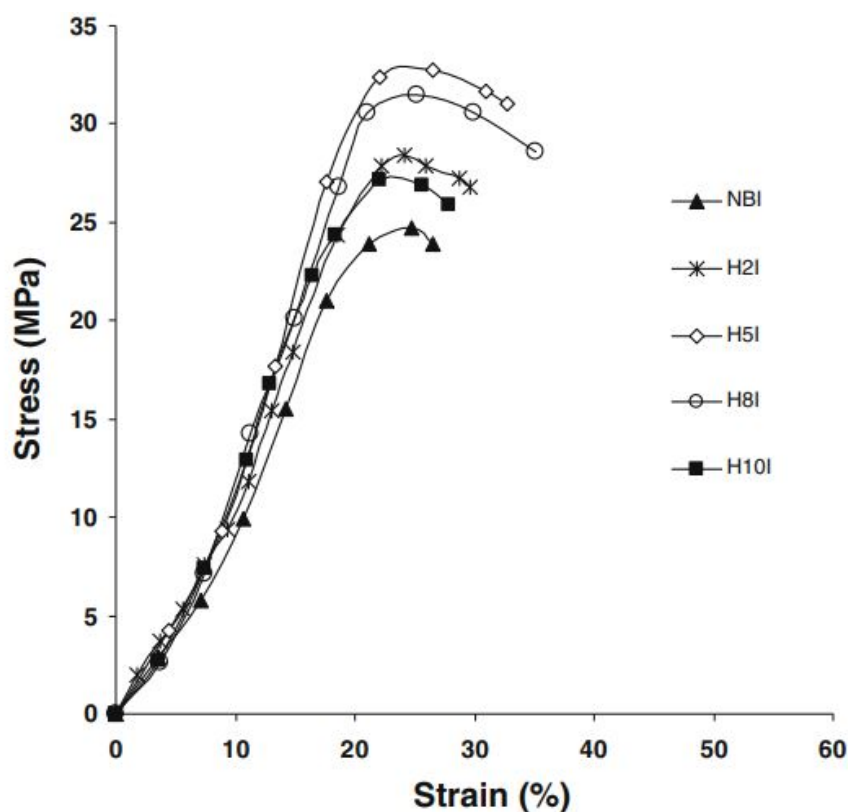
del contributo delle fibrille di PET sulle proprietà elastiche del materiale. Infatti, il blend contiene solo domini sferici di PET che non influenzano il modulo di storage ad alte frequenze.

A seguire è stata valutata la resistenza a trazione dei vari campioni, come riportato



**Figura 2.23:** Variazione del storage modulus in funzione della frequenza per il PP, blend ottenuto tramite stampaggio ad iniezione e compositi microfibrillari preparati con rapporto di stiro 2,5,8,10 condotta a 205°C

nella figura 2.24. I provini H5I e H8I presentano un comportamento più duttile rispetto agli altri campioni, infatti sono in grado di sopportare sforzi più elevati oltre la tensione di snervamento prima della rottura: questo significa che questi campioni sono più rigidi e duri degli altri. Il NBI invece presenta uno sforzo a rottura inferiore rispetto a tutti gli altri campioni: questo indica che la fase sferica di PET non dà un contributo significativo alle proprietà del materiale. Infine, si vede come le proprietà di H2I e H10I siano tra loro confrontabili, ma nello specifico quelle di H2I sono leggermente superiori in quanto le fibrille sono più lunghe del provino H10I. Da questi risultati, si può vedere che tutti i compositi ottenuti presentano un modulo elastico maggiore del PP e che le proprietà meccaniche dei



**Figura 2.24:** Curva sforzo-deformazione per il blend ed i compositi microfibrillari preparati con i rapporti di stiro di 2,5,8 e 10

compositi microfibrillari aumentano al crescere dell'aspect ratio, fino a quando questo non raggiunge valori tali da portare alla rottura delle fibre diminuendo le proprietà dei compositi finali.

L'ultimo studio riportato è stato condotto da Taepaiboon et al. [23] nel quale sono stati studiati dei compositi microfibrillari di PP isotattico e di PET proveniente da riciclo di bottiglie. In questo lavoro sono state valutate le proprietà meccaniche dei materiali ottenuti, come le dimensioni dei flakes di rPET influenzino la formazione delle fibrille e come l'utilizzo di compatibilizzanti migliori l'interazione dell'interfaccia tra il rinforzante e la matrice.

Per valutare come la dimensione dei flakes influenza la formazione delle fibrille, sono stati preparati dei compositi contenenti il 15% in peso di rPET di diverse dimensioni. La separazione è stata ottenuta attraverso una setacciatura ed è così divisa: 0.5-1 mm, 1-2 mm e > 2 mm. Successivamente sono stati preparati i campioni che sono stati sottoposti a diverse prove meccaniche, come mostrato nella tabella 2.1. I risultati di queste prove hanno mostrato come la dimensione dei



flakes di rPET non influisce sul processo di fibrillazione durante la realizzazione di questi materiali.

A seguire si è valutato l'effetto del contenuto di rPET in modo da determinare la

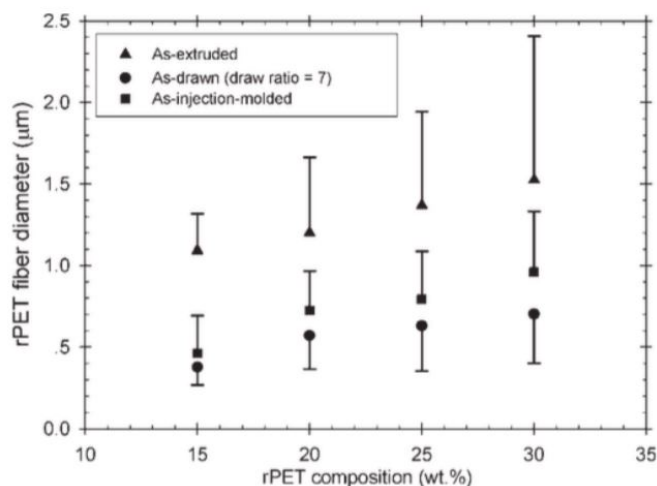
| Dimensione<br>rPET<br>(mm) | Diametro fibre<br>rPET<br>( $\mu\text{m}$ ) | Modulo<br>Elastico<br>(MPa) | Modulo<br>flessione<br>(MPa) | Resistenza<br>impatto<br>(J/m) |
|----------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| 0.5-1                      | $0.36 \pm 0.11$                             | $1914 \pm 204$              | $533 \pm 40$                 | $34.1 \pm 3.0$                 |
| 1-2                        | $0.38 \pm 0.10$                             | $1951 \pm 189$              | $528 \pm 43$                 | $35.8 \pm 2.5$                 |
| >2                         | $0.38 \pm 0.11$                             | $1877 \pm 209$              | $518 \pm 37$                 | $34.3 \pm 1.8$                 |

**Tabella 2.1:** Influenza dei flakes di rPET sul diametro delle fibrille e sulle proprietà meccaniche

composizione migliore per la realizzazione dei blend.

Per questo studio sono stati realizzati dei campioni con il materiale proveniente da tre diverse fasi di lavorazione:

- il primo materiale è stato raccolto come materiale estruso (As-extruded);
- il secondo è stato stirato con un rapporto pari a 7 (As-drawn);
- il terzo proviene da stampaggio ad iniezione (As-injection-molded).

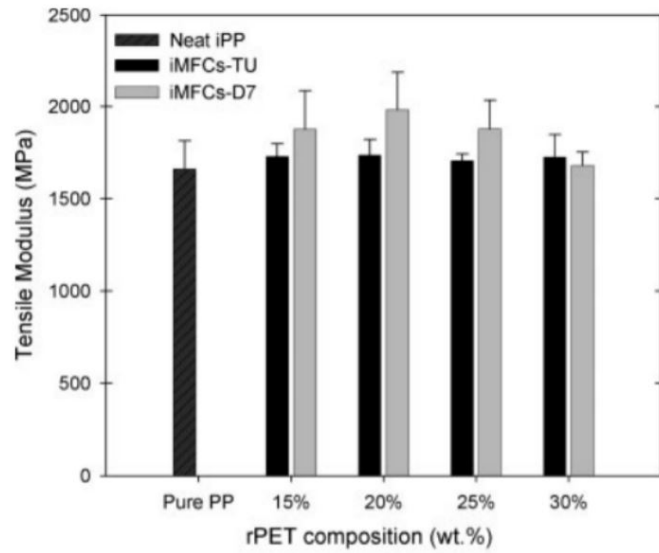


**Figura 2.25:** Diametro fibrille in funzione del contenuto di rPET

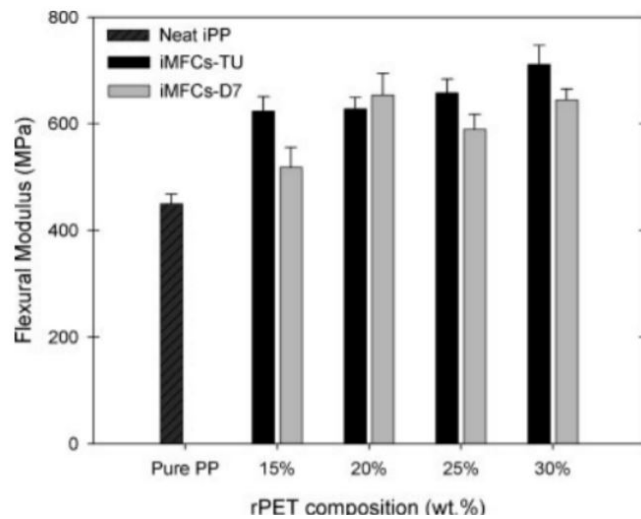
Come si evince dalla figura 2.25 all'aumentare del contenuto di rPET il diametro delle fibrille aumenta; questo fenomeno è probabilmente causato da fenomeni di

coalescenza dei domini di PET a causa della maggiore probabilità che due di essi entrino in contatto e si uniscano formando fibre di diametro maggiore.

Dopodiché sono state valutate le proprietà meccaniche dei vari campioni. In



**Figura 2.26:** Modulo elastico in funzione della percentuale di rPET



**Figura 2.27:** Modulo a flessione in funzione della percentuale di rPET

figura 2.26, il modulo elastico dei compositi è confrontabile con quello del PP puro, ad eccezione del provino contenente il 20% in peso di rPET. Per quanto riguarda

il modulo a flessione, i cui risultati sono mostrati in figura 2.27, tutti i provini mostrano proprietà ben superiori rispetto al PP vergine.

Infine, è stato utilizzato il PP-g-MA (polipropilene-graffato-anidride maleica) in concentrazioni variabili (0-7% in peso) ed è stata valutata la sua funzione di compatibilizzante, in modo da migliorare la morfologia e le proprietà finali dei materiali. Per fare ciò si è studiata la morfologia dei campioni attraverso il SEM e si sono confrontate le proprietà meccaniche dei provini contenenti o meno il compatibilizzante. I risultati ottenuti mostrano tuttavia, che la presenza del PP-g-MA non restituisce miglioramenti significativi dei materiali compositi.



# Capitolo 3

## Materiali e Metodi

In questo capitolo vengono descritti i vari materiali che sono stati utilizzati durante il lavoro e gli strumenti che sono stati impiegati per ottenere i materiali compositi per le successive caratterizzazioni.

### 3.1 Materiali

#### 3.1.1 Polietilene Tereftalato da riciclo

Come fase rinforzante per la realizzazione dei compositi all-polymer è stato utilizzato PET ottenuto attraverso due diverse forme di riciclo. In particolare:

- PET composto da polveri provenienti da riciclo primario. Per questo lavoro sono state utilizzate solo le polveri con dimensioni inferiori a 250  $\mu\text{m}$  ottenute attraverso un processo di setacciatura. Nello specifico, il setaccio utilizzato è composto da maglie di dimensioni pari a 1 mm, 750  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$  e 250 $\mu\text{m}$  e sono state impiegate le polveri con dimensione media inferiore a 250  $\mu\text{m}$ . La scheda tecnica con le caratteristiche principali di questo materiale è mostrata in figura 3.1;
- fibre di PET ricavate da cinture di sicurezza di automobili. In particolare, questi pezzi sono stati recuperati da auto a fine vita e sono stati forniti al Politecnico dall'azienda F.lli Maris nell'ambito del progetto regionale Reciplast. Le analisi che sono state eseguite per la caratterizzazione di queste fibre sono riportate nel paragrafo 3.1.1.

| CHARACTERISTICS |        |           |
|-----------------|--------|-----------|
|                 | Unidad | Valor     |
| Moisture        | %      | 0,3 - 0,5 |
| Specific weight | kg/m3  | 350 - 450 |

| Flake size (weight %) |          |        |          |          |
|-----------------------|----------|--------|----------|----------|
| < 0,6 mm              | > 0,6 mm | > 2 mm | > 4 mm   | > 6,3 mm |
|                       | < 2 mm   | < 4 mm | < 6,3 mm |          |
| 24,0                  | 50,0     | 18,0   | 7,0      | 1,0      |

**Figura 3.1:** Scheda tecnica delle polveri di PET provenienti da riciclo primario

### 3.1.2 Polipropilene

Una delle due matrici scelte per la realizzazione dei materiali compositi è stato il polipropilene, il cui nome commerciale è Moplen HP500N.

In figura 3.2 è riportata la scheda tecnica, secondo la normativa ISO, del materiale utilizzato.

| Typical Properties                                                   | Nominal Value | Units             | Test Method   |
|----------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------|---------------|
| <b>Physical</b>                                                      |               |                   |               |
| Melt Flow Rate, (230 °C/2.16 kg)                                     | 12            | g/10 min          | ISO 1133-1    |
| Density                                                              | 0.90          | g/cm <sup>3</sup> | ISO 1183-1    |
| <b>Mechanical</b>                                                    |               |                   |               |
| Tensile Modulus                                                      | 1400          | MPa               | ISO 527-1, -2 |
| Tensile Stress at Yield                                              | 35            | MPa               | ISO 527-1, -2 |
| Tensile Strain at Break                                              | > 50          | %                 | ISO 527-1, -2 |
| Tensile Strain at Yield                                              | 10            | %                 | ISO 527-1, -2 |
| <b>Impact</b>                                                        |               |                   |               |
| Charpy Impact Strength - Notched, (23 °C, Type 1, Edgewise, Notch A) | 4             | kJ/m <sup>2</sup> | ISO 179       |
| <b>Thermal</b>                                                       |               |                   |               |
| Vicat Softening Temperature                                          |               |                   |               |
| (A/50 N)                                                             | 153           | °C                | ISO 306       |
| (B50)                                                                | 85            | °C                | ISO 306       |
| Heat Deflection Temperature B, (0.45 MPa, Unannealed)                | 95            | °C                | ISO 75B-1, -2 |

**Figura 3.2:** Scheda tecnica PP Moplen HP500N

### 3.1.3 Polietilene

L'altra matrice usata è un polietilene ad alta densità e ad alto peso molecolare il cui nome commerciale è LUPOLEN 4261AG.

Le proprietà fondamentali di questo materiale sono riportate nella scheda tecnica mostrata in figura 3.3.

| Typical Properties                                                           | Nominal Value | Units             | Test Method   |
|------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------|---------------|
| <b>Physical</b>                                                              |               |                   |               |
| Melt Flow Rate, (190 °C/21.6 kg)                                             | 6.0           | g/10 min          | ISO 1133-1    |
| Density                                                                      | 0.945         | g/cm <sup>3</sup> | ISO 1183-1    |
| Bulk Density                                                                 | >0.500        | g/cm <sup>3</sup> | ISO 60        |
| <b>Mechanical</b>                                                            |               |                   |               |
| Flexural Modulus                                                             | 1100          | MPa               | ISO 178       |
| Tensile Modulus                                                              | 900           | MPa               | ISO 527-1, -2 |
| Tensile Stress at Yield                                                      | 24            | MPa               | ISO 527-1, -2 |
| Tensile Strain at Yield                                                      | 10            | %                 | ISO 527-1, -2 |
| Environmental Stress Crack Resistance, F <sub>10</sub> (10% Igepal®, Cond B) | 1000          | hr                | ASTM D1693    |
| FNCT, (3.5 MPa, 2% Arkopal N100, 80 °C)                                      | 80            | hr                | ISO 16770     |
| <b>Impact</b>                                                                |               |                   |               |
| Tensile Impact Strength                                                      | 170           | kJ/m <sup>2</sup> | ISO 8256      |
| Note: notched, type 1, method A, -30 °C                                      |               |                   |               |
| <b>Thermal</b>                                                               |               |                   |               |
| Vicat Softening Temperature, (A/50 N)                                        | 126           | °C                | ISO 306       |
| Oxidation Induction Time, (200 °C)                                           | 50            | min               | ISO 11357-6   |
| Peak Melting Point                                                           | 131           | °C                | ISO 11357-3   |

**Figura 3.3:** Scheda tecnica PE LUPOLEN 4261AG

## 3.2 Formulazione dei materiali compositi

### 3.2.1 Miscelatore discontinuo

Questo strumento, prodotto da Brebender (figura 3.4), è stato utilizzato per la realizzazione dei masterbatch a base di PE e PP contenuti le fibre di r-PET provenienti dalle cinture. Lo strumento è composto da una camera, in grado di contenere fino a 35g di materiale e dove si trovano le due viti, in cui viene inserito il materiale che si vuole lavorare.

Attraverso un pannello di controllo è possibile regolare sia la temperatura all'interno della camera che la velocità di rotazione delle viti. Dopo aver portato a temperatura lo strumento, si inseriscono all'interno dello strumento i pellets del materiale che si vuole processare e lo si lascia al suo interno per qualche minuto, in modo da ottenere una buona omogeneizzazione del materiale. Questi passaggi sono stati svolti sia per il PP rinforzato con il r-PET sia per il PE.

Terminata la lavorazione si è ottenuto il masterbatch, contenente il 20% in peso di rinforzante, che è stato rimosso manualmente dall'interno della camera.

I parametri utilizzati durante il processo sono riportati in tabella 3.1. Dopo aver



**Figura 3.4:** Miscelatore discontinuo Brebender

fatto raffreddare il materiale ottenuto, si è proceduto alla sua macinazione in modo da ottenere pellets utilizzabili nelle lavorazioni successive, in particolare nel processo di estrusione.

| Materiale | Temperatura (°C) | velocità delle viti (rpm) | tempo (s) |
|-----------|------------------|---------------------------|-----------|
| PE        | 200              | 30                        | 360       |
| PP        | 190              | 30                        | 360       |

**Tabella 3.1:** Parametri di processo utilizzati per la realizzazione del masterbatch

### 3.2.2 Estrusore bivate co-rotante

Questo strumento è stato utilizzato per la realizzazione di materiali compositi sotto forma di fibre e di estruso. Nello specifico è stato utilizzato l'estrusore bivate Process 11 prodotto da Thermo Fisher Scientific, mostrato in figura 3.5. Questo è un estrusore con due viti co-rotanti alloggiato all'interno di un cilindro suddiviso in otto zone in cui è possibile impostare una temperatura fino a 350°C. Lo strumento



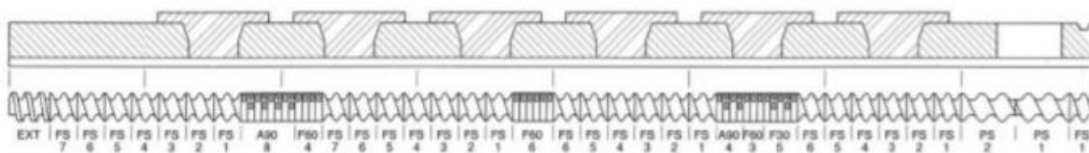


**Figura 3.5:** Estrusore Process 11 [24]

ha due differenti dosatori in modo tale da permettere l'inserimento al suo interno del polimero e di eventuali cariche. La temperatura nelle varie zone e la velocità delle due viti possono essere regolate attraverso il pannello di controllo.

Il profilo della vite è mostrato in figura 3.6, ed è costituito da vari elementi:

- PS elementi di alimentazione;
- FS elementi di trasporto;
- F30, F60, A90 elementi di masticazione dove il numero rappresenta l'angolo di sfasamento tra due lobi successivi;
- EXT elemento di scarico



**Figura 3.6:** Profilo della vite estrusore Process 11

I profili di temperatura (riportati nelle tabelle 4.1 e 4.8), durante il processo di estrusione, sono stati variati in modo da poter valutare come influiscano sulle proprietà dei materiali ottenuti, mentre la velocità di rotazione delle viti è stata mantenuta costantemente pari a 30 rpm.

### 3.2.3 Pressa a piani caldi

Questo strumento è stato usato per la realizzazione dei provini utilizzati per la caratterizzazione reologica e meccanica dei materiali. La pressa utilizzata è la P200T della Collins, mostrata in figura 3.7 ed è una pressa a piatti paralleli riscaldati. Lo strumento è formato da un piatto mobile, quello inferiore, e da uno fisso dove all'interno si posizionano due lastre metalliche. All'interno di queste lastre, che prima di essere inserite tra i piatti vengono ricoperti da uno strato di Teflon, si inseriscono due fogli di alluminio, tra i quali si inserisce lo stampo. Gli stampi adoperati sono due; per le prove meccaniche è stato adoperato uno stampo con dieci fori a forma di osso di cane mentre per le prove di reologia è stato utilizzato uno stampo con quattro fori a forma di disco.

I parametri utilizzati per la realizzazione dei provini sono riportati in tabella 3.2. Per tutti i provini dopo il preriscaldamento è stato fatto un degasaggio manuale in modo da rimuovere l'aria eventualmente rimasta intrappolata tra i pellets.

| Materiale              | Parametro                       | Valore |
|------------------------|---------------------------------|--------|
| Compositi a matrice PE | Temperatura (°C)                | 200    |
|                        | Tempo di preriscaldamento (min) | 3      |
|                        | Pressione (bar)                 | 100    |
|                        | Tempo di pressata (min)         | 3      |
| Compositi a matrice PP | Temperatura (°C)                | 190    |
|                        | Tempo di preriscaldamento (min) | 4      |
|                        | Pressione (bar)                 | 100    |
|                        | Tempo di pressata (min)         | 4      |

**Tabella 3.2:** Parametri di processo per i provini a matrice PE e PP

## 3.3 Caratterizzazione dei materiali

### 3.3.1 Calorimetria differenziale a scansione

La calorimetria differenziale a scansione, anche conosciuta come DSC, permette di misurare la differenza tra i flussi termici nel campione ed un riferimento, quando ad entrambi viene applicato un programma controllato di temperatura. Per svolgere l'analisi bisogna inserire il campione, con un peso compreso tra i 7-10 mg, all'interno di un crogiolo in alluminio, mentre come riferimento viene utilizzato un crogiolo vuoto. Nel caso della DSC viene misurata la differenza tra i flussi di calore del campione e del riferimento grazie a delle termocoppie poste sotto i campioni. Come risultato si ottiene una curva dove è rappresentata la velocità di flusso di calore



**Figura 3.7:** Pressa a piani caldi

( $dQ/dt$ ) in funzione della temperatura, da cui è possibile ottenere le temperature (o i possibili intervalli) a cui avvengono delle transizioni all'interno del campione e di calcolarne quantitativamente il calore associato. In particolare, grazie a questa analisi si possono ottenere le temperature caratteristiche del campione (transizione vetrosa, temperatura di cristallizzazione e temperatura di fusione) e le entalpie di cristallizzazione e di fusione. Tutti i campioni preparati sono stati sottoposti allo stesso programma di temperatura. Inizialmente si effettua un riscaldamento da  $0^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$  dei campioni, con una velocità di riscaldamento di  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , in modo da cancellarne la storia termica; successivamente si riporta il campione a  $0^\circ\text{C}$  ed infine si esegue un ulteriore riscaldamento, con la stessa velocità precedente ma differente temperatura finale, in modo da ottenere la curva rappresentante i parametri caratteristici del materiale.

Sfruttando la DSC si può anche ottenere la percentuale di cristallinità ( $X_c$ ) dei materiali analizzati, utilizzando la formula (3.1)

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100}(1 - x)} \cdot 100 \quad (3.1)$$

dove  $\Delta H_m$  indica l'entalpia di fusione del materiale ( $\text{J/g}$ ),  $\Delta H_{100}$  è l'entalpia di

fusione del materiale 100% cristallino ( $J/g$ ) e  $x$  è la frazione in peso di rinforzante all'interno del materiale.

Come valori per l'entalpia di fusione del polimero 100% cristallino sono stati presi i valori di  $207 J/g$  e  $293 J/g$  rispettivamente per il PP e il PE.

Lo strumento utilizzato in laboratorio è il DSC Q20, prodotto da TA Instruments e mostrato in figura 3.8



**Figura 3.8:** Calorimetro differenziale a scansione Q20 [25]

### 3.3.2 Reometro rotazionale

Lo strumento utilizzato, il modello Ares prodotto da TA instruments, è un reometro rotazionale a piatti piani paralleli (figura 3.9). Lo strumento funziona in controllo di deformazione. In particolare, il piatto superiore è collegato ad un trasduttore che permette di misurare lo sforzo applicato al materiale polimerico associato alla deformazione subita dal provino stesso. La deformazione viene applicata dal piatto inferiore dello strumento, il quale è connesso ad un motore che lo mette in moto, permettendo così la deformazione del materiale. I piatti si trovano all'interno di una camera rivestita con materiale refrattario, in modo da poter mantenere la temperatura costante durante tutta la prova. Il provino all'interno della camera viene scaldato per mezzo di resistenze e la temperatura viene mantenuta con un flusso d'aria preriscaldato. Inoltre, è possibile cambiare l'atmosfera all'interno della camera da ossigeno ad azoto, in base al tipo di provino che si vuole analizzare. I campioni sono cilindrici e vengono realizzati con la pressa (descritta nel 3.2.3) tramite stampaggio a compressione. Le dimensioni caratteristiche di questi provini sono di diametro pari 25 mm e lo spessore di circa 1 mm. Le prove fatte con il reometro sono due. La prima è la prova di strain sweep che viene eseguita a



**Figura 3.9:** Reometro Ares

temperatura e frequenza costanti, permette di ottenere i moduli  $G'$ ,  $G''$  e la viscosità complessa  $\eta^*$  in funzione della deformazione. Questa prova consente di individuare la zona di viscoelasticità lineare (LVE), la quale è caratterizzata da un andamento costante delle curve dei moduli  $G'$  e  $G''$ , da cui si ricava il valore della deformazione che si utilizza nella seconda prova, la frequency sweep. In quest'ultima si sceglie il massimo valore di deformazione appartenente a tale range poiché in questo modo la prova risulta essere più significativa. La prova di frequency sweep viene condotta a temperatura e deformazione costanti mentre la frequenza varia nel tempo (in modo crescente o decrescente). Tale prova consente di ottenere i grafici che rappresentano la viscosità complessa,  $G'$  e  $G''$  in funzione della frequenza.

Nella tabella 3.3 sono elencati i parametri utilizzati durante le prove.

#### 3.3.3 Dinamometro

Questo strumento è stato utilizzato per eseguire le prove di trazione sui provini ottenuti tramite stampaggio a compressione. Il dinamometro utilizzato è il modello 5966 Instron (figura 3.10), ed è costituito da una traversa superiore mobile e da un sistema di afferraggi per i provini. Per prima cosa, si misurano manualmente

| Prova                | Parametro                   | Valore                      |
|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Strain sweep test    | Frequenza ( $rad/s$ )       | 10                          |
|                      | Gap (mm)                    | Circa 1 mm                  |
|                      | Temperatura ( $^{\circ}C$ ) | 190, 220, 260               |
|                      | Range di $\epsilon$ (%)     | 0.1-300                     |
|                      | Punti per decade            | 5                           |
| Frequency sweep test | Deformazione                | Ricavata da prova di strain |
|                      | Gap (mm)                    | Circa 1 mm                  |
|                      | Temperatura ( $^{\circ}C$ ) | 190, 220, 260               |
|                      | Range di $f$ ( $rad/s$ )    | 100-0.01                    |
|                      | Punti per decade            | 10                          |

**Tabella 3.3:** Parametri di processo per prove al reometro

lo spessore e la larghezza del provino, che vengono poi inserite nel software dello strumento. Successivamente si imposta la velocità con cui eseguire la prova: in particolare è stata impostata una velocità pari a  $1\text{ mm/min}$  per la prima parte di prova, in modo da ricavare con precisione il modulo elastico del materiale, ed in seguito, si è passato ad una velocità di  $10\text{ mm/min}$  per portare più rapidamente il provino a rottura. Dopo aver impostato la distanza ideale tra gli afferraggi, si inserisce il campione facendo in modo che sia il più possibile parallelo ai supporti della traversa. Il software restituisce come risultato la curva sforzo-deformazione da cui è possibile ottenere i seguenti parametri: il modulo elastico (MPa), lo sforzo a deformazione (MPa), lo sforzo a rottura (MPa), la deformazione a snervamento (%) e la deformazione a rottura (%). Il provino utilizzato è conforme alla norma ISO 527A-5A, con dimensioni come quelle riportate in figura 3.11.

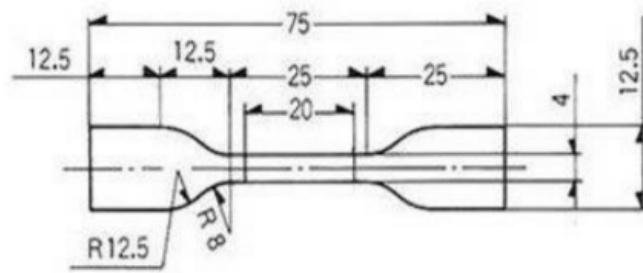
### 3.3.4 Microscopia elettronica a scansione

La microscopia elettronica a scansione (SEM) è un tipo di analisi per la caratterizzazione morfologica e composizionale dei materiali esaminati.

Lo strumento usato è il modello SEM, prodotto da Zeiss ed è mostrato in figura 3.12. Il funzionamento dello strumento si basa sullo sfruttamento di un fascio di elettroni prodotto tra il catodo e l'anodo, il quale viene accelerato e focalizzato da una serie di lenti elettromagnetiche sul campione. Il campione da analizzare è posto in una camera in cui viene precedentemente fatto il vuoto, in modo da rendere più accurata l'analisi. L'interazione tra il fascio di elettroni e il campione genera diverse tipologie di risposta, che vengono captate dai vari detector presenti nella macchina. Le tipologie di segnale che possono essere prodotte sono:



**Figura 3.10:** Dinamometro Instron 5966



**Figura 3.11:** Misure del provino secondo la norma ISO 527A-5A

- Elettroni secondari: questi elettroni sono causati dall'interazione anelastica tra gli elettroni del fascio e gli elettroni del campione. Le informazioni che si ottengono sono strettamente correlate alla topografia superficiale del campione.
- Elettroni retro-diffusi (backscattered): sono frutto dell'interazione elastica tra gli elettroni del fascio e il materiale; le informazioni che si ottengono sono riguardo la composizione sulla superficie.





**Figura 3.12:** SEM Zeiss

- Raggi X: si vengono a creare quando il fascio di elettrone collide in modo anae-lastico con gli elettroni del campione. Questi raggi X possono essere raccolti ed analizzati attraverso la tecnica EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) o la WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy), con le quali è possibile compiere analisi di tipo composizionale sul campione, permettendo anche una stima quantitativa dei vari atomi presenti.

Per poter osservare i campioni prodotti si sono dovuti preparare in maniera adeguata i materiali. Per prima cosa, gli estrusi e le fibre sono stati immersi in azoto liquido per qualche minuto; in questo modo, attraverso una sollecitazione meccanica, i campioni hanno subito una frattura di tipo fragile, perpendicolare alla loro direzione longitudinale. Questo tipo di frattura è fondamentale per l'analisi al SEM poiché la presenza di zone fratturate in modo duttile rende più difficile la caratterizzazione morfologica del campione. Dopo aver fratturato i filamenti, questi vengono fissati su un porta campione con un adesivo al carbonio e uno scotch di alluminio. Infine, prima di essere inseriti nella camera dello strumento, si ricopre la superficie che si vuole analizzare con un sottile strato di oro in modo tale da evitare accumulo di carica sul campione che crea problemi durante l'osservazione stessa.

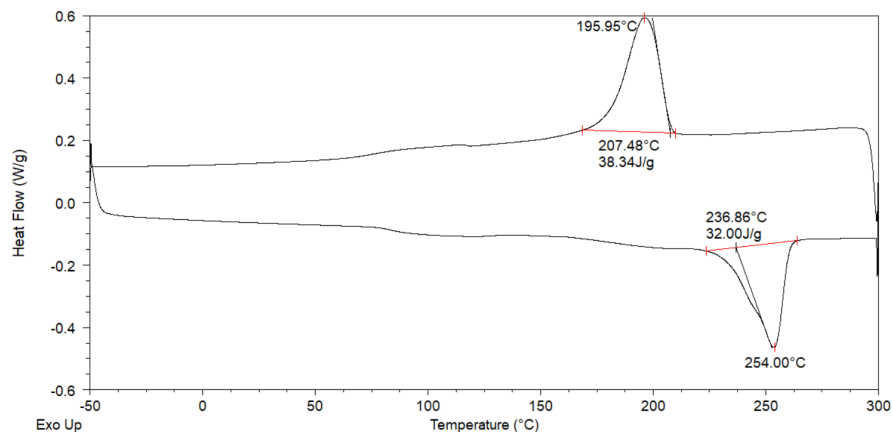


## Capitolo 4

# Risultati e discussione

### 4.1 Caratterizzazione delle fibre provenienti da cinture

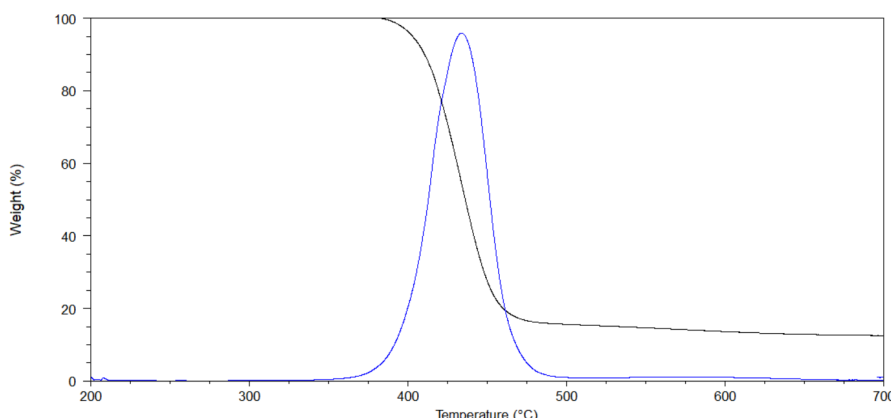
Le fibre sono state tagliate manualmente dalle cinture di sicurezza e sono state caratterizzate attraverso alcune analisi. In particolare sono state eseguite un'analisi DSC e una termogravimetrica per ricavarne le temperature caratteristiche. Inoltre, si è sfruttata la microscopia elettronica per misurare il diametro medio delle fibre. La figura 4.1 riporta la curva caratteristica in modalità *exothermic up* da cui



**Figura 4.1:** Curva DSC delle fibre di PET ricavate dalle cinture di sicurezza

vengono ricavate la temperatura di cristallizzazione (valore massimo della curva), la temperatura di fusione (valore minimo della curva) e le entalpie corrispondenti (aree sottese dai picchi). In particolare si può vedere come le fibre presentano una temperatura di cristallizzazione pari a 196.0°C ed una temperatura di fusione

uguale a 254.0°C. L'analisi termogravimetrica (TGA) è stata eseguita sottoponendo



**Figura 4.2:** Curva TGA delle fibre di PET ricavate dalle cinture di sicurezza

le fibre ad una rampa di riscaldamento da 50°C fino a 700°C, con una variazione di temperatura pari a 10°C/min e in atmosfera inerte. La curva ottenuta al termine della prova è riportata nella figura 4.2; la curva nera mostra la variazione di massa del campione analizzato in funzione della temperatura. Come mostra questa curva, è presente una perdita di massa a partire da 380°C fino a 470°C pari al 80% della massa totale del campione. Questa variazione della massa indica che avviene una degradazione termica che, dato l'intervallo di temperatura, è caratteristica del PET. A temperature superiori dei 470°C la variazione di massa si interrompe, a causa della formazione di un residuo carbonioso stabile alle alte temperature.

La curva in blu, invece, riporta la derivata della perdita di peso in funzione di temperatura e da cui è possibile ricavare la temperatura alla quale la reazione di degradazione ha velocità massima che corrisponde al picco della curva, ed è pari a circa 435°C.

Grazie al SEM si è misurato il diametro delle fibre di rPET provenienti da cinture, e come si può vedere nella figura 4.3 le fibre presentano tutte un diametro di circa 33 µm.

## 4.2 Materiali compositi rinforzati con fibre di rPET

In questo paragrafo sono riportati i risultati dei materiali compositi, realizzati con le fibre di rPET provenienti dalle cinture di sicurezza (descritte nel sottoparagrafo 3.1.1).

Inizialmente si è provato a realizzare questi materiali utilizzando come matrice il polipropilene. Per la loro lavorazione, è stato impiegato un estrusore bivate



**Figura 4.3:** Immagine SEM fibre di rPET provenienti dalle cinture

(paragrafo 3.2.2), in cui il PP era inserito nella bocca di alimentazione dello strumento, mentre fibre di rPET venivano inserite attraverso la bocca d'inserimento per le cariche. Questa procedura tuttavia, non ha portato all'ottenimento di un estruso regolare a causa della bassa densità delle fibre che non riuscivano ad essere introdotte in maniera regolare e costante all'interno dell'estrusore. Questo ha portato ad ottenere un sistema in cui le fibre non risultavano né disperse e né distribuite all'interno della matrice. Per cercare di migliorare l'omogenizzazione, sono stati utilizzati diverse dimensioni della testa di estrusione (1 e 2 mm), differenti velocità di rotazione delle viti e vari profili di temperatura, ma nessuna di queste soluzioni ha portato a miglioramenti significativi.

Tuttavia, si è notato come un aumento della temperatura di lavorazione del composito portasse a miglioramenti nella qualità dell'estruso, anche se la viscosità del polipropilene diminuiva a tal punto da rendere il sistema non lavorabile. Per questo motivo si è deciso di utilizzare anche un'altra matrice più viscosa in modo tale che l'estruso rimanesse più stabile ad alte temperature. Un polimero che soddisfa questo requisito è il LUPOLEN 4261AG, un polietilene descritto nel paragrafo 3.1.3. Visto i risultati ottenuti, si è deciso di modificare il processo di lavorazione di questi materiali. In particolare, è stato utilizzato un miscelatore discontinuo (paragrafo 3.2.1) grazie al quale sono stati realizzati dei masterbatch di polipropilene e polietilene contenenti il 20% in peso di fibre in modo da ottenere

una migliore distribuzione delle fibre. Successivamente, i pellets contenenti il 20% di fibre sono stati miscelati con il polimero vergine all'interno del dosatore e sono stati processati con l'estrusore bivate. Riguardo ai pellets di PP tuttavia, anche con questo procedimento non si è riuscito ad ottenere un materiale composito in quanto tutti i pellets contenenti le fibre (dal momento che erano meno densi) sono rimasti in cima alla miscela contenuta nel dosatore, quindi il materiale estruso era solo polipropilene puro. In sintesi, per questa ragione gli unici materiali che sono stati considerati sono stati quelli con matrice a base PE. Nella tabella 4.1 sono riportati i differenti profili di temperatura utilizzati durante il processo di estrusione (gli altri parametri sono elencati nel paragrafo 3.2.2) e il nome che è stato assegnato ai diversi materiali per effettuare le prove.

| Matrice | % in peso fibre<br>di rPET | Profilo Temperatura<br>Estrusione   | Nomenclatura    |
|---------|----------------------------|-------------------------------------|-----------------|
| PE      | 5                          | 170/170/190/200/<br>200/200/210/220 | PE_5%c-PET(220) |
|         | 5                          | 170/220/225/230/<br>235/240/240/240 | PE_5%c-PET(240) |
|         | 5                          | 170/200/230/235/<br>240/245/250/260 | PE_5%c-PET(260) |

**Tabella 4.1:** Profilo di temperatura e nome dei diversi materiali ottenuti

#### 4.2.1 Calorimetria differenziale a scansione - DSC

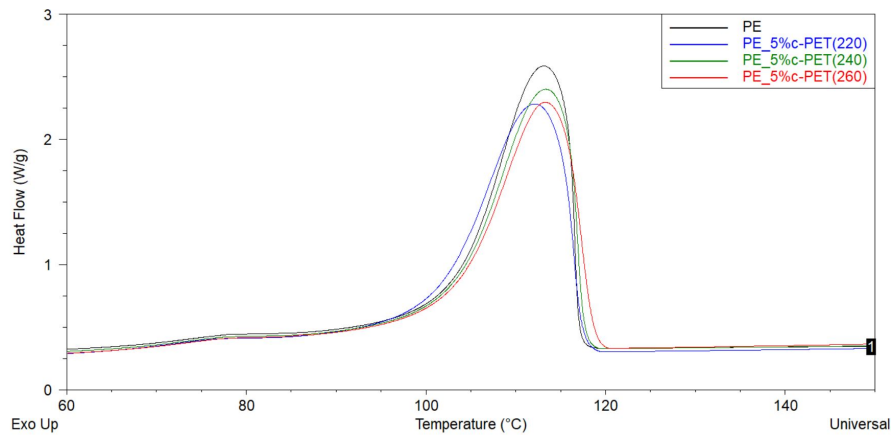
Le analisi DSC sono state eseguite effettuando tre cicli di temperatura compresi tra 0 e 200°C, con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min in azoto. Nella tabella 4.2 sono riportati i vari valori caratteristici, ricavati dal secondo e dal terzo ciclo per tutti i materiali. Dai valori riportati si può vedere come la presenza

| Campioni        | $T_m$ (°C) | $\Delta H_m$ (J/g) | $T_c$ (°C) | $\Delta H_c$ (J/g) | $X_c$ (%) |
|-----------------|------------|--------------------|------------|--------------------|-----------|
| PE              | 131.0      | 126.9              | 113.2      | 126.8              | 43.3      |
| PE_5%c-PET(220) | 132.0      | 107.2              | 112.3      | 125.0              | 38.5      |
| PE_5%c-PET(240) | 132.1      | 107.6              | 112.3      | 125.3              | 38.7      |
| PE_5%c-PET(260) | 131.0      | 122.0              | 113.5      | 113.0              | 43.8      |

**Tabella 4.2:** Valori di temperatura di fusione ( $T_m$ ), di cristallizzazione ( $T_c$ ), entalpia di fusione ( $\Delta H_m$ ) e cristallizzazione ( $\Delta H_c$ ) dei vari compositi PE\_5%c-PET

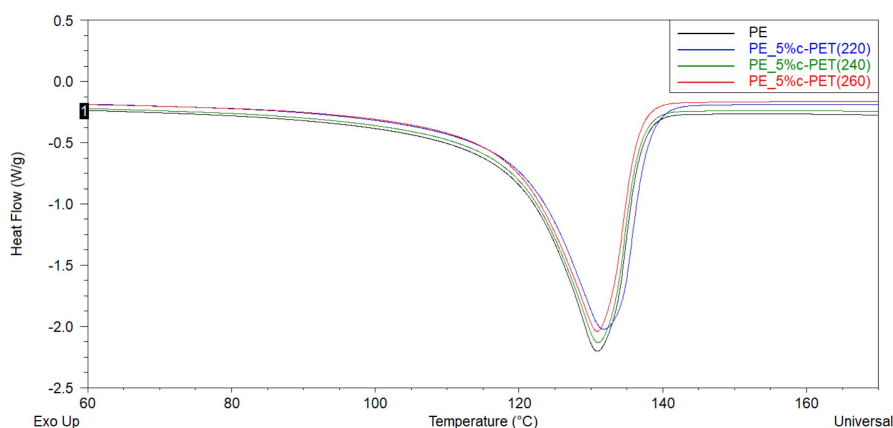
delle fibre non porta a variazioni significative delle temperature caratteristiche del sistema. Infatti, il picco di cristallizzazione di tutti i materiali analizzati è compreso tra i 112 e 113°C mentre quello di fusione si attesta tra 131 e 132°C. Per i campioni PE\_5%c-PET(220) e PE\_5%c-PET(240) le condizioni di processo sono tali per cui le fibre di rPET inserite all'interno della matrice, sono allo stato solido e questo porta ad una variazione dei valori di cristallinità e delle entalpie di cristallizzazione e fusione. In particolare, si ha una riduzione della cristallinità del sistema passando dal 43.3% del PE vergine al 38.5% e 38.7% dei materiali compositi. Inoltre, anche l'entalpia di fusione diminuisce per entrambi i campioni passando rispettivamente da 126.9 ( $J/g$ ) a 107.2 ( $J/g$ ) per il PE\_5%c-PET(220) e a 107.6 ( $J/g$ ) per il PE\_5%c-PET(240), mentre l'entalpia di cristallizzazione subisce variazioni trascurabili per entrambi i provini.

Il sistema estruso a 260°C, invece, mostra un comportamento differente in quanto non si ha una separazione netta tra le due fasi ma si ha la formazione di una miscela polimerica in quanto il materiale è stato processato sopra la temperatura di fusione del PET. Nello specifico si ha che la cristallinità del sistema varia leggermente rispetto a quella del PE puro (da 43.3 a 43.8%), mentre si ha una variazione più significativa dell'entalpia di cristallizzazione, che diminuisce passando da 126.8 ( $J/g$ ) a 113.0 ( $J/g$ ).



**Figura 4.4:** Ciclo di raffreddamento dell'analisi DSC

Nelle figure 4.4 e 4.5 sono confrontati rispettivamente il ciclo di raffreddamento e di riscaldamento da cui sono stati ricavati i valori riportati nella tabella 4.2. Dalla prima figura si sono ottenuti la temperatura di cristallizzazione e la relativa entalpia, mentre dalla seconda si sono ricavati la temperatura di fusione e la relativa entalpia.



**Figura 4.5:** Ciclo di riscaldamento dell'analisi DSC

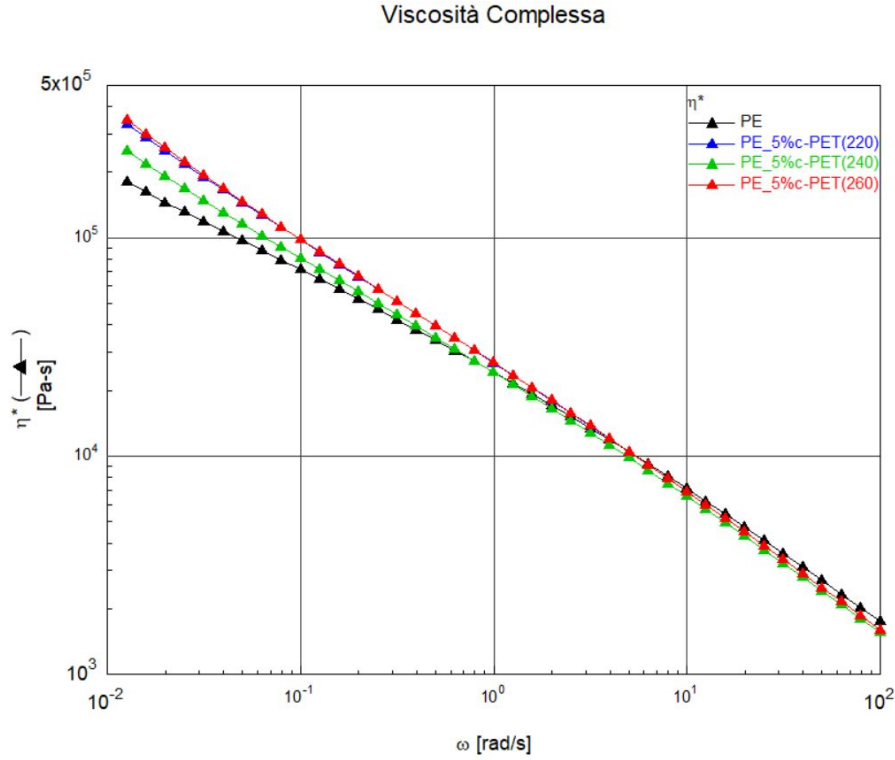
### 4.2.2 Analisi reologiche

Attraverso questa analisi si è valutata come la presenza delle fibre influenzi le proprietà reologiche del materiale. Per questi campioni sono state eseguite le prove di strain sweep e frequency sweep (descritte nel sottoparagrafo 3.3.2) a 220°C e si sono confrontate le curve di flusso ottenute per i campioni contenenti il 5% in peso di fibre con la curva caratteristica del PE puro.

Come si può vedere in figura 4.6 il polimero vergine non presenta il plateau newtoniano, probabilmente a causa del suo elevato peso molecolare. Per quanto riguarda i materiali lavorati a 220°C e 240°C, questi mostrano il tipico comportamento dei compositi a matrice polimerica in quanto presentano un aumento dei valori di viscosità a basse frequenze con un comportamento più non-newtoniano rispetto a quello della sola matrice. Questo aumento della viscosità a basse frequenze è causato dalle fibre di rPET che agiscono da rinforzante poiché, alla temperatura a cui è stata eseguita la prova, esse sono ancora allo stato solido mentre la matrice è completamente fusa. Invece, quando questi materiali si trovano nella regione ad alte frequenze si ha una sovrapposizione delle curve, in quanto in queste condizioni il comportamento reologico del sistema è governato dalla matrice.

Il comportamento reologico del provino lavorato a 260°C è simile a quello degli altri anche se in questo caso non si hanno le fibre solide disperse all'interno della matrice, bensì una miscela di polimeri immiscibili dove il PET è disperso in domini sferici all'interno della matrice. Anche le curve del modulo  $G'$ , mostrate in figura 4.7, confermano il comportamento tipico dei compositi a matrice polimerica per i campioni lavorati a 220°C e 240°C e di una miscela di polimeri immiscibili per il materiale a 260°C.

Dalle curve 4.6 e 4.7 relative ai compositi lavorati a 220°C e 240°C si possono fare delle stime sulla dispersione della carica all'interno della matrice. In particolare,



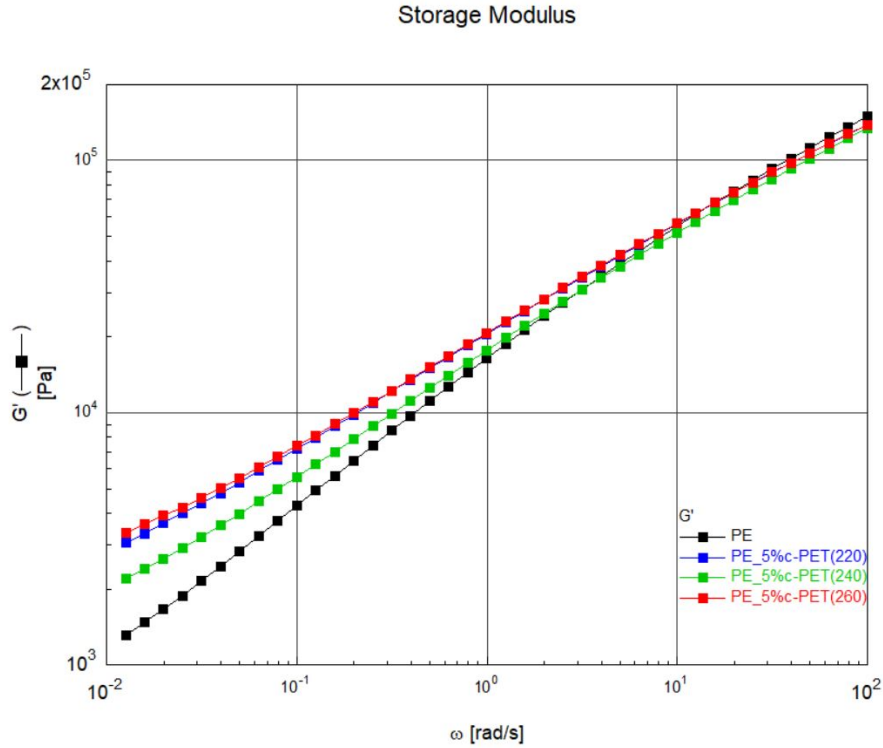
**Figura 4.6:** Prova di frequency sweep eseguita a 220°C

si può ipotizzare il raggiungimento di un buon livello di dispersione in quanto le curve mostrano degli andamenti tipici di materiali compositi aventi una morfologia abbastanza regolare [26].

Per i campioni di PE e per il PE\_5%c-PET(260) sono state eseguite un'altra prova di strain e di frequency sweep a 260°C, in modo da valutare come la presenza del PET fuso modifichi le proprietà reologiche del polietilene puro.

La figura 4.8 mostra come il PE\_5%c-PET(260) a basse frequenze presenta una viscosità maggiore rispetto al PE puro. Questo aumento di viscosità è causato dal fatto che nelle miscele di polimeri immiscibili, quando una fase viene dispersa nell'altra, si viene a formare una morfologia "droplet-like". Quest'ultima presenta una matrice continua al cui interno sono dispersi dei domini sferici di seconda fase, che portano ad un aumento della viscosità complessiva del sistema. Per alte frequenze la curva di flusso del PE\_5%c-PET(260) si sovrappone a quella del polimero puro: questo indica che il comportamento reologico, a questo range di frequenze, è dominato dalla matrice.

La figura 4.9 mostra un comportamento analogo a quello visto per la viscosità complessa: a basse frequenze il modulo  $G'$  presenta valori maggiori rispetto a quello del polimero puro; ad alte frequenze invece, le due curve coincidendo indicano che



**Figura 4.7:** Prova di frequency sweep eseguita a 220°C

è il comportamento della matrice a prevalere.

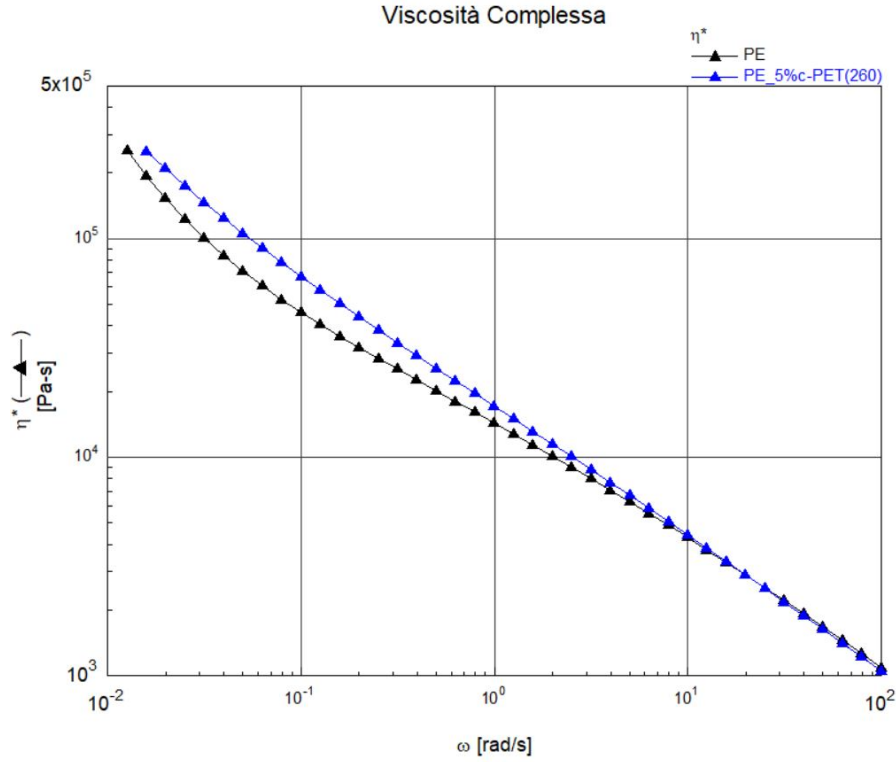
Queste due curve (4.8 e 4.9) mostrano come il PE\_5%c-PET(260) presenta il tipico comportamento reologico di una miscela polimerica. Infatti, questo aumento di  $G'$  e della viscosità complessa è dato dal contributo al comportamento reologico dell'interfaccia tra le due fasi, che è di natura elastica.

### 4.2.3 Microscopia elettronica a scansione - SEM

Attraverso la microscopia elettronica a scansione si è valutata la bontà della distribuzione del rinforzante all'interno della matrice, la sua dispersione, l'orientazione e l'adesione presente all'interfaccia tra le fibre e la matrice.

Le figure 4.10 e 4.11 mostrano la morfologia del campione PE\_5%c-PET(220). In entrambe le immagini si può vedere come le fibre sono rimaste solide e risultano ben disperse, in quanto non si vedono agglomerati di grosse dimensioni ma sono distribuite in piccole unità (in quanto sono di dimensioni comprese tra i 50 e i 60  $\mu\text{m}$  pari a due volte le dimensioni di un singolo diametro di una cintura). Inoltre, non sono presenti fenomeni di pull-out e questo indica una buona adesione all'interfaccia tra le diverse fibre e la matrice. Infine, si può vedere come le fibre siano



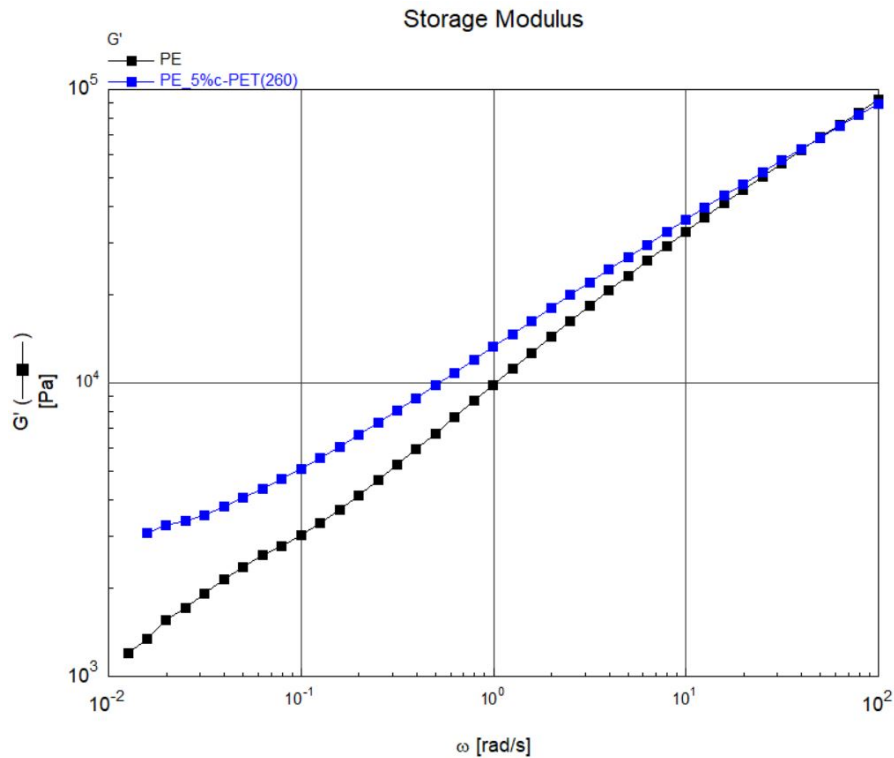


**Figura 4.8:** Prova di frequency sweep eseguita a 260°C

tutte orientate nella direzione di estrusione, in quanto risultano essere fratturate longitudinalmente, non presentando fibre fratturate trasversalmente.

La figura 4.12 mostra la morfologia del campione contenente il 5% in peso rinforzante lavorato a 240°C. In particolare, si può osservare come le fibre siano ancora allo stato solido, all'interno della matrice, e che risultano essere orientate nella direzione di estrusione del materiale.

Infine, si è studiata la morfologia del campione PE\_5%c-PET(260). Le figure 4.13, 4.14 e 4.15 mostrano come il profilo di temperatura con cui è stato estruso il materiale (al di sopra della temperatura di fusione di entrambi i materiali), ha modificato significativamente la microstruttura del materiale. In particolare, non si ha più la presenza delle due fasi distinte, bensì si ha la formazione di una miscela di polimeri immiscibili in cui il PET è disperso sotto forma di domini sferici di dimensioni comprese tra i 700 nm e 1 µm (4.15). Nella figura 4.14 sono evidenziate delle cavità lasciate da alcune particelle di PET durante la frattura del campione e questo indica che l'adesione all'interfaccia delle due fasi non è particolarmente elevata.



**Figura 4.9:** Prova di frequency sweep eseguita a 260°C

#### 4.2.4 Proprietà meccaniche - prove di trazione

Con i provini ISO-527A-5A, prodotti tramite stampaggio a compressione con i parametri descritti nella sezione 3.2.3, sono state portate a termine le prove a trazione attraverso l'utilizzo del dinamometro Instron 5966. Le prove sono state condotte tutte con gli stessi parametri (descritti nel paragrafo 3.3.3).

Il modulo elastico, lo sforzo massimo e la deformazione a rottura sono stati ricavati dalla curva sforzo-deformazione mostrata in figura 4.16 e vengono riportati nella tabella 4.3.

Come si evince dalla tabella 4.3 tra tutti i materiali ottenuti, quello in cui si riscontra un maggior aumento del modulo elastico è il PE\_5%c-PET(260), il quale passa da 491 MPa del PE puro a 640 MPa, mostrando un incremento di circa il 30%. Un aumento del modulo elastico paragonabile al PE\_5%c-PET(260) si ha anche per il campione PE\_5%c-PET(220), dove si ha aumento del modulo di circa il 25% rispetto a quello della matrice non rinforzata.

Per quanto riguarda lo sforzo massimo, l'aggiunta del rinforzante non porta ad un sostanziale miglioramento rispetto quello del polietilene. Un aumento dello sforzo massimo si ha solo per il PE\_5%c-PET(220) in cui si ha un incremento del

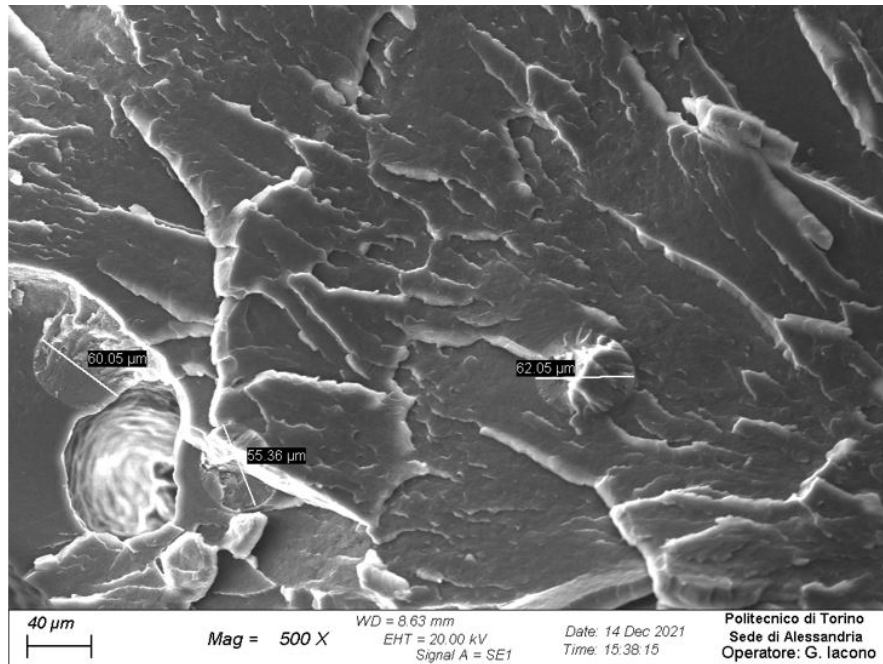


Figura 4.10: Immagine SEM del provino PE\_5%c-PET(220)

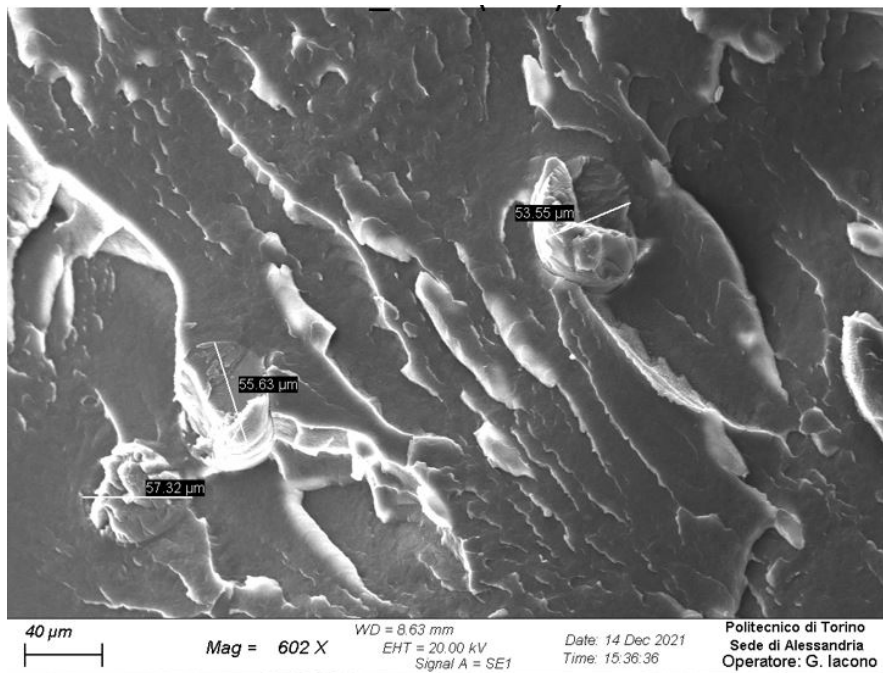
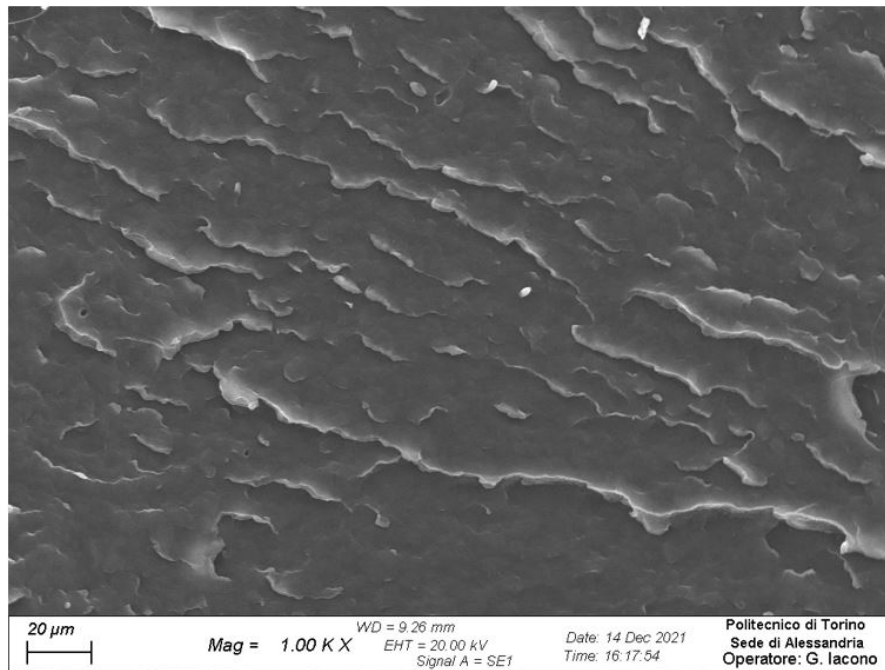
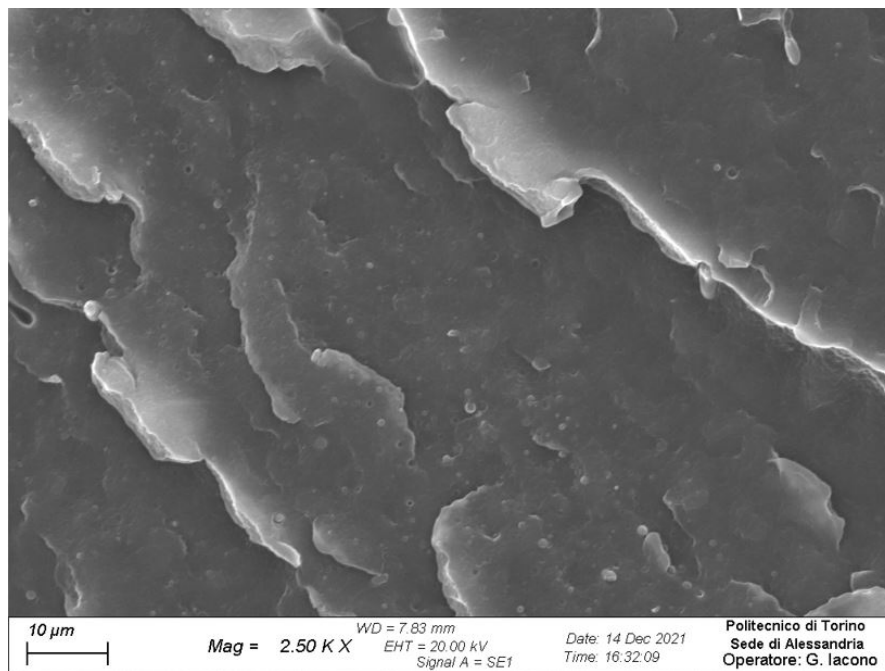


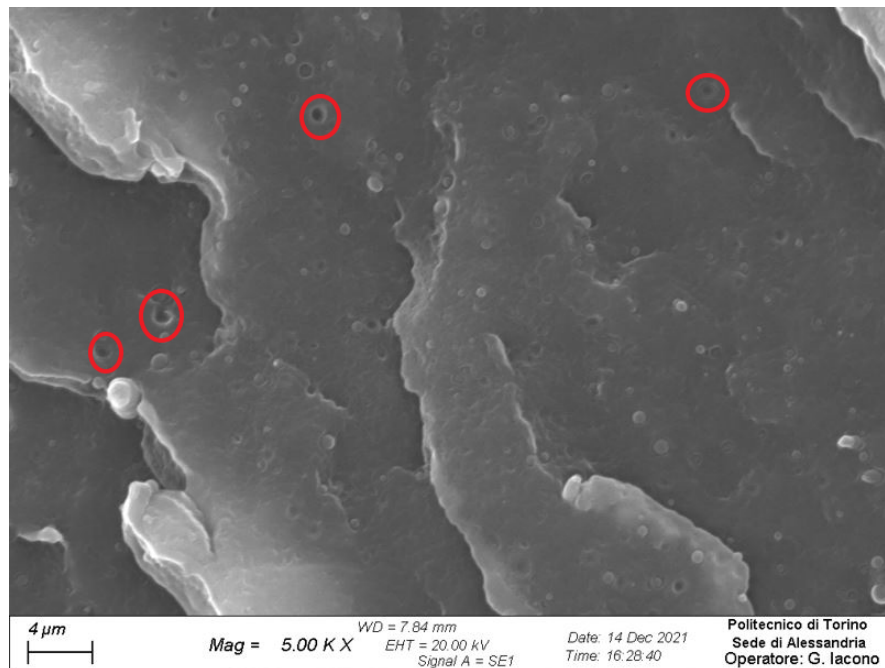
Figura 4.11: Immagine SEM del provino PE\_5%c-PET(220)



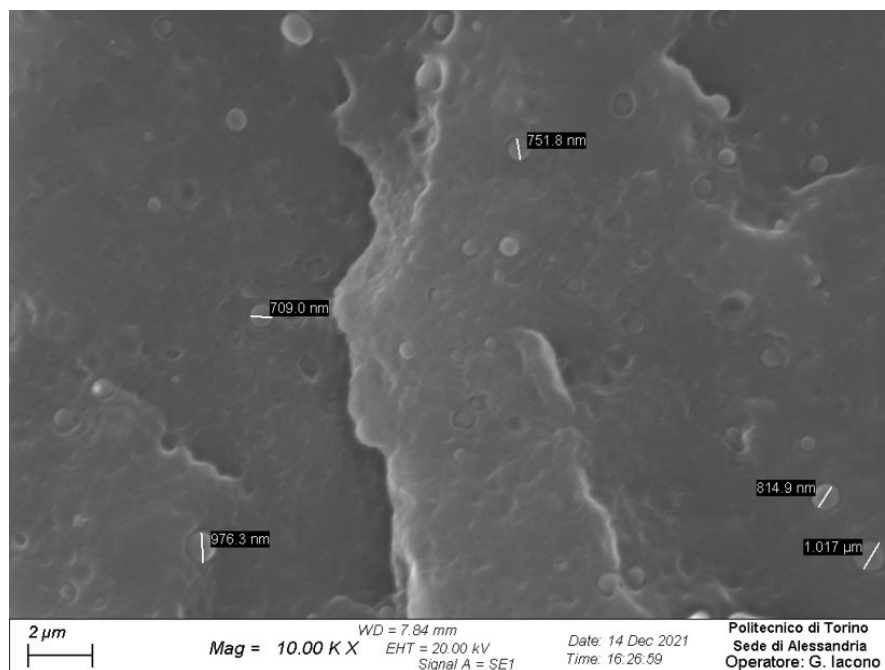
**Figura 4.12:** Immagine SEM del provino PE\_5%c-PET(240)



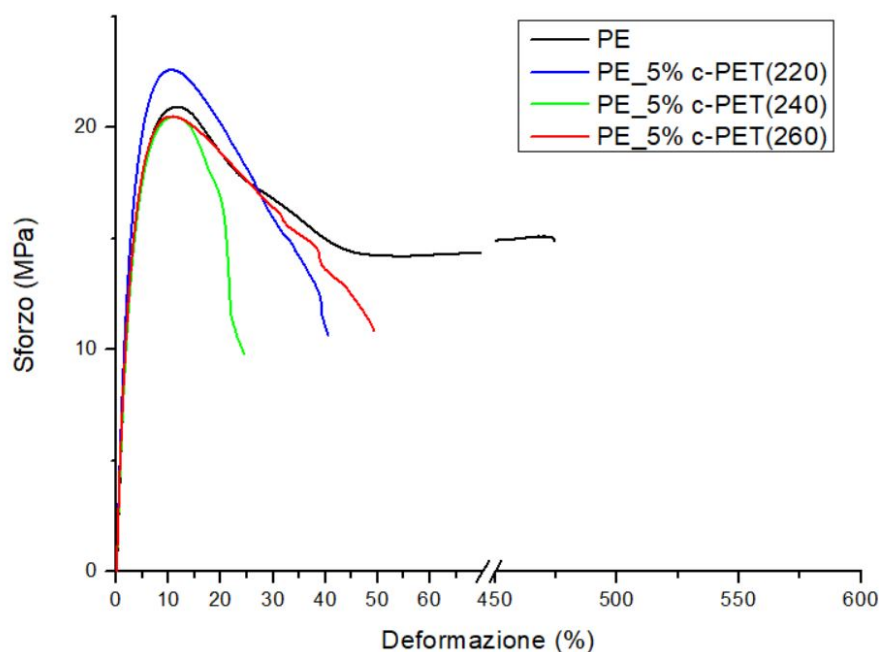
**Figura 4.13:** Immagine SEM del provino PE\_5%c-PET(260)



**Figura 4.14:** Immagine SEM del provino PE\_5%c-PET(260)



**Figura 4.15:** Immagine SEM del provino PE\_5%c-PET(260)



**Figura 4.16:** Curva sforzo-deformazione del PE vergine e dei compositi contenenti il 5% in peso di fibre di rPET

| Materiale       | Modulo Elastico<br>(MPa) | Sforzo massimo<br>(MPa) | Deformazione a<br>rottura (%) |
|-----------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| PE              | $491.5 \pm 40.6$         | $21.0 \pm 2.2$          | $500.5 \pm 37$                |
| PE_5%c-PET(220) | $620.3 \pm 46.8$         | $22.6 \pm 1.2$          | $38.0 \pm 6.6$                |
| PE_5%c-PET(240) | $570.2 \pm 48.7$         | $20.5 \pm 0.7$          | $25.3 \pm 2.7$                |
| PE_5%c-PET(260) | $639.8 \pm 61.7$         | $20.5 \pm 0.4$          | $50.1 \pm 3.2$                |

**Tabella 4.3:** Proprietà meccaniche del PE vergine e dei compositi contenenti il 5% in peso di fibre di rPET

valore passando da 21.0 a 22.6 MPa (incremento di circa l'8%).

Un maggior miglioramento delle proprietà meccaniche nel composito lavorato a 220°C è dovuto al fatto che le fibre rimangono completamente solide e quindi presentano proprietà migliori rispetto al composito lavorato a 240°C (a questa temperatura le fibre solide di PET sono più vicine alla loro temperatura di fusione). Infine, si può vedere come l'inserimento di un rinforzante allo stato solido come nei PE\_5%c-PET(220) e PE\_5%c-PET(240) porta ad un'elevata perdita di duttilità. Anche per il PE\_5%c-PET(260) si ha una riduzione di duttilità inferiore rispetto ai due materiali in quanto il PET si trova sotto forma di domini sferici e non sotto

forma di fibre dall'elevato aspect ratio.

#### 4.2.5 Caratterizzazione del composito PE\_5%c-PET(260) - Effetto dello stiro

In questa sezione vengono mostrati i risultati ottenuti dalle prove meccaniche di stiro eseguite sulle fibre, ottenute dopo il processo di estrusione, del materiale composito contenente il 5% di fibre di PET e lavorato a 260°C.

##### Stiro a caldo

Gli estrusi sono stati sottoposti a prove di stiro a caldo ed è stato valutato come il rapporto di stiro, a cui viene sottoposto il campione, porti ad una variazione del modulo di Young e dello sforzo a rottura dei materiali. Nella tabella 4.4 sono riportati i diametri dell'estruso del PE puro e del PE\_5%c-PET(260) e i rispettivi rapporti di stiro a caldo (DRh) a cui sono stati sottoposti i due materiali. In questo caso specifico il rapporto di stiro a caldo è stato calcolato con la seguente formula (4.1):

$$DRh = \frac{d_{filiera}^2}{d_{estruso}^2} \quad (4.1)$$

Dove  $d_{filiera}$  indica il diametro della filiera, pari a 1.5 mm, mentre  $d_{estruso}$  indica il diametro della fibra stessa dopo lo stiro.

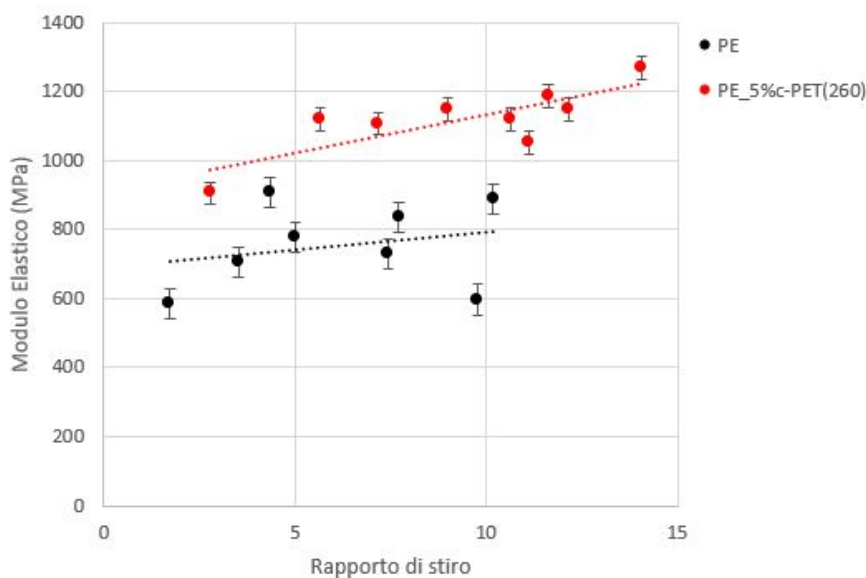
| Diametro (mm) | DRh   | Diametro (mm) | DRh   |
|---------------|-------|---------------|-------|
| 1.14          | 1.73  | 0.9           | 2.78  |
| 0.8           | 3.51  | 0.63          | 5.67  |
| 0.72          | 4.34  | 0.56          | 7.17  |
| 0.67          | 5.0   | 0.5           | 9.0   |
| 0.55          | 7.44  | 0.46          | 10.63 |
| 0.54          | 7.71  | 0.45          | 11.11 |
| 0.48          | 9.76  | 0.43          | 12.17 |
| 0.47          | 10.20 | 0.4           | 14.0  |

**Tabella 4.4:** Nella colonna di sinistra: diametro delle fibre di PE e i corrispondenti rapporti di stiro a caldo; Nella colonna di destra: diametro delle fibre di PE\_5%c-PET(260) e i corrispondenti rapporti di stiro a caldo

In figura 4.17 viene riportato il modulo elastico, in funzione del rapporto di stiro, di entrambi i materiali. In particolare, il materiale composito presenta, a parità di rapporto di stiro, un modulo elastico più elevato rispetto a quello del PE puro. Inoltre, dalle pendenze delle linee di tendenza dei due sistemi, si evince come



i valori del modulo elastico crescono in funzione del DRh. Si riscontra una crescita maggiore nel materiale composito in quanto la pendenza della linea d'interpolazione dei dati è maggiore rispetto a quella del PE puro.



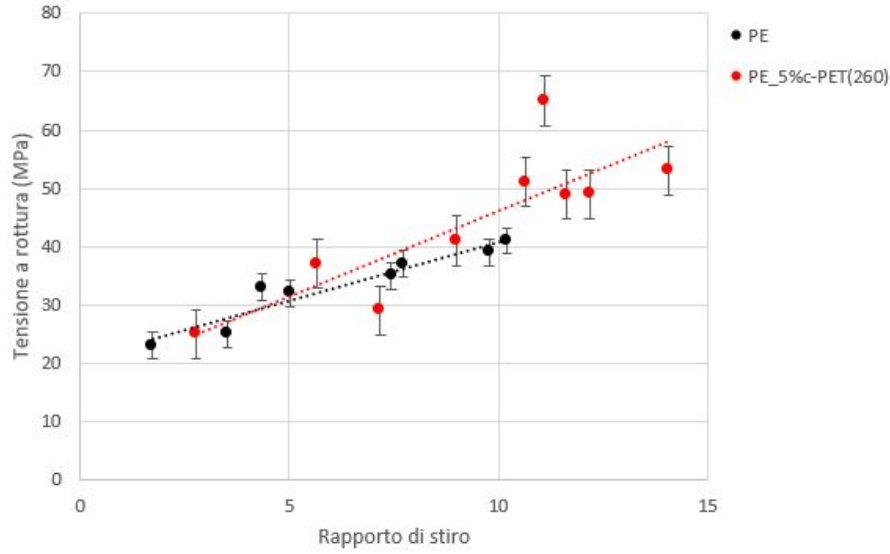
**Figura 4.17:** Modulo Elastico in funzione del rapporto di stiro per il PE e il PE\_5%c-PET(260)

Nella figura 4.18 è rappresentata la tensione a rottura in funzione del rapporto di stiro per entrambi i materiali. In entrambi i sistemi, per bassi rapporti di stiro i valori del carico a rottura del composito e del PE sono confrontabili. Tuttavia, a rapporti di stiro maggiori di 10, la tensione di rottura del PE\_5%c-PET(260) aumenta in modo molto più marcato rispetto al polimero non rinforzato. Questi risultati mostrano che con l'aumentare del flusso elongazionale, oltre ad orientare la macromolecole di PE, si orientano anche i domini di PET che fungono da ulteriore meccanismo di rinforzo per il materiale composito.

### Stiro a freddo

Per eseguire questa prova si sono adoperati i materiali estrusi da cui sono state ricavate delle fibre lunghe due centimetri e sono state stirate a freddo con il dinamometro (mostrato nel 3.3.3). Nello specifico, una volta ottenute le fibre sono state inserite negli afferraggi e, attraverso il movimento della traversa dello strumento, si sono ottenuti rapporti di stiro a freddo (DRc) pari a 3,5 e 6 per il PE e di 2,3,4,5,6 per il PE\_5%c-PET(260). Quest'ultimo è definito dalla seguente





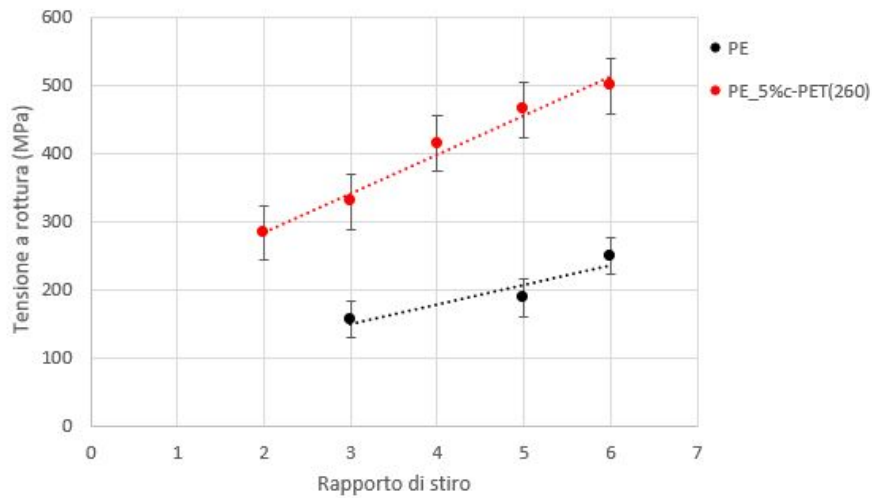
**Figura 4.18:** Modulo Elastico in funzione del rapporto di stiro per il PE e il PE\_5%c-PET(260)

formula:

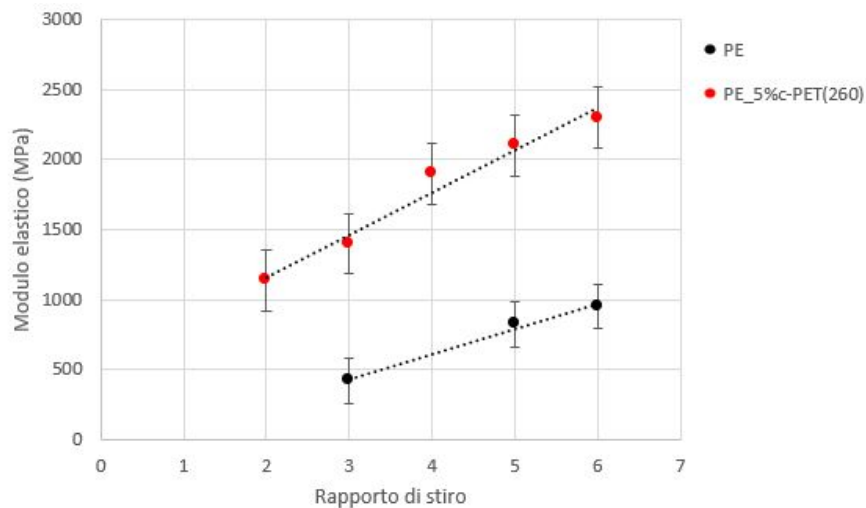
$$DRc = \frac{d_{finale}}{d_{iniziale}} \quad (4.2)$$

In cui  $d_{finale}$  indica il diametro della fibra alla fine della prova di stiro mentre  $d_{iniziale}$  indica il diametro della fibra prima che venga eseguita la prova. Dopo aver ottenuto le diverse fibre stirate, queste sono state nuovamente testate con il dinamometro portandole a rottura. La figura 4.19 mostra la tensione a rottura del PE e del PE\_5%c-PET(260) in funzione del rapporto di stiro a freddo. In particolare, si assiste ad un aumento considerevole di questo valore dei materiali compositi rispetto a quello del polietilene puro ed inoltre si può vedere come aumenta al crescere del rapporto di stiro applicato alla fibra. In figura 4.20 invece, è mostrato il modulo elastico in funzione del rapporto di stiro. Anche in questo caso si evince come, i materiali compositi, presentano dei valori di modulo di Young maggiori rispetto a quelli del PE puro e che questa loro differenza aumenta con il crescere del rapporto di stiro applicato alle fibre.

Confrontando i risultati ottenuti dalle prove di stiro a caldo e a freddo è possibile affermare che sia il modulo elastico che la tensione di rottura risultano avere un valore maggiore per i provini lavorati con processo di stiro a freddo. Infatti, quando il rapporto di stiro a caldo è pari a 14 il modulo elastico è pari a 1240 MPa, mentre la tensione a rottura è uguale a 53 MPa. Riguardo lo stiro a freddo invece, quando il rapporto di stiro applicato ai compositi è pari a 6, si ha un modulo elastico pari 2300 MPa e una tensione a rottura pari a 500 MPa. Questo aumento molto elevato



**Figura 4.19:** Tensione a rottura in funzione del rapporto di stiro per il PE e il PE\_5%c-PET(260)



**Figura 4.20:** Modulo Elastico in funzione del rapporto di stiro per il PE e il PE\_5%c-PET(260)

di questi valori indica che lo stiro a freddo risulta essere più efficace dello stiro a caldo sia nell'orientare le macromolecole della matrice che nel modificare la forma dei domini sferici di PET, trasformandoli in fibrille che fungono efficacemente come fase rinforzante.

### 4.2.6 Compositi contenuti il 10% di fibre di PET

Dopo aver analizzato le varie proprietà dei compositi contenenti il 5% di fibre, sono stati realizzati dei materiali contenenti il 10% in peso di rinforzante per valutare se un aumento della sua quantità portasse ad un ulteriore miglioramento delle proprietà finali dei materiali compositi. Nella tabella 4.5 sono riportati i profili di temperatura utilizzati per la realizzazione di questi materiali.

| Matrice | % in peso fibre di rPET | Profilo Temperatura Estrusione      | Nomenclatura     |
|---------|-------------------------|-------------------------------------|------------------|
| PE      | 10                      | 170/170/200/200/<br>200/200/210/220 | PE_10%c-PET(220) |
|         | 10                      | 170/220/225/230/<br>235/240/240/240 | PE_10%c-PET(240) |

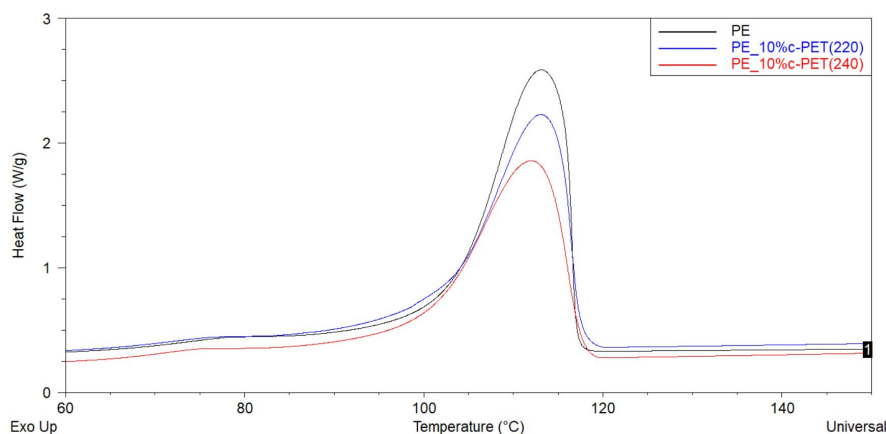
**Tabella 4.5:** Profilo di temperatura e nome dei diversi materiali ottenuti

Come per i materiali contenenti il 5% di fibre, anche questi campioni sono stati analizzati con l'analisi DSC e si è valutato come la presenza di fibre influisce sulle proprietà dei materiali. I risultati della prova sono riportati nella tabella 4.6, mentre nelle figure sono riportati rispettivamente i termogrammi riguardanti il ciclo di raffreddamento (figura 4.21) e riscaldamento (figura 4.22) dei compositi analizzati.

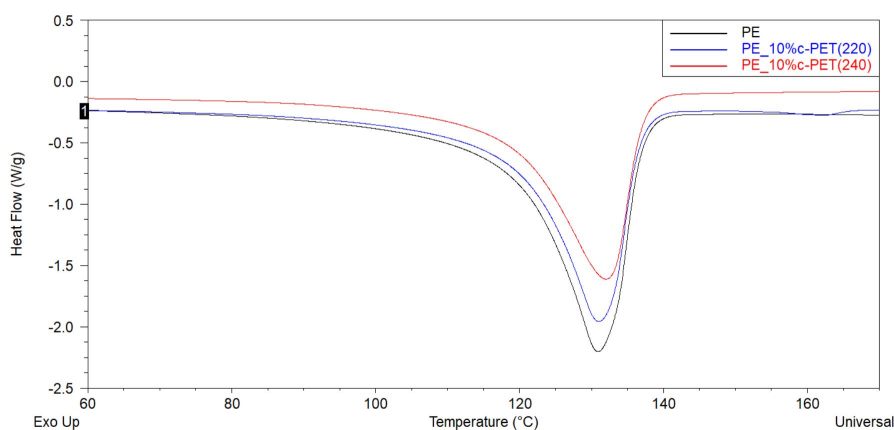
| Campioni         | $T_m$ (°C) | $\Delta H_m$ (J/g) | $T_c$ (°C) | $\Delta H_c$ (J/g) | $X_c$ (%) |
|------------------|------------|--------------------|------------|--------------------|-----------|
| PE               | 131.0      | 126.9              | 113.2      | 126.8              | 43.3      |
| PE_10%c-PET(220) | 131.1      | 113.7              | 113.1      | 113.1              | 43.1      |
| PE_10%c-PET(240) | 132.1      | 109.7              | 112.1      | 103.4              | 41.6      |

**Tabella 4.6:** Valori di temperatura di fusione ( $T_m$ ), di cristallizzazione ( $T_c$ ), entalpia di fusione ( $\Delta H_m$ ) e cristallizzazione ( $\Delta H_c$ ) dei vari compositi PE\_10%c-PET

Come si può vedere dalla tabella 4.6, la presenza delle fibre all'interno del materiale non varia significativamente né la temperatura di cristallizzazione né quella di fusione dei materiali compositi, rispetto a quella del polimero vergine. Per quanto riguarda la percentuale di cristallinità del polietilene, la presenza del rinforzante non influisce significativamente, in quanto si hanno delle riduzioni pari al 0.2% per il PE\_10%c-PET(220) e del 1.7% per il PE\_10%c-PET(240). Infine, si può osservare come nei materiali compositi ci sia una diminuzione dei valori di entalpia di cristallizzazione e di fusione. Per l'entalpia di cristallizzazione si



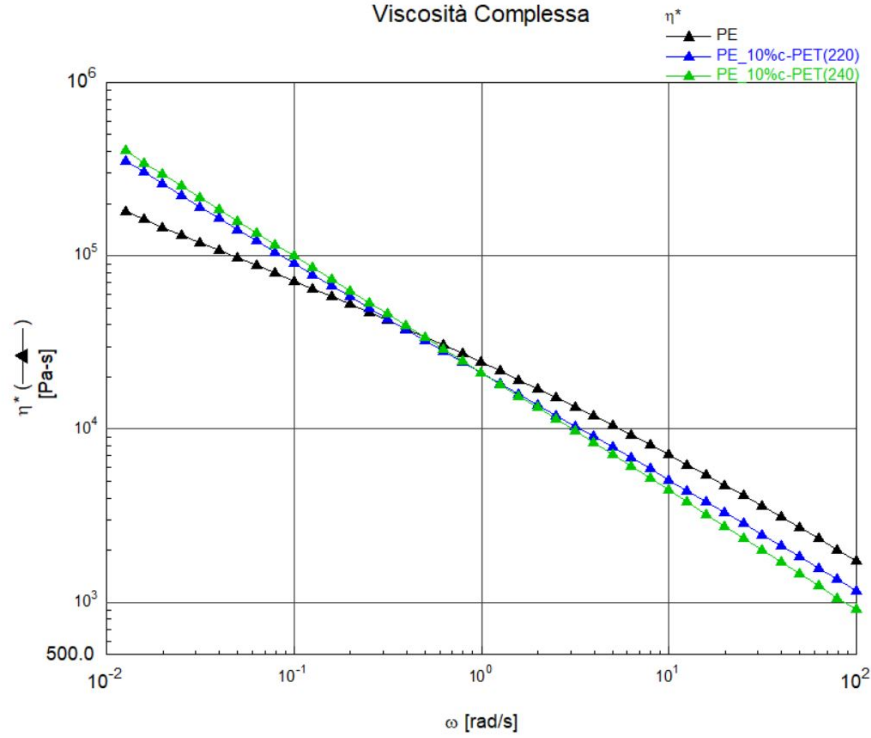
**Figura 4.21:** Ciclo di raffreddamento dell'analisi DSC



**Figura 4.22:** Ciclo di riscaldamento dell'analisi DSC

ha una riduzione da 126.8 ( $J/g$ ) del PE a 113.1 per il PE\_10%c-PET(220) e 103.4 ( $J/g$ ) per il PE\_10%c-PET(240); per quanto riguarda l'entalpia di fusione invece si ha una diminuzione da 126.9 ( $J/g$ ) del polietilene a 113.7 ( $J/g$ ) per il PE\_10%c-PET(220) e 109.7 ( $J/g$ ) per il PE\_10%c-PET(240).

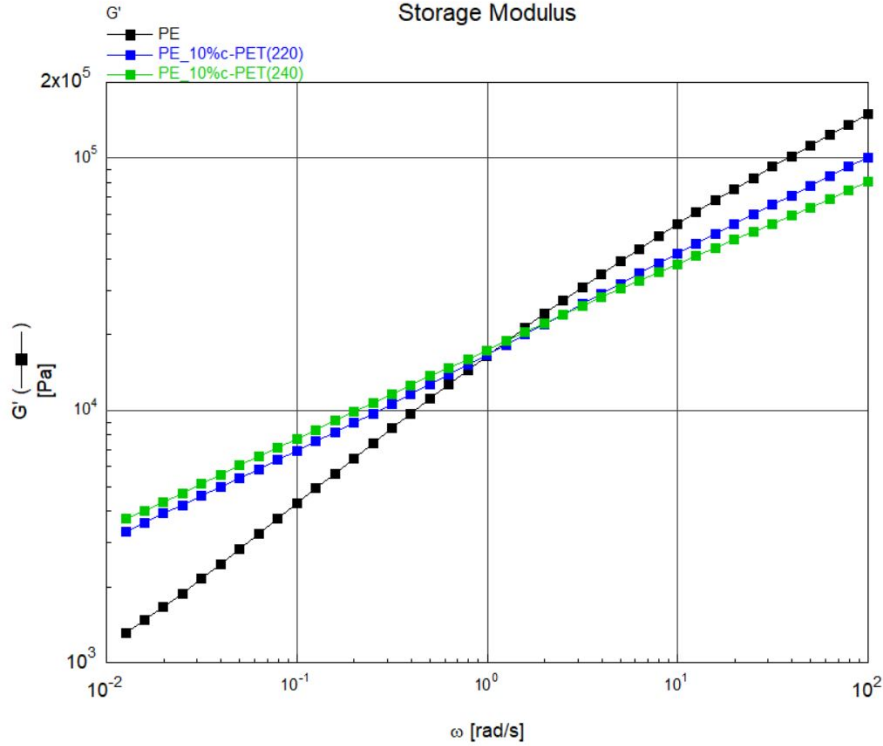
Successivamente sono state valutate le proprietà reologiche dei materiali ottenuti, attraverso una prova di strain sweep e di frequency sweep condotte a 220°C. La curva in cui è riportata la viscosità complessa in funzione della frequenza è mostrata in figura 4.23. La viscosità a basse frequenze per i materiali compositi risulta essere maggiore rispetto quella del polimero puro, come già mostrato per i campioni contenuti il 5% in peso di fibre di rPET. A differenza di quest'ultimi, l'andamento delle curve di flusso dei PE\_10%c-PET(220) e PE\_10%c-PET(240) è differente. Infatti, si può osservare come le curve di flusso dei materiali, ad alte frequenze, non coincidono con quelle del polietilene puro, bensì presentano valori di viscosità



**Figura 4.23:** Prova di frequency sweep condotta a 220°C

minori. Questa variazione così marcata della viscosità nei compositi contenenti il 10% di fibre, è data dal fatto che, ad alte frequenze, il rinforzante si dispone tra le varie macromolecole, favorendone lo scivolamento e diminuendone l'attrito di scorrimento tra esse. Questo fenomeno è presente solo nei campioni contenenti il 10% di fibre, probabilmente a causa della maggiore concentrazione di fibre rispetto ai compositi rinforzati al 5%. La figura 4.24 mostra che a basse frequenze i materiali compositi presentano uno storage modulus maggiore rispetto a quello del PE, mentre ad alte frequenze si ha un'inversione di questa tendenza, in quanto la curva del polimero vergine presenta un modulo  $G'$  maggiore dei due materiali. Da queste due figure (4.23 e 4.24) emerge come la distribuzione delle fibre all'interno della matrice sia avvenuta in maniera soddisfacente, in quanto le curve di flusso di entrambi i provini variano rispetto a quella del PE.

Dalla figura 4.25 si evince la morfologia del campione PE\_10%c-PET(220). L'immagine, che presenta un ingrandimento 500x, mostra che si ha una buona dispersione delle fibre all'interno della matrice in quanto non sono presenti agglomerati. La presenza di fenomeni di pull-out e la presenza di cavità nella matrice (lasciate dalle fibre) mostrano come l'adesione interfacciale tra matrice e rinforzante non è ottimale.



**Figura 4.24:** Prova di frequency sweep condotta a 220°C

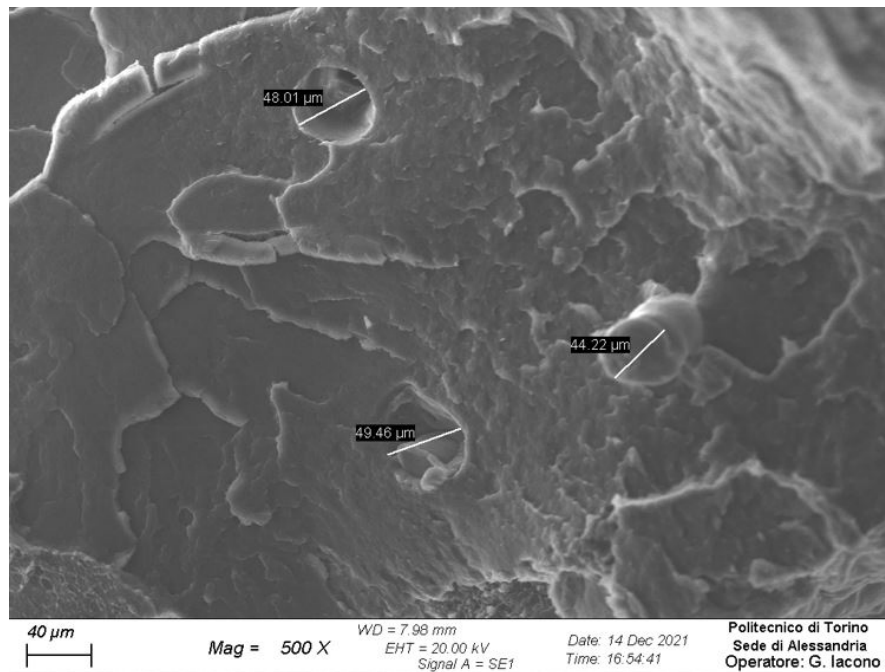
La figura 4.26 mostra la morfologia del campione PE\_10%c-PET(240) e si può vedere una buona dispersione delle fibre all'interno della matrice polimerica.

Infine, sono state valutate le proprietà meccaniche dei materiali ottenuti attraverso le prove di trazione (con la stessa procedura riportata nel sottoparagrafo 4.2.4). Il modulo elastico, lo sforzo massimo e la deformazione a rottura sono stati ricavati dalla curva sforzo-deformazione mostrata in figura 4.27 e sono riportati nella tabella 4.7

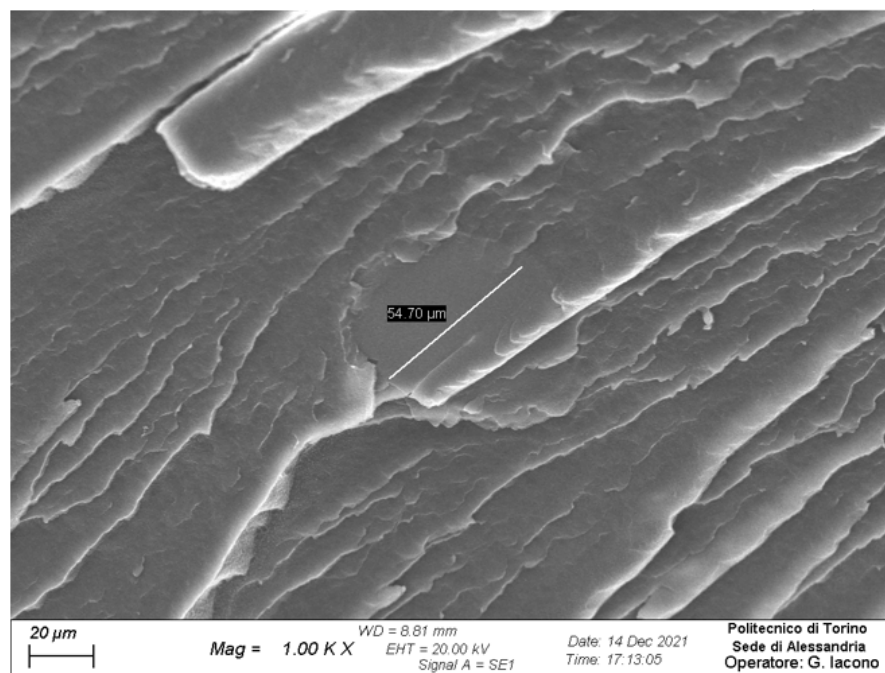
| Materiale        | Modulo Elastico<br>(MPa) | Sforzo massimo<br>(MPa) | Deformazione a<br>rottura (%) |
|------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| PE               | 491.5 ±40.6              | 21.0±2.2                | 500.5±37                      |
| PE_10%c-PET(220) | 732.9±24.9               | 16.6±0.1                | 4.2±0.1                       |
| PE_10%c-PET(240) | 638.6±34.2               | 21.0±1.1                | 20.2±2.5                      |

**Tabella 4.7:** Proprietà meccaniche del PE vergine e dei compositi contenenti il 10% in peso di fibre di rPET

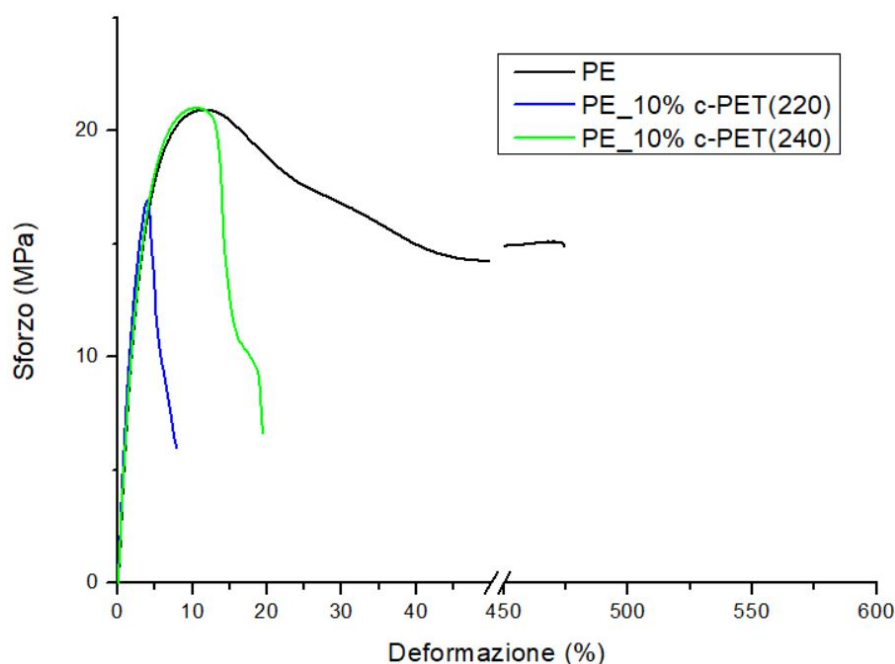
Come mostrano i valori riportati nella tabella 4.7, con l'aggiunta del rinforzante



**Figura 4.25:** Immagine SEM del provino PE\_10%c-PET(220)



**Figura 4.26:** Immagine SEM del provino PE\_10%c-PET(240)



**Figura 4.27:** Curva sforzo-deformazione del PE vergine e dei compositi contenenti il 10% in peso di fibre di rPET

non si ottiene un miglioramento delle proprietà meccaniche del materiale composito: infatti, si ha solo un aumento del modulo elastico, che passa da 491.5 MPa del PE a 732.9 MPa del PE\_10%c-PET(220) e a 638.6 del PE\_10%c-PET(240). Per quanto riguarda invece lo sforzo massimo, esso è pari a quello del PE per il campione PE\_10%c-PET(240) (entrambi pari a 21.0 MPa), mentre per il PE\_10%c-PET(220) è pari a 16.6 MPa.

Infine, si vede come l'aggiunta di fibre porta ad un calo molto marcato della duttilità della matrice, in quanto si ha un crollo della deformazione a rottura dei materiali compositi, di due ordini di grandezza rispetto al polietilene vergine.

#### 4.2.7 Confronto tra i compositi contenenti il 5% e il 10% di fibre di PET

##### Analisi reologiche

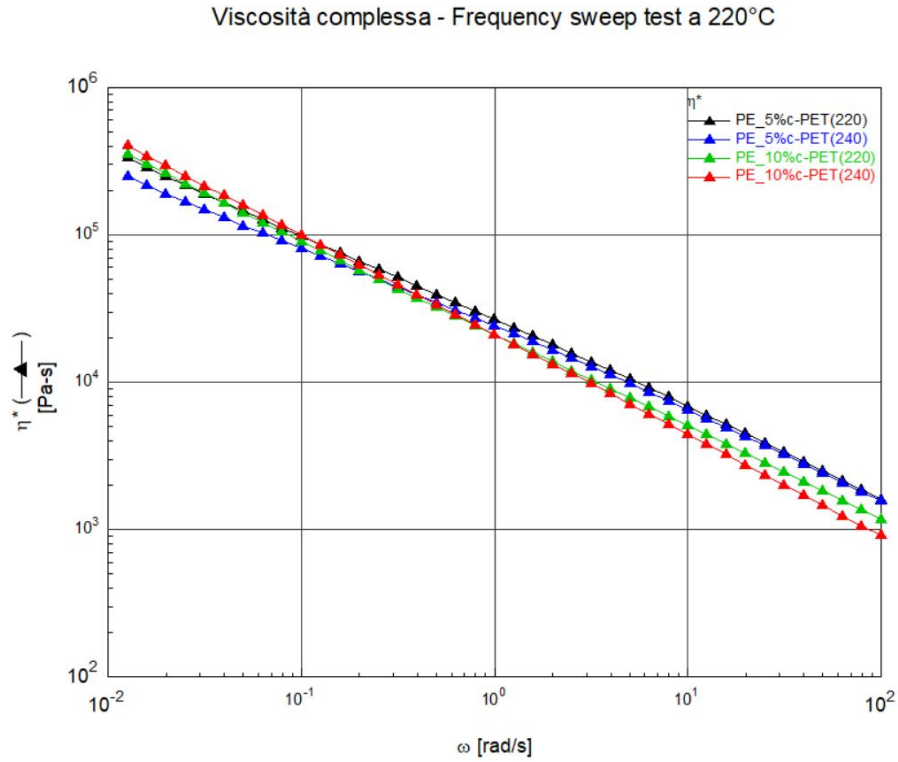
In questa sezione sono confrontate le proprietà reologiche dei provini contenenti il 5% e il 10% di fibre di rPET che sono stati processati con lo stesso profilo di temperatura (220°C e 240°C).

Nella figura 4.28 si vede come, a basse frequenze, i provini PE\_10%c-PET(220) e



PE\_10%c-PET(240) presentano una viscosità complessa maggiore in quanto contengono una quantità maggiore di PET al loro interno. Aumentando la frequenza a cui viene analizzato il materiale (maggiore a  $1 \text{ rad/s}$ ) si osserva un'inversione del comportamento dei materiali: infatti, i provini PE\_5%c-PET(220) e PE\_5%c-PET(240) mostrano una viscosità maggiore rispetto ai campioni PE\_10%c-PET(220) e PE\_10%c-PET(240). Questa diminuzione marcata di viscosità nei compositi contenenti il 10% di fibre avviene per i motivi riportati nel paragrafo 4.2.6.

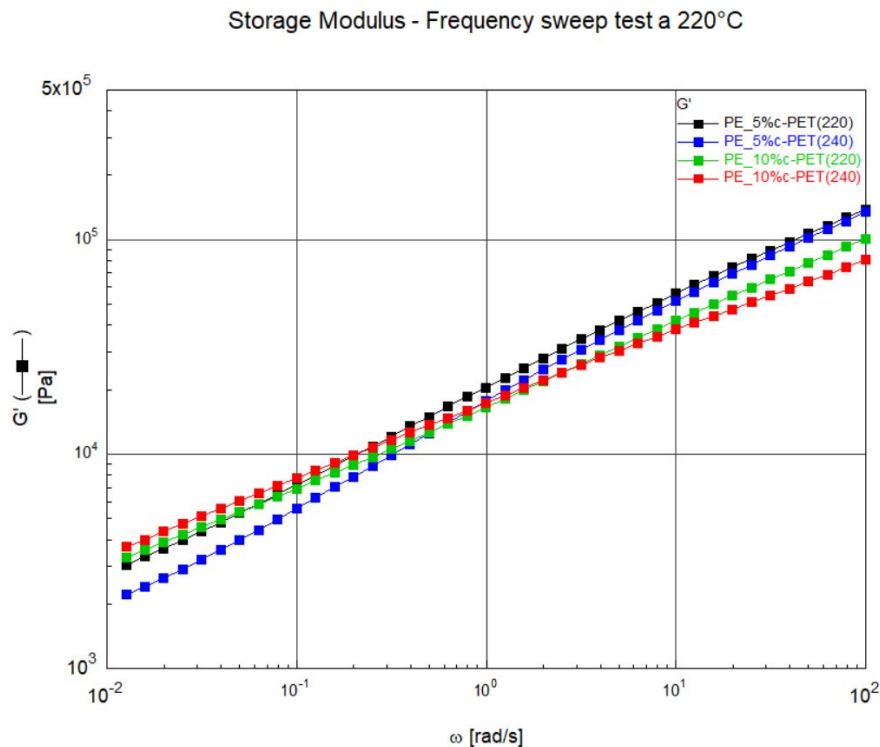
La figura 4.29 conferma il comportamento riportato nell'immagine precedente. Infatti, a basse frequenze i compositi contenenti il 10% di fibre presentano un modulo  $G'$  maggiore rispetto ai materiali contenenti il 5%. Ad alte frequenze invece, nonostante una maggiore presenza di fibre, lo storage modulus di questi materiali presenta un valore minore rispetto ai provini contenenti il 5% in peso di fibre.



**Figura 4.28:** Confronto tra le curve reologiche ottenute con la prova di frequency sweep condotta a 220°C

### Proprietà meccaniche

Per concludere vengono riportati tre diversi grafici che confrontano il modulo elastico (4.30), lo sforzo a rottura (4.31) e la deformazione a rottura (4.32) dei



**Figura 4.29:** Confronto tra le curve reologiche ottenute con la prova di frequency sweep condotta a 220°C

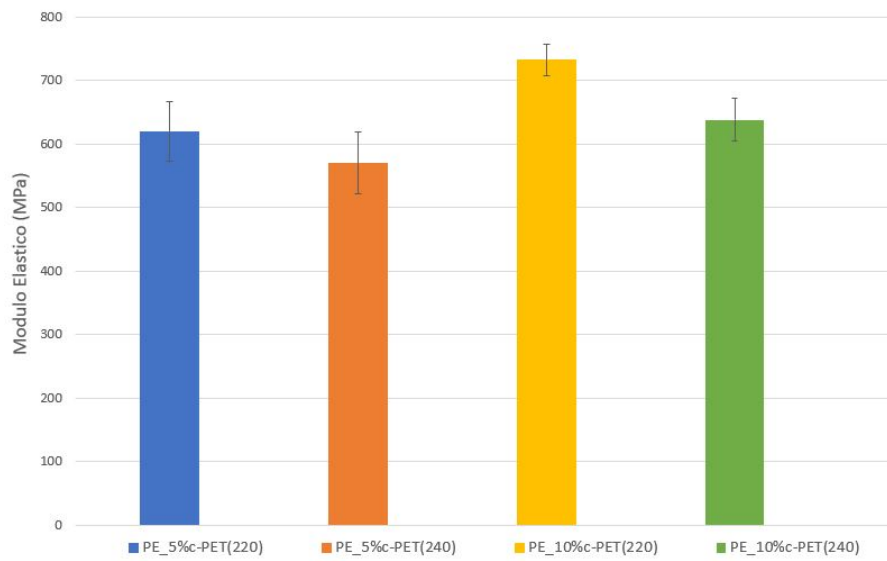
compositi contenenti il 5% e il 10% di fibre di rPET lavorati a 220°C e 240°C.

Per quanto riguarda lo sforzo massimo sopportato dai diversi materiali, il composito contenente il 5% di fibre e lavorato a 220°C (PE\_5%c-PET) mostra il valore più elevato pari a 22.6 MPa, seguito dal campione PE\_10%c-PET(240) con uno sforzo massimo uguale a 21.0 MPa, il PE\_5%c-PET(240) (20.5 MPa) ed infine il PE\_10%c-PET(220) che presenta uno sforzo pari a 16.6 MPa.

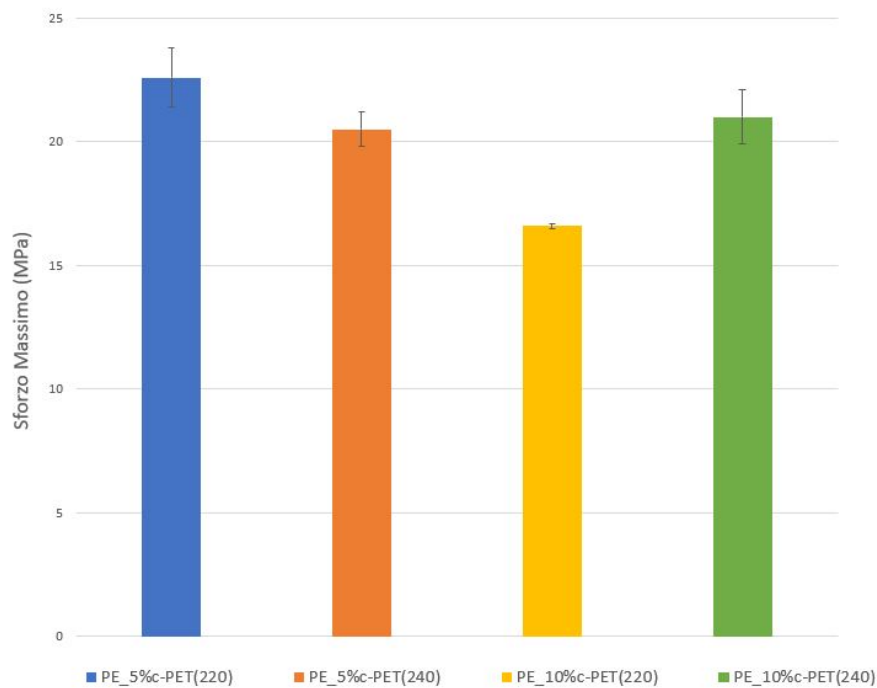
Valutando il modulo elastico e la deformazione a rottura si può affermare che:

- i compositi contenenti il 10% in peso di fibre presentano una maggiore rigidità, perdendo però maggiormente in duttilità;
- i compositi contenenti il 5% in peso di fibre presentano una maggiore duttilità, ma sono caratterizzati da una rigidità minore.

Da questi risultati si evince come una maggiore quantità di fibre all'interno del materiale è responsabile di un aumento del modulo elastico ma, contemporaneamente, di una perdita più marcata della duttilità della matrice polimerica. Per quanto riguarda la temperatura di processo, i materiali lavorati a 220°C presentano

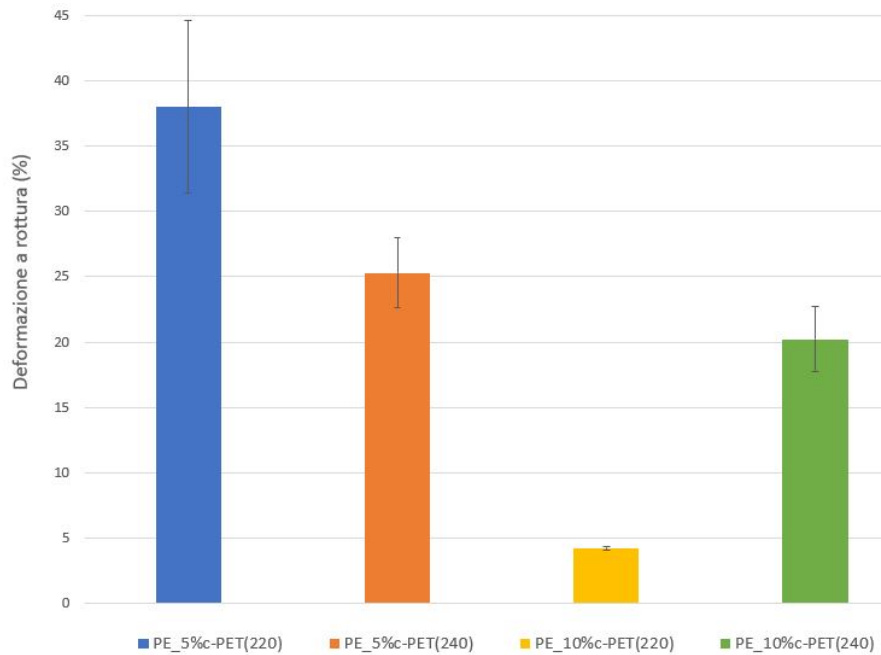


**Figura 4.30:** Confronto del modulo elastico per i diversi materiali compositi



**Figura 4.31:** Confronto dello sforzo massimo per i diversi materiali compositi

un modulo maggiore, un maggiore sforzo massimo e una minore deformazione a rottura rispetto a quelli lavorati a 240°C. Questa differenza è data dal fatto che



**Figura 4.32:** Confronto della deformazione a rottura tra i diversi materiali compositi

a 220°C le fibre di PET sono allo stato solido e quindi conferiscono un maggiore incremento del modulo e dello sforzo, inficiando maggiormente sulla duttilità della matrice. A 240°C invece, la temperatura è tale per cui le fibre sono prossime alla fusione, apportando un minore miglioramento delle proprietà meccaniche ma, allo stesso tempo, facendo perdere meno duttilità alla matrice polimerica.

### 4.3 Materiali compositi rinforzati con polvere di rPET

In questo paragrafo vengono discussi i risultati riguardanti i compositi contenenti le polveri di rPET descritte nel paragrafo 3.1.1.

Questi materiali sono stati ottenuti utilizzando l'estrusore bivate (3.2.2) in cui sono state inserite le polveri, utilizzando un dosatore, attraverso la bocca di alimentazione delle cariche. Come matrice, invece è stato utilizzato il PP (descritto nella sezione 3.1.2). Il materiale composito, non appena fuoriuscito dalla testa dell'estrusore, è stato sottoposto a flusso elongazionale in modo tale da deformare meccanicamente le polveri di rPET affinché la loro morfologia variasse da sferica a fibrillare, diventando la fase rinforzante del materiale. Dopo questo passaggio, il materiale ottenuto è

stato raccolto al fine di procedere alle successive caratterizzazioni delle sue proprietà termiche, reologiche e meccaniche.

Nella tabella 4.8 sono riportati i profili di temperatura con cui sono stati estrusi i diversi materiali ottenuti.

| Matrice | % in peso polvere di rPET | Profilo Temperatura Estrusione      | Nomenclatura |
|---------|---------------------------|-------------------------------------|--------------|
| PP      | 2.5                       | 190/190/190/200/<br>190/190/190/190 | PP_2.5%p-PET |
|         | 5                         | 190/190/190/190/<br>190/190/190/190 | PP_5%p-PET   |

**Tabella 4.8:** Profilo di temperatura e nome dei diversi materiali ottenuti

### 4.3.1 Calorimetria differenziale a scansione - DSC

Le analisi DSC sono state eseguite effettuando tre cicli di temperatura compresi tra 0 e 190°C, con una velocità di riscaldamento pari a 10 °C/min in azoto. Nella tabella 4.9 sono riportati i vari valori ricavati dal secondo e terzo ciclo della prova per tutti i materiali. Come si può evincere dalla tabella 4.9, le temperature di fusione

| Campioni     | $T_m$ (°C) | $\Delta H_m$ (J/g) | $T_c$ (°C) | $\Delta H_c$ (J/g) | $X_c$ (%) |
|--------------|------------|--------------------|------------|--------------------|-----------|
| PP           | 166.5      | 56.0               | 110.7      | 76.8               | 27.0      |
| PP_2.5%p-PET | 164.1      | 57.1               | 112.6      | 62.9               | 28.3      |
| PP_5%p-PET   | 165.1      | 66.9               | 114.0      | 78.8               | 34.0      |

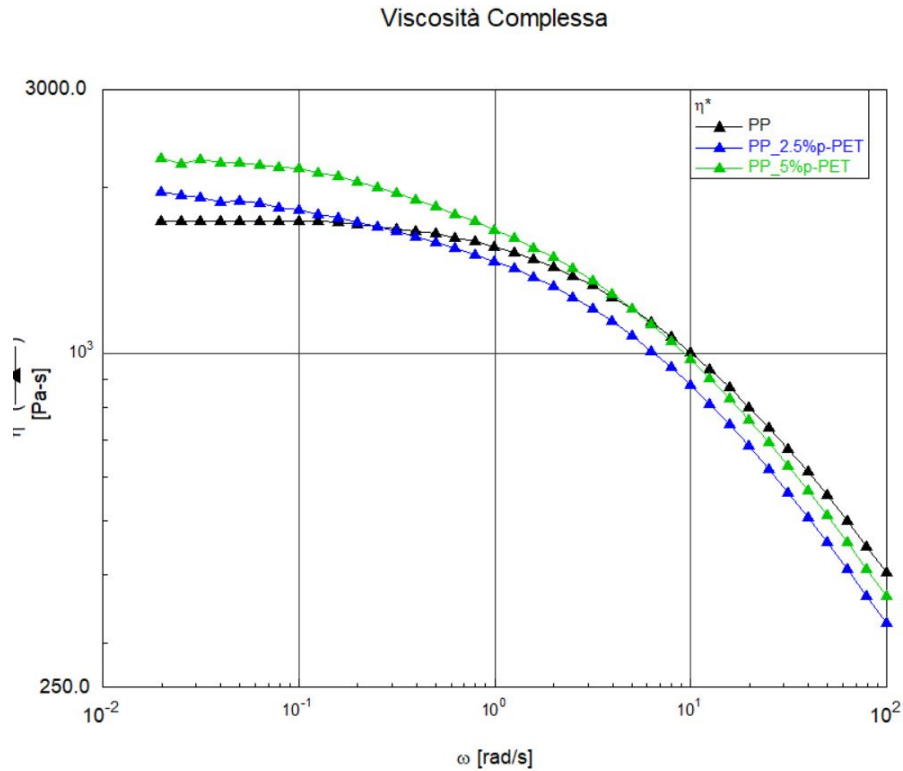
**Tabella 4.9:** Valori di temperatura di fusione, di cristallizzazione, entalpia di fusione e cristallizzazione dei vari compositi PP\_PET

dei materiali compositi sono inferiori rispetto a quella del PP puro, passando da 166.5°C a 164.1°C per il PP\_2.5%p-PET e a 165.1°C per il PP\_5%p-PET; questa lieve riduzione è data dal fatto che la presenza del PET all'interno del polipropilene rende la sua fase cristallina imperfetta. Le temperature di cristallizzazione dei materiali compositi risultano essere più elevate rispetto al PP vergine: infatti si passa da 110.7°C del PP puro a 112.6°C per il PP\_2.5%p-PET e a 114.0°C per il PP\_5%p-PET. Infine, è presente un aumento della percentuale di cristallinità nei materiali compositi rispetto al polimero puro: dal 27.0% del PP puro si ha un incremento a 28.3% per il PP\_2.5%p-PET e a 34.0% per il PP\_5%p-PET. Questo aumento della cristallinità della fase PP nei materiali compositi è data dal fatto

che il PET funge da nucleo per la cristallizzazione del PP, favorendone quindi il processo [21].

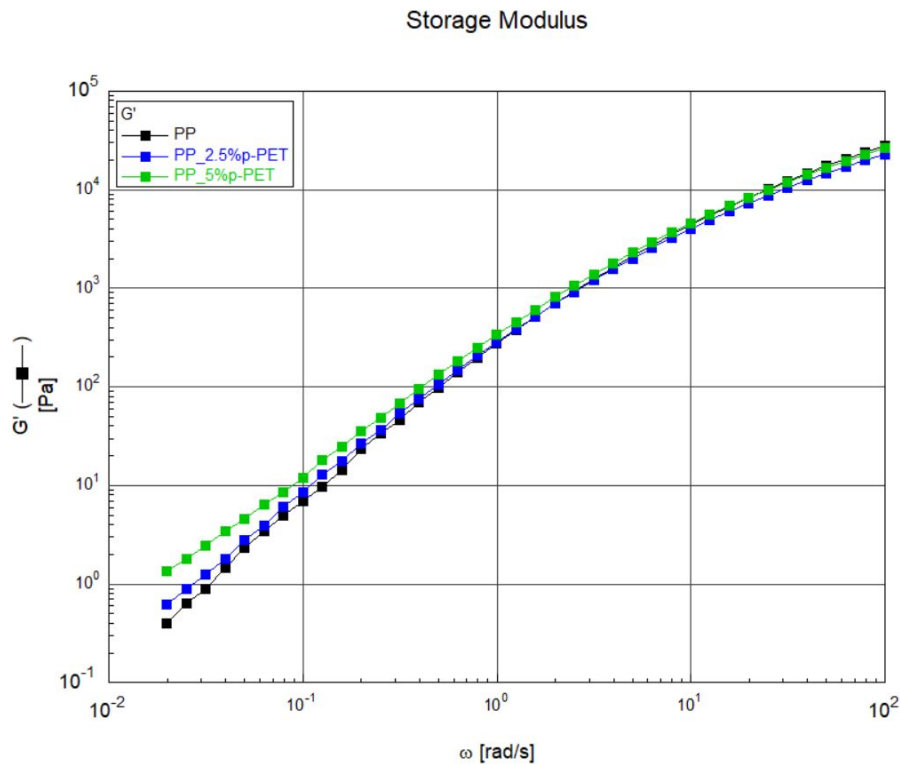
### 4.3.2 Analisi reologiche

Un ulteriore aspetto che è stato investigato riguarda come la presenza del rinforzante influisca sul comportamento reologico del materiale. Le analisi effettuate sono state due: la prima è stata una prova di strain sweep, condotta a 190°C, dove si è determinato il valore di deformazione da utilizzare nella seconda prova, la frequency sweep. Da questa prova, che è stata effettuata alla stessa temperatura, si ottengono le curve che correlano viscosità complessa e storage modulus in funzione della frequenza. Nella figura 4.33 si vede come il polipropilene presenti un plateau



**Figura 4.33:** Prova di frequency sweep svolta a 190°C

newtoniano a basse frequenze, a causa del suo peso molecolare non elevato, con una viscosità pari a 1750  $Pa \cdot s$ . Anche per quanto riguarda i due compositi, si può notare la presenza di due plateau newtoniani, i quali presentano una viscosità pari a 1960  $Pa \cdot s$  per il PP\_2.5%p-PET e pari a 2260  $Pa \cdot s$  per il PP\_5%p-PET. Ad alte frequenze, invece si ha una diminuzione più marcata delle curve di flusso dei



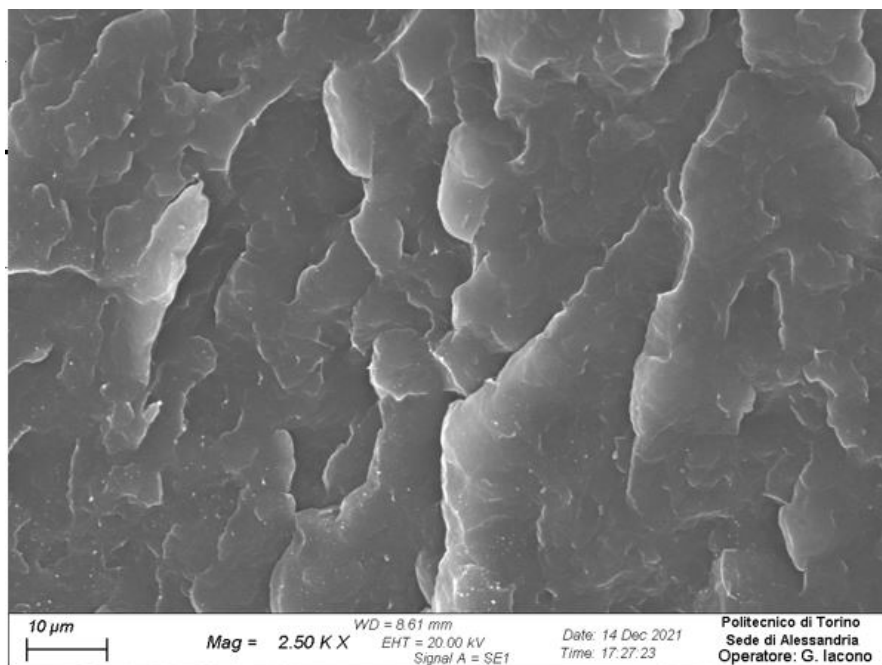
**Figura 4.34:** Prova di frequency sweep svolta a 190°C

materiali compositi rispetto alla curve della sola matrice; questo comportamento differisce rispetto a quello dei compositi contenenti le fibre di rPET provenienti da cinture. Questo differente comportamento è probabilmente causato dal fatto che il rinforzante è isotropo (in quanto polvere) e quindi la curva di flusso mostra un comportamento differente. Nella figura 4.34 viene mostrato l'andamento dello storage modulus, per i differenti materiali, nel range di frequenze in cui è stato investigato. In particolare, a basse frequenze, il campione PP\_5%p-PET presenta il valore più alto di  $G'$  seguito dal PP\_2.5%p-PET ed infine il PP puro. Tuttavia, ad alte frequenze, il comportamento reologico dei provini cambia: infatti, in queste condizioni, il materiale che presenta il modulo  $G'$  più elevato è il polipropilene puro, seguito dal PP\_5%p-PET ed infine il PP\_2.5%p-PET che presenta lo storage modulus più basso tra tutti i campioni analizzati.

### 4.3.3 Microscopia elettronica a scansione - SEM

Le immagini 4.35 e 4.36 mostrano, rispettivamente, la morfologia del materiale composito contenente il 2.5% e quella contenente il 5% di polvere di PET. In particolare, si può osservare come in entrambi i campioni le polveri di dimensioni nanometriche

non formano aggregati, risultando ben disperse all'interno della matrice. Infine, si può notare come la polvere non abbia modificato la sua morfologia, nonostante sia stata soggetta a flusso elongazionale, rimanendo di morfologia sferica invece che fibrillare.



**Figura 4.35:** Immagine SEM del provino PP\_2.5%p-PET

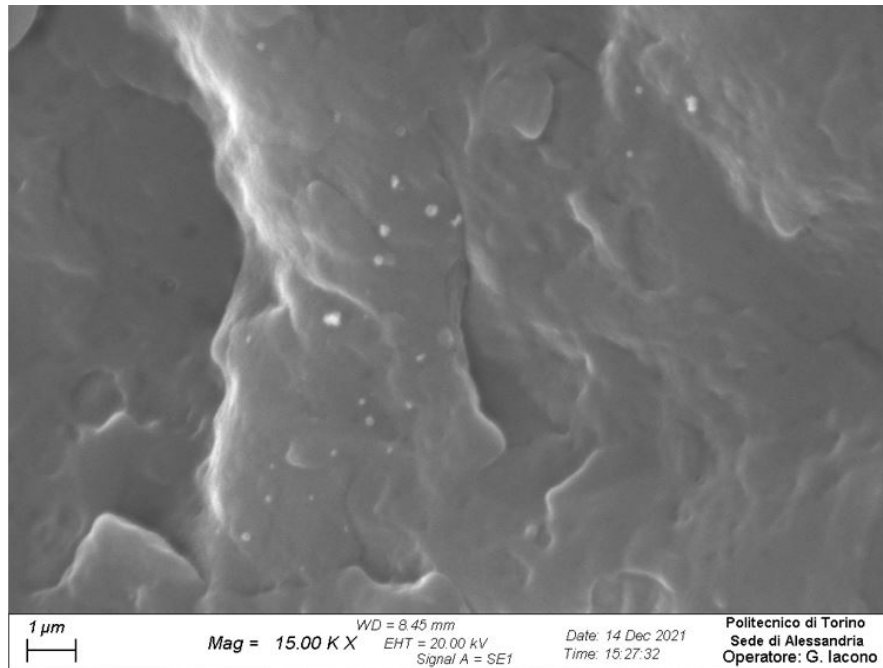
#### 4.3.4 Proprietà meccaniche - prove a trazione

Con i provini ISO-527A-5A, prodotti tramite stampaggio a compressione con i parametri descritti nella sezione 3.2.3, sono state portate a termine le prove a trazione attraverso l'utilizzo del dinamometro Instron 5966. Le prove sono state condotte tutte con gli stessi parametri (descritti nel paragrafo 3.3.3).

Il modulo elastico, lo sforzo massimo e la deformazione a rottura sono stati ricavati dalla curva sforzo-deformazione mostrata in figura 4.37 e vengono riportati nella tabella 4.10.

Come si evince dalla tabella 4.10 le proprietà dei materiali compositi non risultano essere migliori rispetto a quelle del polipropilene puro. In particolare, si vede come il modulo elastico rimane pressoché invariato tra tutti i provini, nonostante la presenza della fase rinforzante. Per quanto riguarda lo sforzo invece, la presenza del rPET comporta una diminuzione di questo valore: si passa da 33.6 MPa del PP puro a 26.8 MPa per il PP\_2.5%p-PET e di 26.6 per il PP\_5%p-PET

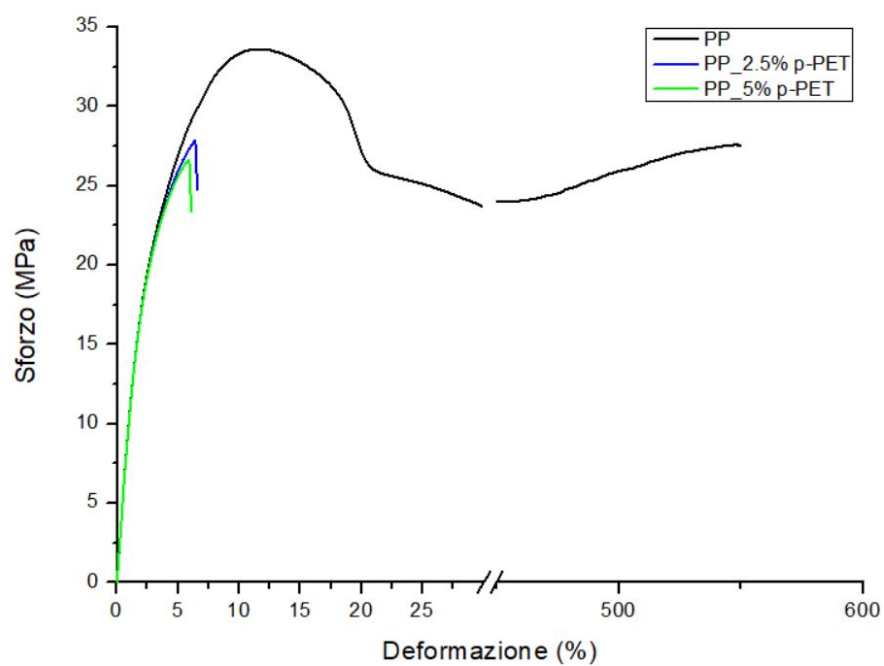


**Figura 4.36:** Immagine SEM del provino PP\_5%p-PET

| Materiale    | Modulo Elastico<br>(MPa) | Sforzo massimo<br>(MPa) | Deformazione a<br>rottura (%) |
|--------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| PP           | 1055±46                  | 33.6±0.5                | 655±70                        |
| PP_2.5%p-PET | 1056±21                  | 26.8±2.0                | 6.4±0.9                       |
| PP_5%p-PET   | 1054±24                  | 26.6±0.8                | 5.9±0.5                       |

**Tabella 4.10:** Proprietà meccaniche del PP vergine e dei compositi contenenti il 5% in peso di polvere di rPET

(diminuzione di circa il 20%). Infine, si può vedere come la presenza della polvere all'interno della matrice porta ad una riduzione molto marcata della duttilità dei materiali che diminuisce da 655% del PP a 6.4% del PP\_2.5%p-PET e a 5.9% del PP\_5%p-PET.



**Figura 4.37:** Curva sforzo-deformazione del PP puro e dei compositi contenenti il 5% in peso di polveri di rPET

## Capitolo 5

# Conclusioni

Questo lavoro di tesi sperimentale ha lo scopo di studiare l'efficacia nell'impiego di PET proveniente da processi di riciclo meccanico per la realizzazione di materiali compositi "all-polymer". Data la diversa origine del PET utilizzato, si è valutato come la sua differente morfologia iniziale influenzi sia il processo di produzione del materiale composito sia le sue proprietà finali. Per quanto riguarda i materiali compositi rinforzati con il 5% in peso di fibre di PET provenienti dalle cinture di sicurezza, possono essere fatte alcune considerazioni: per riuscire ad ottenere una buona dispersione e distribuzione delle fibre rinforzanti è stato necessario estrudere il materiale composito con un profilo di temperatura tale da garantire un'elevata viscosità della matrice. Nello specifico è stato utilizzato un polietilene ad alta densità, in quanto un estruso ottenuto con un polimero meno viscoso (polipropilene) non era lavorabile a causa della bassa viscosità alle temperature di estrusione. Variando il profilo di temperatura durante il processo di lavorazione, si è visto come questo abbia portato ad ottenere dei materiali compositi con differenti proprietà. In particolare, dalle immagini SEM è stato possibile osservare la diversa microstruttura dei materiali ottenuti. Infatti, per i campioni processati a 220°C e 240°C si ha la presenza delle fibre di PET allo stato solido, orientate nella direzione di estrusione; a 260°C invece si riscontra la formazione di una miscela di polimeri immiscibili in cui il rinforzante è andato incontro a fusione, a causa dell'elevata temperatura, riorganizzandosi in domini sferici all'interno della matrice. Questa differente microstruttura si riflette sulle proprietà meccaniche di questi materiali. Infatti, l'aggiunta delle fibre ha portato ad un aumento del modulo elastico di tutti i sistemi rispetto alla sola matrice (aumento compreso tra il 25-30%), ma solo la presenza di fibre solide (materiale lavorato a 220°C) ha aumentato lo sforzo massimo (aumento dell'8%) del sistema. Mentre, per i materiali lavorati a 260° si riscontra un aumento del modulo elastico, lo sforzo massimo è confrontabile con quello della matrice pura. Le fibre solide riducono di molto la duttilità, mentre i compositi ottenuti a 260°, data la morfologia "droplet-like"

presentano una riduzione meno marcata della duttilità della matrice. Per quanto riguarda il materiale composito lavorato a 260°C, si è potuto osservare come il processo di stiro a freddo porta ad un incremento molto marcato delle proprietà rispetto al polimero vergine. Infatti, a parità di rapporto di stiro applicato sia all'estruso di PE che a quello del PE\_5%*c*-PET(260), presenta una crescita molto rilevante della tensione a rottura e del modulo di Young ( per un rapporto di stiro a freddo pari 6 per il PE sono pari a 250 MPa e 950 MPa, mentre per il materiale composito sono pari a 500 MPa e 2300 MPa). Questi risultati mostrano che, orientando adeguatamente i domini di PET e cambiandone la morfologia da sferica a fibrillare, l'effetto di rinforzo che essi eseguono sulla matrice è molto più elevato. Grazie alle prove reologiche sui diversi campioni è stato possibile valutare l'effetto della la presenza delle fibre influisce sulle proprietà reologiche del sistema. Infatti, la presenza del rinforzante ha portato ad una variazione del comportamento reologico dei materiali compositi rispetto al polimero vergine. In particolare, si riscontra un aumento della viscosità per i materiali compositi a basse frequenze, mentre all'aumentare della frequenza i compositi presentano uno *shear thinning* più accentuato, facendo sì che le curve dei compositi si sovrappongono a quella della matrice per alte frequenze. Questa coincidenza delle curve ad alte frequenze indica che il materiale composito può essere lavorato con le stesse modalità delle matrici polimeriche. L'aumento del contenuto di fase rinforzante (dal 5 al 10% in peso) non ha portato a dei miglioramenti rilevanti delle proprietà dei materiali ottenuti. Infatti, si è ottenuto solamente un ulteriore incremento (pari al 50% rispetto il modulo del PE puro) del modulo elastico rispetto ai materiali compositi contenenti il 5% in peso di fibre, mentre lo sforzo massimo è rimasto invariato. Dalle caratterizzazioni svolte, si può evincere come i materiali contenenti il 5% di fibre presentano delle proprietà migliori rispetto a quelli contenenti il 10% in peso di fibre. Per quanto concerne i materiali rinforzati con le polveri di PET, i risultati hanno mostrato come la lavorazione a cui sono stati sottoposti non ha portato alla realizzazione di materiali compositi con proprietà migliori rispetto alla sola matrice polimerica. Infatti, le immagini SEM dei campioni ottenuti hanno mostrato come, nonostante i materiali siano stati sottoposti a flusso elongazionale dopo il processo di estrusione, le polveri di PET all'interno della matrice non hanno subito alcun tipo di deformazione e quindi non modificando la loro morfologia da sferica a fibrillare. Pertanto la polvere di PET non ha svolto una funzione di rinforzante e, al contrario, le polveri hanno svolto il ruolo di inclusione, il quale ha generato un peggioramento delle proprietà meccaniche dei materiali compositi rispetto al polipropilene puro.

# Bibliografia

- [1] OECD. «Improving Plastics Management». In: 12 (2018). DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.1787/c5f7c448-en>. URL: <https://www.oecd-ilibrary.org/content/paper/c5f7c448-en> (cit. alle pp. 3, 4).
- [2] «Production, use, and fate of all plastics ever made». In: *Science Advances* 3 () (cit. a p. 3).
- [3] OECD. *Improving Markets for Recycled Plastics*. 2018, p. 164. DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.1787/9789264301016-en>. URL: <https://www.oecd-ilibrary.org/content/publication/9789264301016-en> (cit. a p. 5).
- [4] Zoé O. G Schyns e Michael P Shaver. «Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review». eng. In: *Macromolecular rapid communications*. 42.3 (2021), e2000415–n/a. ISSN: 1022-1336 (cit. a p. 6).
- [5] Ellen MacArthur Foundation World Economic Forum, McKinsey e Company. *The New Plastics Economy- Rethinking the future of plastics*. 2016 (cit. a p. 7).
- [6] Narinder Singh, David Hui, Rupinder Singh, IPS Ahuja, Luciano Feo e Fernando Fraternali. «Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications». In: *Composites Part B: Engineering* 115 (2017), pp. 409–422 (cit. a p. 7).
- [7] *Economia circolare. Cosa cambierà con l'accordo del 17/18 dicembre 2017*. URL: <http://www.impresepossibili.it/2018/02/13/economia-circolare-cosa-cambiera-laccordo-del-17-18-dicembre-2017/> (cit. a p. 9).
- [8] *La gerarchia dei rifiuti*. URL: <https://www.pomilids.it/2018/07/23/la-gerarchia-della-gestione-dei-rifiuti/> (cit. a p. 9).
- [9] *L'anello mancante - Piano d'azione dell'Unione europea per l'economia circolare*. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/?uri=CELEX%5C%3A52015DC0614> (cit. a p. 9).

- [10] *Strategia europea per la plastica nell'economia circolare*. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/ALL/?uri=CELEX:52018DC0028> (cit. a p. 10).
- [11] *DIRETTIVA (UE) 2019/904 DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO*. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32019L0904> (cit. a p. 10).
- [12] PlasticsEurope. *Plastics - the Facts 2020*. 2020 (cit. alle pp. 10, 11, 13, 14).
- [13] *DIRETTIVA (UE) 2018/850 DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO*. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/?uri=CELEX%5C%3A32018L0850> (cit. a p. 10).
- [14] *DIRETTIVA (UE) 2018/851 DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO*. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/?uri=CELEX%5C%3A32018L0851> (cit. a p. 10).
- [15] *DIRETTIVA (UE) 2018/852 DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO*. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018L0852&from=IT> (cit. a p. 10).
- [16] *Cos'è CONAI*. URL: <https://www.conai.org/chi-siamo/cose-conai/> (cit. a p. 12).
- [17] *PET (Polietilen Tereftalato)*. URL: <https://www.plasticfinder.it/pet/pet-polietilene-tereftalato> (cit. a p. 15).
- [18] Virginija Jankauskaite, Gintaras Macijauskas e Ramūnas Lygaitis. «Polyethylene terephthalate waste recycling and application possibilities: a review». In: *Mater Sci (Medžiagotyra)* 14.2 (2008), pp. 119–127 (cit. a p. 16).
- [19] «Nanofibrils reinforced composites from polymer blends». In: *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 313 () (cit. a p. 19).
- [20] «The Effect of Injection Molding Temperature on the Morphology and Mechanical Properties of PP/PET Blends and Microfibrillar Composites». In: *Polymers* 8 () (cit. a p. 20).
- [21] «Effect of draw ratio on the microstructure, thermal, tensile and dynamic rheological properties of insitu microfibrillar composites». In: *European Polymer Journal* 45 () (cit. alle pp. 21, 72).
- [22] Zhong-Ming Li, Ming-Bo Yang, Bang-Hu Xie, Jian-Min Feng e Rui Huang. «In-situ microfiber reinforced composite based on PET and PE via slit die extrusion and hot stretching: Influences of hot stretching ratio on morphology and tensile properties at a fixed composition». In: *Polymer Engineering & Science* 43.3 (2003), pp. 615–628 (cit. a p. 23).

- [23] «In Situ Microfibrillar-Reinforced Composites of Isotactic polypropylene/Recycled Poly(ethylene terephthalate) System and effect of compatibilizer». In: *Journal of Applied Polymer Science* 102 () (cit. a p. 26).
- [24] *Estrusore Process 11*. URL: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/567-7600?SID=srch-srp-567-7600> (cit. a p. 35).
- [25] *DSC Q20*. URL: [http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/DSC\\_AQ20.pdf](http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/DSC_AQ20.pdf) (cit. a p. 38).
- [26] K Lozano, J Bonilla-Rios e E. V Barrera. «A study on nanofiber-reinforced thermoplastic composites (II): Investigation of the mixing rheology and conduction properties». eng. In: *Journal of applied polymer science* 80.8 (2001), pp. 1162–1172. ISSN: 0021-8995 (cit. a p. 49).





# Ringraziamenti

Per prima cosa vorrei ringraziare le persone che mi hanno permesso di svolgere questo lavoro di tesi, la professoressa Rossella Arrigo e il professore Alberto Frache. Un grazie particolare va a Brunella che mi ha seguito durante questa esperienza sempre con il sorriso, insegnandomi come utilizzare gli strumenti e aiutandomi sempre quando ne avevo bisogno.

Ringrazio anche tutto il resto del personale della sede del Politecnico di Alessandria che mi ha fatto sentire a mio agio fin da il mio primo momento.

Grazie ai miei compagni di Università, con cui ho condiviso questi due anni nonostante tutte le difficoltà.

Ringrazio Chiara per essermi sempre stata accanto in questi anni e di avermi supportato nonostante tutto.

Infine, i miei ringraziamenti più sentiti vanno a mio madre, mio padre e mia sorella per avermi sempre sostenuto durante la mia carriera universitaria.