

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Studio di upcycling di poliolefine da riciclo



Relatore

Alberto Frache

Candidato

Sara Solito

Luglio 2023

Indice

1. Introduzione	3
1.1 Riciclo	5
1.1.1 <i>Riciclo meccanico post-consumo</i>	8
1.1.2 <i>Il riciclo in Italia</i>	9
1.1.3 <i>Proprietà del polimero riciclato</i>	11
1.1.4 <i>Metodi di ri-gradazione dei materiali polimerici</i>	16
1.1.5 <i>Scopo del lavoro</i>	18
2. Materiali e metodi	19
2.1 Materiali	19
2.1.1 <i>Polipropilene</i>	19
2.1.2 <i>Polietilene</i>	19
2.1.3 <i>Additivo</i>	20
2.1.4 <i>Caso reale – Miscela di scaglie</i>	21
2.2 Metodi	22
2.2.1 <i>Compounding del materiale - Mini-estrusore</i>	22
2.2.2 <i>Compounding del materiale – Estrusore bivate co-rotante</i>	24
2.2.3 <i>Preparazione provini – Pressa a piani caldi</i>	26
2.2.4 <i>Preparazione provini – Stampaggio a iniezione</i>	28
2.2.5 <i>Caratterizzazione del materiale</i>	30
2.2.5.1 <i>Caratterizzazione chimica – FTIR-ATR</i>	30
2.2.5.2 <i>Caratterizzazione reologica – Reometro rotazionale</i>	30
2.2.5.3 <i>Caratterizzazione reologica – MFI</i>	32
2.2.5.4 <i>Caratterizzazione termica – DSC</i>	33
2.2.5.5 <i>Caratterizzazione meccanica – Dinamometro</i>	35
3. Risultati e discussione	37
3.1 Polipropilene (PP)	37
3.1.1 <i>Compounding e preparazione dei campioni</i>	37

3.1.2	<i>Analisi</i>	43
3.1.2.1	<i>Melt Flow Index</i>	44
3.1.2.2	<i>Reologia</i>	45
3.1.2.3	<i>FTIR-ATR</i>	62
3.1.2.4	<i>DSC</i>	66
3.1.2.5	<i>Prove meccaniche</i>	71
3.2	Polietilene (PE)	87
3.2.1	<i>Compounding e preparazione dei campioni</i>	87
3.2.2	<i>Analisi</i>	87
3.2.2.1	<i>Reologia</i>	87
3.3	Scaglie di poliolefine	91
3.3.1	<i>Compounding e preparazione dei campioni</i>	91
3.3.2	<i>Analisi</i>	94
3.3.2.1	<i>Reologia</i>	94
3.3.2.2	<i>DSC</i>	96
3.3.2.3	<i>Prove meccaniche</i>	98
4.	Conclusioni	103
5.	Materiale supplementare	105
6.	Bibliografia	107

1. Introduzione

A livello mondiale ogni anno sono prodotte più di 360 Mt (milioni di tonnellate) di polimeri a partire da idrocarburi e derivati del petrolio (PP, PE, PVC, PET, PS), di fronte ad una domanda di 51,2 Mt solo in Europa (2018) [1].

Tali quantità di plastica prodotta comportano altrettante unità di rifiuti plastici, per cui risulta evidente l'importanza di un corretto smaltimento al fine di limitare il più possibile la plastica post-consumo destinata alla discarica [2]; la maggior parte dei materiali in uso, infatti, non è biodegradabile [3], ed ha per questo un notevole impatto sull'ambiente.



Figura 1.1 –Rifiuti di plastica post-consumo convogliati in discarica

Per questo motivo, si sta recentemente assistendo ad una graduale conversione all'utilizzo delle bioplastiche (PLA, PHA, CMC, ecc.), che secondo le previsioni dell'European Bioplastics report (2020) raggiungeranno livelli produttivi (EU) di circa 2,45 Mt entro il 2024. Tuttavia, questo valore non è ancora sufficiente a coprire nemmeno una piccolissima parte dell'intera domanda, in continua crescita, per cui circa il 99% della plastica prodotta sarà ancora a base fossile.

Di conseguenza, è di fondamentale importanza limitare l'impatto ambientale da parte dei rifiuti derivanti da questi prodotti, rendendo sempre più efficaci i processi di riciclo dei materiali polimerici.

Nel presente lavoro di tesi è stato condotto uno studio nell'ambito del **riciclo delle poliolefine**.

Le **poliolefine (PO)** sono macromolecole costituite da monomeri di olefine; le più diffuse sono il polipropilene (PP) ed il polietilene (PE).

Grazie alle loro proprietà chimico-fisiche, leggerezza, basso costo e durabilità nel tempo, i polimeri termoplastici, in particolare le poliolefine, trovano applicazione in diversi settori industriali. I principali sono il campo del packaging, automotive, il settore delle costruzioni e dei dispositivi elettronici [4].

Proprio in virtù della loro estrema versatilità, le poliolefine sono vastamente utilizzate: nel 2018 ne sono state prodotte 176 Mt, di cui 154 Mt si sono successivamente convertite in rifiuti [5].

Polipropilene

Il **polipropilene** (PP) è un polimero termoplastico ampiamente utilizzato, grazie al suo basso costo e alla sua adattabilità, che lo rendono sfruttabile in diversi ambiti. Moltissimi oggetti di uso comune sono fatti in polipropilene, come ad esempio articoli casalinghi, giocattoli, imballaggi rigidi (flaconi) e flessibili (film), contenitori, tessuti (TNT), ecc. [6]

Il PP è ottenuto dalla polimerizzazione di monomeri di propilene tramite meccanismo di poliaddizione; la sua formula chimica è $(C_3H_6)_n$, come riportato in Figura 1.2.

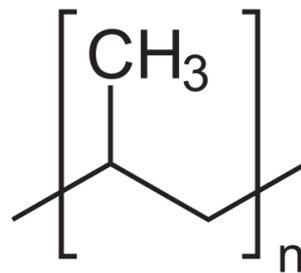


Figura 1.2 - Formula chimica del polipropilene (PP)

È un materiale facile da processare, presenta buona resistenza chimica e al calore e ottime proprietà meccaniche [7]; per questi motivi è largamente sfruttato nelle applicazioni sopracitate, con conseguenti volumi di materiale post-consumo da smaltire notevoli (circa 55 Mt all'anno) [5].

Polietilene

Il **polietilene** (PE) è il più utilizzato polimero termoplastico a livello mondiale; è ottenuto per polimerizzazione radicalica dell'etilene ed ha formula chimica $(C_2H_4)_n$ (Figura 1.3).

Ha proprietà simili al PP, con l'aggiunta di buona resistenza all'usura e alle basse temperature e isolamento elettrico [8].

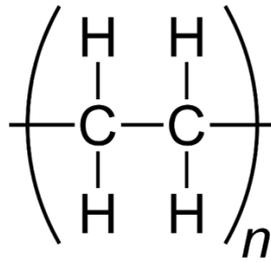


Figura 1.3 - Formula chimica del polietilene (PE)

Esistono diverse tipologie di PE, a seconda della conformazione delle catene macromolecolari e della presenza di ramificazioni, le quali consentono di ottenere diversi livelli di densità: HDPE (high-density polyethylene, lineare), LDPE (low-density poly-ethylene, con ramificazioni lunghe e corte), LLDPE (ultra-low-density polyethylene, con ramificazioni corte).

1.1 Riciclo

Negli ultimi anni sta avvenendo sempre più una transizione da un'economia lineare ad un'economia di tipo circolare.

La prima consiste nell'estrazione delle materie prime e creazione di un prodotto che, al termine della sua vita utile, viene gettato; questo tipo di approccio ha un notevole impatto ambientale, poiché di fatto vengono perduti materie prime, materiale ed energia utilizzata in tutte le varie fasi di ottenimento del prodotto. A ciò si aggiunge che il prodotto a fine vita viene disperso nell'ambiente oppure è destinato alla discarica, contribuendo all'inquinamento del nostro pianeta.

L'economia circolare, invece, prevede che già a partire dalla fase di progettazione del manufatto si tenga conto della riciclabilità dello stesso, al fine di recuperare quanto più possibile il materiale, la materia prima o l'energia utilizzata (Figura 1.4).

Le motivazioni per le quali l'**economia circolare** è più vantaggiosa rispetto a quella lineare sono varie:

- Preservare combustibile fossile e risorse naturali, riutilizzando materie prime già estratte;
- Ridurre le emissioni di CO₂ [4], legate alle fasi di estrazione e produzione delle materie prime;

- Ridurre l'impatto ambientale causato dai rifiuti, poiché la maggior parte di essi sono destinati ad una seconda vita attraverso le operazioni di riciclo.



Figura 1.4 - Schema del funzionamento dell'economia circolare [9]

L'Unione Europea ha avviato la transizione verso questo tipo di economia nel 2018. La strategia adottata prevede di ridurre gli imballaggi monouso in plastica e progettare i prodotti in modo tale da promuovere l'utilizzo dei materiali riciclati e facilitare la raccolta differenziata mediante strategie e istruzioni facilmente fruibili ai consumatori.

Il **riciclo** dei rifiuti consiste in tutte le strategie volte a recuperare materiali dai rifiuti al fine di riutilizzarli anziché smaltirli. In questo modo si previene lo spreco di materiali potenzialmente utili, si riducono il consumo di energia e l'emissione di gas serra e si limita l'utilizzo di materie prime a favore delle cosiddette materie prime seconde. [10]

Per quanto riguarda i materiali polimerici, si distinguono 4 tipologie di riciclo:

- **Primario** (pre-consumo): consiste nel recupero di materiale da scarti di produzione, sfridi, ecc. Il materiale in questione viene ri-granulato, miscelato con materiale vergine e sottoposto agli stessi processi del materiale di partenza, giungendo così alle medesime applicazioni. Con questo tipo di riciclo si recupera quasi interamente il valore del materiale.
- **Secondario** (post-consumo): riguarda i manufatti provenienti da rifiuti solidi urbani, recuperati mediante raccolta differenziata, smistati in base alla tipologia di materiale e processati al fine di ottenere la materia prima seconda. Questa avrà meno valore rispetto

alla materia prima per via dei processi degradativi subiti durante la vita utile del manufatto da cui proviene e durante le fasi di rilavorazione; pertanto, la materia prima seconda viene solitamente utilizzata per applicazioni differenti rispetto al materiale di partenza.

- **Terziario** (feedstock): consiste nella conversione dei rifiuti nelle rispettive materie prime di partenza (monomeri e oligomeri) mediante processi chimici e fisici di depolimerizzazione. In questo modo viene però perduto totalmente il valore aggiunto del materiale e si ha un dispendio notevole in termini di costi e di energia, considerando che la corrente di polimero in ingresso al processo deve essere estremamente pura al fine di garantire l'ottenimento dei monomeri desiderati.
- **Quaternario** (energetico): prevede la combustione dei rifiuti plastici in impianti di incenerimento/termovalorizzazione. Attraverso questo tipo di riciclo si perdono totalmente il materiale e la materia prima e si recupera unicamente l'energia ad essi associata, convertendoli in combustibile liquido.

Qualora i materiali di scarto non possano seguire nessuno di questi percorsi di riciclo, sono destinati alla discarica, opzione che, come già detto, presenta un notevole impatto dal punto di vista ambientale.

La strategia preferibile è quella del riciclo meccanico (riciclo primario e secondario), che permette di ottenere diversi flussi omogenei di pellet riciclati aventi caratteristiche simili ai polimeri vergini.

Il riciclo meccanico risulta essere il più vantaggioso tra tutti sia in termini di impatto ambientale, che in termini di impatto economico [11].

Uno dei requisiti fondamentali per il successo del riciclo dei rifiuti post-consumo è che questi sia economicamente vantaggioso (o quantomeno confrontabile) rispetto all'utilizzo di polimero vergine.

È altresì importante che vi sia una fornitura costante di rifiuti polimerici, così da garantire un flusso stabile di produzione di materia prima seconda, commisurato alla densità di popolazione. Una delle problematiche principali del riciclo secondario, infatti, è legata all'irregolarità del flusso di rifiuti che pervengono alle aziende specializzate nel settore, unitamente ai cambiamenti delle politiche governative in merito a questa tematica [5] [12].

Di seguito verrà approfondito il riciclo di tipo secondario.

1.1.1 Riciclo meccanico post-consumo

A seguito della raccolta differenziata, i rifiuti solidi urbani (RSU) seguono diversi step di trattamento (*Figura 1.5*) fino all'ottenimento della materia prima seconda sotto forma di flakes o pellet.

In primo luogo, vengono separati i diversi flussi di materiale polimerico in termini di composizione e colore (separazione manuale e spettroscopica). Questo è lo step più importante, poiché da esso dipendono la qualità del prodotto finito e il corretto funzionamento di tutto il processo.

Successivamente il materiale viene macinato e ridotto in scaglie (flakes); la tipologia di triturazione attuabile dipende dalle proprietà del materiale. Per materiali duttili (poliolefine) la frammentazione avviene mediante mulini che applicano sforzi di taglio, mentre per materiali fragili si utilizzano mulini ad impatto.

Dopo uno step di vagliatura (separazione del materiale in base alla pezzatura), si effettua un ulteriore step di separazione dei diversi materiali in base alla loro densità, immergendo le scaglie in vasche piene d'acqua e raccogliendo distintamente la porzione galleggiante e quella affondata. Lo scopo di diversi passaggi di separazione è quello di limitare la presenza di contaminanti e garantire una corrente di materiale il più omogenea possibile, così da ottenere polimeri finali di elevata qualità.

Inoltre, vengono effettuate operazioni di lavaggio in diversi punti del processo affinché il prodotto finale sia pulito e non contaminato; spesso è previsto anche un lavaggio con soluzioni basiche in grado di sciogliere colle e adesivi eventualmente presenti sui manufatti.

A seguito del lavaggio vi è uno step di asciugatura per rimuovere l'umidità; la percentuale di umidità residua accettabile varia in base al tipo di polimero.

Infine, a seconda delle applicazioni cui il polimero riciclato è destinato, il materiale può essere ri-granulato così da aumentare il valore aggiunto della materia prima seconda.



Figura 1.5 – Step del processo di riciclo meccanico post-consumo (secondario) [13]

1.1.2 Il riciclo in Italia

In Italia la gestione di rifiuti urbani, rifiuti speciali e raccolta differenziata è stata regolamentata mediante il Decreto Ronchi (1997) ed il Testo Unico Ambientale (Decreto Legislativo, 2006). Questi decreti definiscono obiettivi, competenze, oneri e classificazione dei rifiuti, facendo riferimento alle linee guida tracciate dall'Unione Europea.

Il Decreto Ronchi ha istituito il **CONAI** (Consorzio Nazionale degli Imballaggi), un consorzio privato senza fine di lucro, il quale si occupa della gestione integrata dei rifiuti da imballaggi (Figura 1.6). Esso è autofinanziato mediante il CAC (Contributo Ambientale CONAI), una tassa applicata a tutte le materie prime destinate alla produzione di imballaggi, suddivise in quattro fasce in base alla facilità di riciclo dei singoli materiali.

La norma tecnica **UNI EN ISO 13430** sancisce che “*un imballaggio è riciclabile se: esiste un'efficiente tecnologia per il riciclo dell'imballaggio; esiste una massa critica affinché sia gestibile un processo efficiente di riciclo; esiste un mercato per i materiali ottenuti a valle del processo di riciclo.*” [14]

Il modello proposto dal CONAI è basato sul principio della “responsabilità condivisa”, ovvero la gestione dei rifiuti è ripartita tra: produttori di beni di consumo, i quali producono e utilizzano gli imballaggi; consumatore finale, che ha il ruolo di conferire gli imballaggi utilizzati negli appositi contenitori della raccolta differenziata; la Pubblica Amministrazione, che regola

la gestione e la raccolta dei rifiuti sul territorio; le aziende che si occupano del processo di riciclo. [15]

Il CONAI garantisce alle istituzioni e ai cittadini il raggiungimento degli obiettivi di riciclo e recupero a livello nazionale, coordinando i singoli Comuni nella raccolta dei rifiuti in modo corretto ed efficace. A seguito della raccolta, i rifiuti sono smistati in base alla tipologia di materiale e affidati al rispettivo consorzio di filiera.

Infatti, il CONAI è suddiviso in sei consorzi di filiera [16]:

- Ricrea (acciaio)
- Rilegno (legno)
- CoReVe (vetro)
- Comieco (carta e cartone)
- CiAl (alluminio)
- Corepla (plastica)
- Biorepack (plastica biodegradabile)

Esiste un ulteriore consorzio, Coripet (imballaggi in PET), non facente parte del CONAI.

I consorzi di filiera, a seguito delle operazioni di compattazione, selezione e stoccaggio dei rifiuti, si occupano della vendita di questi ultimi alle aziende di riciclo mediante asta.

Al fine di garantire la massima efficienza di tutto il processo, è fondamentale che la prima suddivisione dei materiali nelle rispettive categorie, ad opera dei singoli cittadini, avvenga nella maniera corretta. Pertanto, gli imballaggi devono essere etichettati secondo le norme mediante un codice alfa-numeric (*Decisione 97/129/CE*) che permetta al consumatore di identificare la tipologia di imballaggio, la tipologia di materiale e fornisca allo stesso le corrette indicazioni per la raccolta.

- **Formazione/rottura di ramificazioni corte e lunghe**, che influenzano principalmente le proprietà meccaniche del materiale
- **Formazione di nuovi gruppi funzionali**, i quali non influiscono da un punto di vista reologico o meccanico ma in termini di resistenza alla fotossidazione del polimero
- **Cristallinità**, che influisce sulle caratteristiche meccaniche del materiale

In particolare, per il polipropilene il meccanismo di degradazione principale è la scissione di catena (*Figura 1.7*), la quale comporta una diminuzione del peso molecolare e di conseguenza una diminuzione della viscosità.

Per il polietilene, invece, il meccanismo di degradazione cambia a seconda delle condizioni di reprocessing: se il materiale è sottoposto a temperature elevate per tempi prolungati, prevale il meccanismo di scissione delle catene, mentre per tempi e temperature inferiori prevale il meccanismo di ricombinazione (*Figura 1.7*). Il primo porta ad una diminuzione del peso molecolare e quindi della viscosità e ad un aumento della cristallinità; il secondo, invece, comporta la reticolazione del materiale, con conseguente aumento del peso molecolare. Si ha inoltre aumento del modulo elastico e diminuzione dell'allungamento a rottura, pertanto l'effetto complessivo è di infragilimento del materiale.

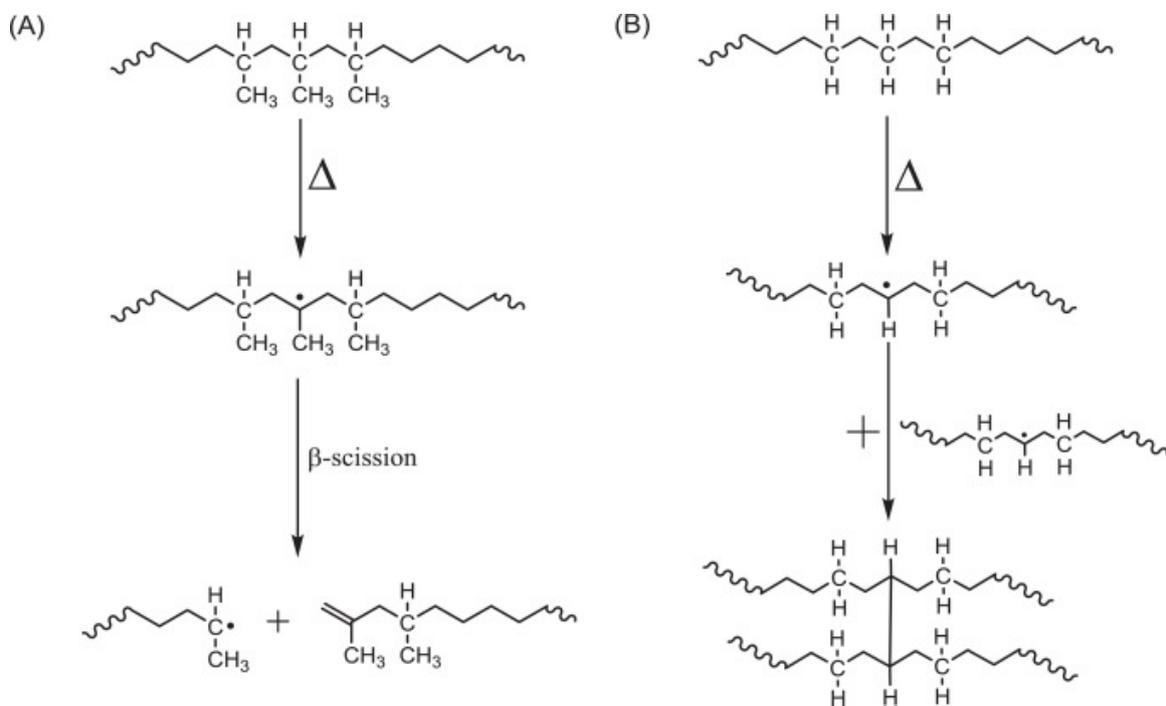


Figura 1.7 - Meccanismi di degradazione per il polipropilene (A) ed il polietilene (B) [35]

Un altro fattore che può influenzare le proprietà del polimero riciclato è legato alla possibile presenza di impurità di materiali differenti, derivanti dal processo stesso di riciclo (cross-contamination). Questo ha un notevole impatto sulle proprietà del materiale finale, in particolar modo sulle proprietà meccaniche nel caso di forte incompatibilità tra i due (o più) polimeri.

Un'altra problematica principale è legata ai manufatti costituiti da più layer di materiali diversi (multilayer). Per essi, infatti, poiché presentano una composizione varia, risulta particolarmente difficile ottenere una separazione perfetta dei differenti materiali, rendendo oneroso il processo di riciclo e compromettendo le proprietà finali della materia prima seconda ottenuta.

Proprietà delle poliolefine riciclate

Svariati studi, tra cui quello di Jubinville et al., hanno confermato la variazione di alcune proprietà fondamentali nei polimeri riciclati rispetto ai polimeri vergini.

In particolare, per le poliolefine è stato visto mediante analisi IR che la struttura chimica non subisce variazioni significative dal punto di vista funzionale a seguito del reprocessing.

A subire le principali variazioni sono la struttura dei materiali e la distribuzione delle catene macromolecolari, con conseguenze sul peso molecolare, sulla viscosità e sulle proprietà meccaniche.

Come confermato da Yin et al. [17], la rilavorazione delle poliolefine riciclate è sempre accompagnata da degradazione e cristallizzazione, derivanti dalla scissione delle catene molecolari, dalla ramificazione e dalla reticolazione. A ciò seguono problemi di processabilità, unitamente a variazioni delle proprietà meccaniche. Infatti, la degradazione riduce la resistenza alla trazione e all'impatto, mentre la cristallizzazione aumenta il modulo di Young e la tensione di snervamento.

Sono stati condotti diversi studi che hanno previsto 100 cicli di estrusione consecutivi delle principali poliolefine (HDPE e PP), al fine di simulare processi di riciclo reiterati per valutare l'andamento delle proprietà.

Oblak et al. hanno studiato il comportamento in degradazione dell'HDPE [18]. Hanno osservato che il meccanismo degradativo varia man mano che il numero di estrusioni aumenta: fino a 30 cicli prevale il meccanismo di ramificazione; successivamente, fino al ciclo 60, si ha scissione di catena; infine, nei cicli successivi si somma alla scissione anche il fenomeno di reticolazione. Per quanto riguarda le proprietà del materiale, globalmente hanno riscontrato un aumento della viscosità e del peso molecolare, per il quale si è registrata una diminuzione in concomitanza

con la scissione di catena, compensata però dalla formazione di ramificazioni. In termini di cristallinità si è osservata complessivamente una leggera diminuzione, principalmente correlata ai meccanismi di ramificazione (formazione di porzioni amorfe) e scissione di catena (scissione di porzioni cristalline). Dal punto di vista meccanico, a seguito dei 100 cicli il materiale presenta bassa stabilità, per cui l'utilizzo di un HDPE eccessivamente riciclato può comportare rischi in termini di prestazioni a lungo termine.

Da Costa et al. hanno condotto uno studio analogo applicato al PP, valutando anche gli effetti dati dalla variazione di alcuni parametri di estrusione. Hanno riscontrato che in condizioni di temperatura più bassa (240°C) e di cicli di estrusione inferiori (5 cicli), la scissione di catena non raggiungeva un livello tale da provocare una degradazione estesa. Sottoposto, invece, a condizioni di temperatura più elevata (270°C) e a un numero di cicli di lavorazione maggiore (19 cicli), la scissione delle catene è avvenuta in modo massiccio, con consistente perdita di viscosità dovuta all'accorciamento delle catene e alla diminuzione del numero di entanglements. È emerso da altri studi che il processo di degradazione ha avuto impatto notevole su sforzo e deformazione a rottura, mentre lo sforzo di snervamento è stato poco influenzato.

Aurrekoetxea et al. hanno simulato il riciclo del PP attraverso lo stampaggio a iniezione ripetitivo per diversi cicli [19]. Con l'aumento dei cicli di riciclo, hanno osservato un aumento di cristallinità; come conseguenza, hanno subito un aumento anche il modulo di Young (da 1700 MPa per il primo ciclo a 2000 MPa per il sesto ciclo) e la tensione di snervamento. Infatti, l'aumento di cristallinità ostacola la rotazione dei segmenti molecolari, causando l'aumento della rigidità del materiale. Hanno osservato, invece, una diminuzione della deformazione a rottura del 20% circa.

Oltre alle conseguenze più evidenti della degradazione in termini di proprietà finali, la processabilità è un altro fattore importante per determinare la riciclabilità dei rifiuti poliolefinici. In generale, per il PP non si sono riscontrate eccessive variazioni in termini di stabilità, a differenza di quanto osservato per il PE. Le proprietà del materiale riciclato vanno sempre valutate in base all'applicazione finale e al processo produttivo cui verrà sottoposto. Ad esempio, per la produzione di film sottili è richiesta un'elevata stabilità delle proprietà del materiale, per cui non sarà opportuno utilizzare un PE già sottoposto a diversi cicli di riciclo. Diversamente, per applicazioni nelle quali è previsto un elevato spessore delle pareti del manufatto, potrebbe essere utilizzato anche un PE riciclato più volte.

Un'altra proprietà di cui si è rilevata la variazione a seguito dei processi di riciclo è l'assorbimento di acqua e la conseguente dilatazione. Si è visto, infatti, che il PP riciclato termomeccanicamente presenta un maggiore assorbimento di acqua, correlabile al minor impaccamento delle macromolecole a seguito dei fenomeni degradativi di scissione delle catene. Un altro fattore che può influenzare questa proprietà è la possibile presenza di contaminanti polari, come ad esempio colle, inchiostri, ecc., i quali tenderebbero ad assorbire acqua, con conseguente diminuzione delle prestazioni del polimero.

Uno dei requisiti fondamentali affinché il riciclo a partire dai rifiuti sia una strategia competitiva rispetto alla produzione di polimeri ex novo è che il polimero riciclato abbia proprietà prossime a quelle del polimero vergine.

Al fine di rendere il processo di riciclo termomeccanico dei polimeri efficace e attuabile su vasta scala, occorre quindi limitare l'impatto dei fenomeni degradativi e di eventuali impurezze sulle proprietà del polimero finale. È importante, però, sottolineare che le strategie di recupero delle proprietà del polimero riciclato devono essere vantaggiose sia da un punto di vista economico che in termini di impatto ambientale.

Lintell et al. hanno proposto delle linee guida per la progettazione dei manufatti sfruttando le materie prime seconde tali da garantire prestazioni analoghe a quelle dei manufatti prodotti con materie prime vergini [20]:

- Aumentare lo spessore delle pareti così da attenuare le potenziali perdite in termini di proprietà meccaniche, migliorare la capacità di carico dell'oggetto e prevenire fallimenti inaspettati.
- Aggiungere nervature negli stampi così da compensare eventuali perdite di proprietà meccaniche.
- Aumentare i margini di sicurezza in fase di design laddove non si riescono a garantire adeguate prestazioni meccaniche.

Oltre che in termini di design del manufatto, sono state ideate delle strategie per intervenire da un punto di vista chimico-composizionale sulla struttura dei materiali riciclati al fine di recuperare le proprietà perdute. Nel paragrafo che segue sono riportate le principali soluzioni attuate ad oggi in tal senso.

1.1.4 Metodi di ri-gradazione dei materiali polimerici

Come riportato da Beghetto et al., sono stati valutati possibili metodi per recuperare le proprietà perse nei materiali da riciclo, come ad esempio processi di estrusione reattiva, reticolazione, funzionalizzazione oppure l'aggiunta di additivi compatibilizzanti, nanofiller, modificatori di impatto [4].

L'aggiunta di **compatibilizzanti** risulta molto utile nel caso di blend di polimeri immiscibili (dovuti alla presenza di impurezze di un altro polimero nella fase polimerica principale) [11]. Questi, infatti, sono in grado di interagire con entrambe le fasi polimeriche migliorando l'adesione interfacciale, riducendo le dimensioni della fase dispersa ed uniformando così la morfologia; ciò si traduce in proprietà meccaniche migliorate. Gli agenti compatibilizzanti principali sono:

- Agenti compatibilizzanti reattivi a basso peso molecolare/crosslinkers: si tratta di agenti contenenti gruppi epossidici, perossidici, anidridi, isocianati, in grado di creare legami covalenti tra le diverse fasi polimeriche.
- Compatibilizzanti polimerici: agiscono come modificatori di impatto, migliorando l'adesione interfacciale, le caratteristiche meccaniche e la resistenza all'impatto dei polimeri. Si classificano in elastomeri termoplastici, compatibilizzanti reattivi e compatibilizzanti polimerizzati in situ. In questa categoria rientrano le poliolefine modificate, le quali, grazie alla presenza di gruppi polari, migliorano la compatibilità chimica delle poliolefine con i polimeri polari. Araujo et al. hanno adottato dei compatibilizzanti a base di stirene (SEBS-g-MA, copolimero a blocchi stirene-etilene/butadiene-stirene graffato con anidride maleica), in blend di r-PP/r-PET provenienti dal flusso di rifiuti post-consumo, ottenendo una significativa omogeneizzazione del blend, con conseguente miglioramento delle proprietà. I compatibilizzanti polimerizzati in situ più diffusi sono quelli a base di anidride maleica (MA), che possono essere graffati al polimero direttamente durante l'estrusione, in presenza di generatori di radicali liberi come ad esempio i perossidi organici. In questo caso l'efficacia della compatibilizzazione dipende dalla densità di MA graffata sulla catena polimerica. [21]

Tra le strategie investigate vi è anche l'aggiunta di **nanofiller** per stabilizzare la morfologia e migliorare alcune proprietà (meccaniche, termiche, elettriche, barriera); la loro efficacia è correlata alla loro dimensione, forma e dispersione. I nanofiller possono essere di natura

inorganica (zeoliti, argille), a base di carbonio (grafene, carbon black, nanotubi di carbonio) oppure particelle Janus ibride. La principale questione legata a questa tecnologia è il costo dei nanomateriali, unita alla difficoltà di caricamento degli stessi all'interno del polimero. [11]

I metodi descritti finora sono applicabili nel caso di flussi eterogenei di plastica post-consumo (blend polimerici), ma non risultano efficaci nel caso di flussi omogenei di poliolefine, che rappresentano la porzione più consistente dei rifiuti provenienti da raccolta differenziata.

Per questi ultimi, un metodo già consolidato di **funzionalizzazione** delle poliolefine consiste in un processo a due step: graffaggio radicalico mediante anidride maleica e cross-linking dinamico. [22] In questo modo si riescono a preparare CANs (covalent adaptable networks) a base di poliolefine, ovvero dei network che danno una risposta dinamica a degli stimoli esterni. I CANs combinano le proprietà meccaniche dei tradizionali termoindurenti con la malleabilità e processabilità dei termoplastici [4].

Tuttavia, si tratta di un sistema non attuabile su larga scala, per cui deve essere migliorato per far sì che sia applicabile al caso degli imballaggi e più in generale ai rifiuti poliolefinici. Questo è stato studiato da Wang et al. [34], i quali hanno sviluppato un metodo di trasformazione di poliolefine post-consumo (sacchetti di polietilene a bassa densità - LDPE) in CANs all'interno di un estrusore bivate, attraverso graffaggio radicalico e reticolazione in un solo step (transesterificazione di monoesteri catalizzata internamente) in presenza di anidride maleica (MA) e butandiolo (BDO). Il loro studio è stato condotto inizialmente su LDPE commerciale, con caratteristiche molto simili a quelle dei sacchetti in plastica; dopo aver ottimizzato la percentuale di anidride maleica (MA) per il graffaggio radicalico, in modo tale da non inficiare sulla distribuzione dei pesi molecolari a causa delle reazioni indesiderate di scissione in β e accoppiamento radicalico delle catene principali, è stata effettuata la reticolazione promossa da BDO. Grazie alla formazione dei cross-link dinamici, sono emerse migliori proprietà meccaniche (modulo elastico, resistenza a trazione, allungamento a rottura), di resistenza al creep e resistenza ai solventi insieme ad un buon mantenimento della struttura chimica e delle proprietà originali del materiale. Applicando lo studio al caso reale dei sacchetti in plastica (LDPE post-consumo) e successivamente ad HDPE commerciale, Wang et al. hanno ottenuto risultati analoghi, confermando il loro metodo valido.

Infine, una delle alternative maggiormente utilizzate ad oggi è quella di miscelare il polimero riciclato con il polimero vergine. In questo modo le eccellenti prestazioni del polimero vergine riescono a compensare eventuali carenze nelle proprietà del polimero riciclato, ottenendo così

manufatti con proprietà adeguate con un impatto ambientale più contenuto di quello che si avrebbe utilizzando solo polimero vergine. Risulta evidente che questa strategia non è sufficiente allo scopo di ridurre l'impatto sull'ambiente, per cui la tendenza futura dovrà essere quella di incrementare il più possibile la porzione di polimero riciclato.

Nonostante le numerose soluzioni sviluppate e proposte per la questione delle proprietà dei materiali polimerici riciclati, la sfida principale che resta ancora aperta è quella di trovare una strategia efficace di ri-gradazione universalmente applicabile a tutti i polimeri (*one-size-fits-all*) [11].

1.1.5 Scopo del lavoro

Lo scopo del lavoro è quello di, dopo aver valutato gli effetti dei processi degradativi sulle proprietà delle principali poliolefine, studiare un possibile metodo alternativo per recuperare tali proprietà in fase di riciclo.

Nello specifico, si valuterà se l'aggiunta di un additivo (Nexamite® R201) che favorisce l'allungamento delle catene e la ramificazione, consente di avere proprietà reologiche, meccaniche e chimiche del polimero riciclato confrontabili con quelle del polimero vergine.

In questo studio ci si concentrerà principalmente sul polipropilene, per il quale ad oggi non è ancora stato individuato un metodo di ri-gradazione ottimale e industrialmente sostenibile.

2. Materiali e metodi

In questo capitolo verranno indicati e descritti i materiali utilizzati, gli strumenti impiegati per la loro preparazione e per la loro caratterizzazione.

2.1 Materiali

2.1.1 Polipropilene

Il polimero utilizzato per lo studio è il *Moplen* HP500N, un omopolimero tipicamente utilizzato per diverse applicazioni e in particolare adatto per food contact.

Questo polimero presenta un Melt Flow Rate di 12 g/10 min, buona lavorabilità e rigidità.

Nel presente lavoro di tesi verrà chiamato PP.

Nella Figura 2.1 si riporta la scheda tecnica del PP *Moplen* HP500N prodotto da *LyondellBasell*.

Typical Properties	Nominal Value	Units	Test Method
Physical			
Melt Flow Rate, (230 °C/2.16 kg)	12	g/10 min	ASTM D1238
Density	0.90	g/cm ³	ASTM D792
Mechanical			
Flexural Modulus	1480	MPa	ASTM D790
Tensile Strength at Yield	34	MPa	ASTM D638
Tensile Elongation at Yield	10	%	ASTM D638
Impact			
Notched Izod Impact Strength, (23 °C)	25	J/m	ASTM D256
Thermal			
Deflection Temperature Under Load, (0.46 N/mm ²)	97	°C	ASTM D648

Figura 2.1 - Scheda tecnica PP *Moplen* HP500N, *LyondellBasell* [36]

2.1.2 Polietilene

L'altra poliolefina studiata in questo progetto è l'Eraclene MS 80 U prodotto da *Versalis* (Figura 2.3), un polietilene ad alta densità (HDPE) caratterizzato da una stretta distribuzione dei pesi molecolari. Esso presenta buona stabilità termica, buone caratteristiche meccaniche e ottima fluidità. Queste proprietà lo rendono ottimale per lo stampaggio a iniezione, per cui trova applicazione in diversi ambiti, in particolar modo nel settore del packaging.

Nella Figura 2.2 è riportata la scheda tecnica del PE Eraclene MS 80 U, cui ci riferiremo come PE.

Resin Properties	Value	Unit	Test Method
Melt Flow Rate (190 °C/2.16 kg)	27	g/10min	ISO 1133
Melt Flow Rate (190 °C/5 kg)	-	g/10min	ISO 1133
Melt Flow Rate (190 °C/21.6 kg)	-	g/10min	ISO 1133
Density	0.955	g/cm ³	ISO 1183
Melting point	135	°C	Metodo interno
Brittleness temperature	<- 60	°C	ASTM D 746
Vicat softening point (1 kg)	126	°C	ISO 306/A

Mechanical Properties *	Value	Unit	Test Method
Tensile stress at yield	27	MPa	ISO 527
Tensile stress at break	10	MPa	ISO 527
Tensile strain at yeal	-	%	ISO 527
Elongation at brek	100	%	ISO 527

Figura 2.2 - Scheda tecnica Eraclene MS 80 U, Versalis [37]



Figura 2.3 - Pellet di PE Eraclene MS 80 U

2.1.3 Additivo

L'additivo oggetto di studio è il Nexamite® R201 della Nexam Chemical, un masterbatch reattivo contenente un agente di ramificazione a catena lunga il cui scopo è quello di ricollegare le catene polimeriche, migliorando la processabilità e le proprietà meccaniche delle poliolefine degradate.

È progettato specificatamente per il polipropilene vergine (omo, random e co-PP) e riciclato; inoltre, agisce anche come compatibilizzante tra PP e PE.

Il Nexamite® R201, aggiunto in fase di compounding nella quantità indicata dal produttore (2-5% w/w), è in grado di ricollegare le catene del polimero e di creare ramificazioni a catena

lunga, aumentando così il peso molecolare del polimero. Questi due effetti combinati portano ad un aumento del melt strength del materiale, migliorandone la lavorabilità.

Nella *Figura 2.4* è riportata la scheda tecnica dell'additivo, che per semplicità verrà chiamato Nex R201. Esso si presenta sotto forma di pellet (*Figura 2.5*).

PROPERTY	VALUE	UNIT
Appearance	Granules	
Density	924	kg/m ³
MFI (190°C / 2.16 kg)	1.0	g/10 min

Figura 2.4 - Scheda tecnica Nexamite® R201, Nexam Chemical



Figura 2.5 - Pellet di Nexamite® R201

2.1.4 Caso reale – Miscela di scaglie

È stato effettuato lo studio su un caso reale di riciclo di materiale polimerico. Nello specifico, come materiale di partenza è stata adottata una miscela di scaglie di poliolefine (*Figura 2.6*) proveniente da un'azienda che si occupa di raccolta differenziata e riciclo di bottiglie in plastica.

Non essendo presenti ulteriori informazioni sulla miscela in termini di composizione, è stato preso un campione di scaglie e sottoposto a separazione per flottazione, al fine di separare i materiali presenti in funzione della loro densità e procedere alla caratterizzazione chimica tramite FTIR-ATR e DSC.



Figura 2.6 - Scaglie di poliolefine provenienti da raccolta differenziata di bottiglie in plastica

2.2 Metodi

Nei prossimi paragrafi verranno descritti gli strumenti e i metodi mediante i quali sono state svolte la preparazione dei campioni e le successive analisi.

La lavorazione dei materiali polimerici con e senza additivo è stata effettuata con l'utilizzo di due estrusori: un mini-estrusore e un estrusore bivate corotante.

2.2.1 Compounding del materiale - Mini-estrusore

Lo strumento utilizzato è il mini-estrusore Xplore MC 15 (riportato in *Figura 2.7*), costituito da una camera di 15 cm³ di volume, all'interno della quale il materiale viene processato mediante due viti coniche co-rotanti a profilo fisso. Il polimero viene caricato nell'estrusore per mezzo di una tramoggia ed è mantenuto all'interno della camera per tutta la durata della lavorazione attraverso un canale di ricircolo. Al termine del processo, mediante una leva manuale avviene l'estrusione del materiale lavorato/prodotto, il quale viene raccolto per le successive caratterizzazioni.



Figura 2.7 - Mini-estrusore Xplore MC 15

Mediante il software DSM Xplore collegato allo strumento sono stati impostati i parametri di processo nelle quattro fasi di cui la lavorazione consta:

- Pre-riscaldamento, durante il quale lo strumento raggiunge la temperatura stabilita
- Filling, ovvero il caricamento del materiale
- Processing, durante il quale il materiale caricato viene processato per il tempo impostato
- Estrusione del filamento

I parametri introdotti in input al software sono:

- Temperatura [°C]
- Velocità delle viti [rpm]
- Tempo di processo [min]

Per tutte le lavorazioni condotte, è stata utilizzata una velocità di rotazione delle viti di 50 rpm (giri al minuto) in fase di caricamento del materiale e di estrusione dello stesso; durante il processing, invece, è stata imposta una velocità di 100 rpm.

Durante la lavorazione, il software mostra l'andamento della coppia motrice in funzione del tempo, in relazione alle diverse fasi della lavorazione.

Nella *Tabella 2.1* sono riportati diversi parametri di processo adottati per le lavorazioni effettuate.

Materiale	Temperatura	Tempo di processo		
PP	190°C	3 min	6 min	9 min
	220°C			
PP + 5% wt Nex R201	190°C	-	6 min	9 min
	220°C			
PE	160°C	3 min	6 min	9 min
PE + 5% wt Nex R201	160°C	-	6 min	9 min

Tabella 2.1 – Parametri di processo adottati per le lavorazioni al mini-estrusore

2.2.2 Compounding del materiale – Estrusore bivate co-rotante

Lo strumento utilizzato è l'estrusore bivate Process 11 di Thermo Fisher Scientific™ (*Figura 2.8*). Si tratta di un estrusore con due viti co-rotanti aventi diametro di 11 mm, posizionate all'interno di un cilindro riscaldato (barrel) di lunghezza pari a 40 L/D con 7 zone riscaldate. Tramite il pannello di controllo, si impostano le temperature relative ai diversi tratti dell'estrusore e la velocità delle viti; è inoltre possibile monitorare il valore della pressione e della coppia motrice (torque) all'interno dell'estrusore.

Il polimero ed eventuali additivi sotto forma di pellet vengono introdotti utilizzando un dosatore. Il materiale fuoriesce dall'estrusore attraverso un ugello di diametro 2,5 mm; successivamente viene raffreddato all'interno di una vasca contenente acqua, asciugato passando attraverso un flusso di aria compressa e tagliato sotto forma di pellet mediante una taglierina.

In *Figura 2.9* è riportato il sistema complessivo. E il disegno del profilo vite.

Si riporta in *Figura 2.10* il profilo della vite. Essa è costituita da:

- Elementi di trasporto (FS);
- Elementi di alimentazione (PS);
- Elementi di masticazione (F30, F60, A90), dove il numero indica l'angolo di sfasamento tra un lobo e il successivo;
- Elemento di scarico (EXT).



Figura 2.8 - Estrusore bivate Process 11, Thermo Fisher Scientific™. A sinistra: estrusore, vasca di raffreddamento, taglierina. A destra: viti all'interno del cilindro

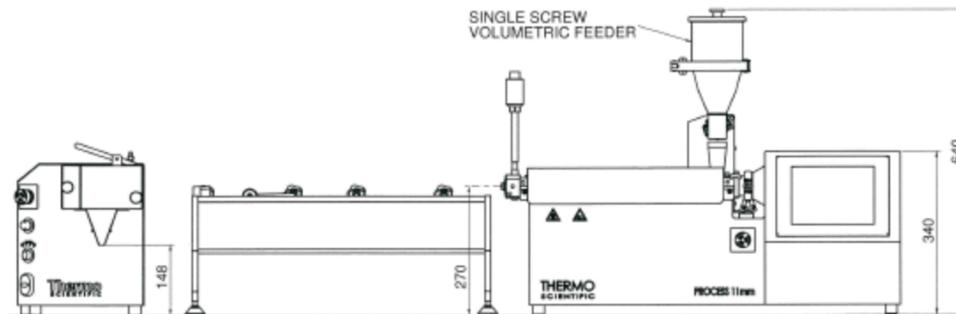


Figura 2.9 - Schema del sistema complessivo. Da destra verso sinistra: estrusore con dosatore volumetrico, vasca di raffreddamento, pellettizzatore [38]

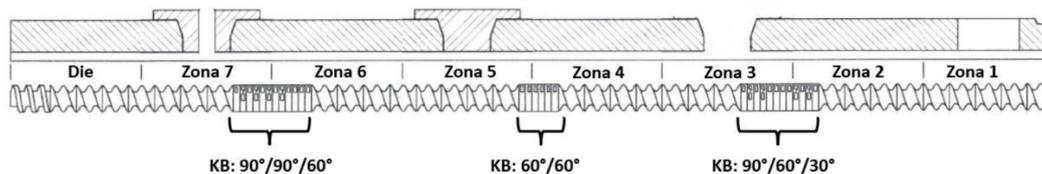


Figura 2.10 - Profilo delle viti all'interno dell'estrusore Process 11 [39]

Per tutte le lavorazioni effettuate sul PP è stata imposta una velocità di rotazione delle viti di 150 rpm ed una portata del dosatore di circa 550-600 g/h; la temperatura dell'estrusore è stata mantenuta costante lungo le 7 zone, ma sono stati scelti due diversi valori (190°C e 220°C) a seconda del materiale da produrre.

Infine, è stato simulato un caso reale di riciclo meccanico utilizzando come materiale di partenza le scaglie citate nel Paragrafo X. Prima di procedere con l'estrusione, si è effettuata un'ulteriore macinazione delle scaglie utilizzando il trituratore Felfill Shredder (*Figura 2.11*).

Per questi compounding è stata utilizzata una temperatura delle sette zone dell'estrusore di 220°C e una velocità di rotazione delle viti di 100 rpm.



Figura 2.11 - Trituratore Felfill Shredder [40]

2.2.3 Preparazione provini – Pressa a piani caldi

Per la preparazione dei campioni di tutti i materiali prodotti su cui effettuare le caratterizzazioni fisico-chimiche (prove reologiche, analisi spettroscopiche) è stata utilizzata la pressa P 200 T prodotta da Collin, riportata in *Figura 2.12*. Si tratta di una pressa a piani paralleli riscaldati; è costituita da due piani, uno fisso e uno mobile, tra i quali vengono poste due lastre metalliche, precedentemente ricoperte con un foglio di alluminio, con al centro lo stampo contenente il materiale.



Figura 2.12 - Pressa Collin P 200 T

Lo stampo utilizzato è costituito da quattro fori a forma di disco con diametro di 25 mm e spessore di 1 mm (*Figura 2.13*).



Figura 2.13 - Stampo provini per reologia

Il processo avviene come segue:

- Si imposta la temperatura dei piani;
- Si inseriscono tra i piani le 2 lastre di metallo con al centro lo stampo contenente il materiale;
- Si avvicinano i due piani della pressa e si effettua uno step di preriscaldamento (2-3 minuti);
- Si effettua il degasaggio avvicinando e allontanando alternativamente i due piani tra di loro;
- Si imposta la pressione desiderata (solitamente 100 bar) e si lascia il materiale in pressione (2-3 minuti);
- Si effettua il raffreddamento del sistema;
- Infine, si allontanano i piani della pressa, si preleva lo stampo e si estraggono i provini prodotti.

Per tutti i provini prodotti è stata utilizzata come temperatura di stampaggio la medesima temperatura utilizzata per l'estrusione (160°C, 190°C oppure 220°C, a seconda del materiale); i restanti parametri adottati, mantenuti costanti per tutte le lavorazioni, sono riportati in *Tabella 2.2*.

Parametro	Valore
Pressione	100 bar
Tempo di preriscaldamento	3 min
Tempo di pressata	3 min

Tabella 2.2 – Parametri adottati per la preparazione dei provini mediante la pressa a piani caldi

2.2.4 Preparazione provini – Stampaggio a iniezione

Per caratterizzare i diversi materiali prodotti dal punto di vista meccanico, occorre realizzare dei provini a osso di cane conformi alla norma ISO 527A-5A, aventi le dimensioni riportate in *Figura 2.14*.

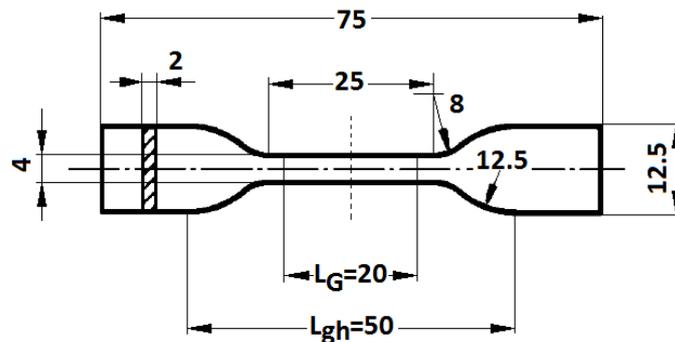


Figura 2.14 - Dimensioni provini a osso di cane secondo la norma ISO 527A-5A [23]

I provini sono stati realizzati mediante stampaggio a iniezione, utilizzando lo strumento Babyplast 6/10P prodotto da Cronoplast (*Figura 2.15*).

Il macchinario è composto da:

- Tramoggia, in cui si carica il materiale sotto forma di pellet
- Gruppo di plastificazione/alimentazione, in cui il materiale è portato a fusione, pronto ad essere iniettato nello stampo
- Stampo, costituito dalla cavità in cui il materiale viene iniettato, da un sistema di raffreddamento del componente e da un sistema di estrazione del pezzo finito.



Figura 2.15 – Pressa a iniezione Babyplast 6/10P, Cronoplast

Mediante il pannello di controllo dello strumento si possono impostare i diversi parametri del processo. La scelta dei valori adottati è stata effettuata a seguito di alcuni test preliminari allo stampaggio vero e proprio, al fine di garantire l'ottenimento di provini conformi alla normativa e privi di bolle e difettosità.

Si riportano in *Tabella 2.3* i parametri utilizzati per la produzione dei provini.

Parametro	Valore
Temperatura dei 3 tratti - PP	190°C
Temperatura dei 3 tratti - scaglie	220°C
Temperatura dello stampo	50°C
Fase di iniezione	
Carica materiale	10 mm
Tempo di raffreddamento	14 s
1 ^a pressione iniezione	95 bar
Tempo 1 ^a pressione iniezione	5 s
2 ^a pressione iniezione	85 bar
Tempo 2 ^a pressione iniezione	5 s
Risucchio	2 mm
Fase di chiusura	
Pressione chiusura	70 bar
Fase di estrazione	
Pressione di estrazione	130 bar

Tabella 2.3 - Parametri adottati per la preparazione dei provini mediante la pressa a iniezione

I materiali utilizzati per la realizzazione dei provini di cui sopra sono quelli preparati mediante l'estrusore bivate Thermo Fisher Scientific™ (Paragrafo 2.2.2).

2.2.5 Caratterizzazione del materiale

2.2.5.1 Caratterizzazione chimica – FTIR-ATR

La caratterizzazione chimica dei materiali prodotti è stata effettuata mediante spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR), utilizzando lo spettrofotometro Frontier commercializzato da Perkin Elmer (Figura 2.16). Si tratta di un'analisi non distruttiva che studia le vibrazioni dei legami chimici, permettendo di individuare i gruppi caratteristici presenti all'interno del materiale in esame.

Le analisi sono state condotte utilizzando un cristallo di diamante ed effettuando 16 scansioni per ciascun campione.



Figura 2.16 - Spettrofotometro Frontier, Perkin-Elmer

2.2.5.2 Caratterizzazione reologica – Reometro rotazionale

Per le analisi reologiche è stato utilizzato il reometro rotazionale a piatti piani paralleli Ares commercializzato da TA Instruments, riportato in Figura 2.17.



Figura 2.17 - Reometro Ares, TA Instruments

Esso è costituito da una camera rivestita internamente da materiale refrattario, il quale, insieme ad un flusso di aria compressa preriscaldata, consente il mantenimento della temperatura impostata.

All'interno della camera vi sono due piatti: quello inferiore è collegato ad un motore che lo pone in rotazione, imponendo la deformazione al materiale polimerico in analisi; quello superiore, invece, è collegato ad un trasduttore di forza in grado di misurare lo sforzo causato dalla deformazione del polimero.

L'analisi avviene in atmosfera controllata (azoto o aria); per i materiali analizzati in questo studio è stata utilizzata aria.

Tutti i materiali prodotti sono stati testati in *frequency sweep*; questa prova viene eseguita a temperatura e deformazione (strain) fissate e a frequenza crescente o decrescente. Le curve ottenute riportano la viscosità complessa (η^*) e i moduli elastico (G') e viscoso (G'') del materiale in funzione della velocità di deformazione (shear rate).

Nella *Tabella 2.4* sono riportati i parametri utilizzati per le analisi di *frequency sweep*.

	Parametro	Valore
Parametri invariati per tutte le analisi	Strain [%]	20
	Gap [mm]	1
	Range frequenza [rad/s]	100-0,1
	Punti per decade	10
	Temperatura	
Compound a base di PP	190°C	
Scaglie	220°C	
Compound a base di PE	160°C	

Tabella 2.4 - Parametri adottati per le analisi reologiche in modalità frequency sweep

Inoltre, mediante questo strumento sono state effettuate anche delle analisi in modalità *time sweep*. Questo tipo di analisi è volta a valutare se il campione, sottoposto a temperatura, sforzo e frequenza costanti, subisce variazioni strutturali nel tempo.

Nella *Tabella 2.5* si riportano i parametri adottati per le prove in *time sweep*.

Parametro	Valore
Frequenza [rad/s]	1
Temperatura [°C]	200
Strain [%]	20
Intervallo di tempo [s]	3600

Tabella 2.5 - Parametri adottati per le analisi reologiche in modalità time sweep

2.2.5.3 Caratterizzazione reologica – MFI

Il MFI (Melt Flow Index) è l'indice di fluidità dei materiali polimerici.

Per la misura del MFI dei materiali prodotti è stato utilizzato il plastometro Twelv Index della Ats Faar (*Figura 2.18*). Lo strumento è costituito da un forno cilindrico verticale, ristretto al fondo da un ugello di diametro costante, e un pistone asportabile nella parte superiore.

Di seguito si riporta il procedimento adottato:

- Si impostano i parametri della prova (temperatura e velocità di taglio);
- Si carica il materiale all'interno dello strumento e si inserisce il pistone;
- Non appena il materiale arriva a fusione, si pone sul pistone un peso che spingerà il materiale attraverso l'ugello;
- Lo strumento taglia in automatico degli "spaghetti" di lunghezza circa 2 cm, i quali vengono raccolti e pesati.

Il peso dei campioni raccolti viene rapportato al peso in grammi di materiale estruso in 10 minuti, ricavando così la viscosità del materiale.

La normativa ASTM D1238 – ISO 1133 prevede l'utilizzo di una temperatura di 230°C e di un peso pari a 2,16 kg.



Figura 2.18 - Plastometro Twelv Index, Ats Faar

2.2.5.4 Caratterizzazione termica – DSC

Lo strumento utilizzato per condurre questa analisi è il DSC Q 20 di TA Instruments (*Figura 2.19*).



Figura 2.19 – DSC Q 20, TA Instruments

L'analisi DSC (calorimetria differenziale a scansione) permette di misurare la differenza di flusso di calore associato alle transizioni termiche tra il campione da analizzare ed un campione di riferimento quando entrambi sono sottoposti ad un programma controllato di temperatura. Consente di individuare a quale temperatura - o intervallo di temperature - avvengono delle transizioni e di misurare le energie associate a queste transizioni.

Il campione, di peso compreso tra 8 e 10 mg, è posto all'interno di un crogiolo di alluminio; come riferimento viene adottato un crogiolo vuoto.

L'analisi restituisce in output la velocità del flusso di calore (dQ/dt) in funzione della temperatura. Dal grafico ottenuto si ricavano le entalpie di fusione e di cristallizzazione e le temperature caratteristiche del materiale:

- Temperatura di transizione vetrosa (T_g)
- Temperatura di fusione (T_m)
- Temperatura di cristallizzazione (T_c)

Per tutte le analisi calorimetriche svolte in questo lavoro di tesi sono stati effettuati tre cicli termici in aria, con una variazione di temperatura di $10^\circ\text{C}/\text{min}$:

- Primo riscaldamento da 0°C a 220°C , seguito da mantenimento in isoterma a 220°C per 3 min. Questo riscaldamento serve ad analizzare le caratteristiche termiche dell'oggetto (legata al suo processo di formatura); il mantenimento in isoterma, invece, ha lo scopo di rilassare le catene polimeriche e cancellare la storia termica del materiale.
- Raffreddamento controllato, per valutare temperatura ed entalpia di cristallizzazione

- Secondo riscaldamento da 0°C a 220°C, per valutare le temperature caratteristiche del materiale (transizione vetrosa, fusione).

Dall'analisi delle curve ottenute è stata inoltre calcolata la percentuale di cristallinità (χ_c) dei materiali prodotti attraverso la *Formula (1)*:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (1)$$

Dove ΔH_m (J/g) è l'entalpia di fusione e ΔH_m^0 (J/g) è l'entalpia di fusione del polimero 100% cristallino. Come valore di riferimento per l'entalpia del PP cristallino al 100% è stato utilizzato il valore di 207 J/g [24]; per il PE, invece, il valore di riferimento utilizzato è 293 J/g [32].

Sono stati sottoposti a questa caratterizzazione tutti i materiali prodotti.

2.2.5.5 Caratterizzazione meccanica – Dinamometro

I materiali prodotti sono stati studiati dal punto di vista meccanico effettuando delle prove di trazione mediante il dinamometro 5966 Instron (*Figura 2.20*).

Lo strumento è costituito da una traversa superiore mobile e da un sistema di afferraggi a chiusura pneumatica all'interno dei quali viene collocato il provino durante il test. La cella di carico utilizzata è di 2 kN.

Come già anticipato nel *Paragrafo 2.2.4*, i provini da testare devono essere conformi alla norma ISO 527A-5A.

Mediante questa prova si ottiene il grafico sforzo-deformazione del materiale, da cui si ricavano il modulo elastico (MPa), lo sforzo a deformazione (MPa), lo sforzo a rottura (MPa), la deformazione a snervamento (%) e la deformazione a rottura (%).

Di seguito è riportato il procedimento:

- Vengono misurati manualmente spessore e larghezza di ciascun provino; i valori ricavati sono inseriti nel software *Bluehill® Universal* collegato allo strumento
- Si imposta la velocità con cui eseguire la prova: è stata utilizzata una velocità pari a 1 mm/min nella prima parte della prova, al fine di determinare con precisione il modulo elastico del materiale; dopo il raggiungimento di una deformazione pari a 0,25%, si è adottata una velocità pari a 50 mm/min, in modo da portare il provino a rottura più rapidamente

- Si imposta la distanza ideale tra gli afferraggi (circa 5 cm) e si inserisce il provino con orientamento perpendicolare rispetto agli afferraggi
- Si effettua la prova, la quale inizia con uno step di precarico con velocità pari a 0,5 N/s fino ad un carico di 0,4 N. La prova termina nel momento in cui il provino giunge a rottura.

I materiali sottoposti a caratterizzazione meccanica sono tutti quelli prodotti mediante estrusore bivate Thermo Fisher Scientific™ (Paragrafo 2.2.2) e le scaglie provenienti da raccolta differenziata non sottoposte a lavorazione (da sacco).



Figura 2.20 - Dinamometro 5966 Instron

3. Risultati e discussione

In questo capitolo verranno descritti e discussi i risultati delle lavorazioni e delle caratterizzazioni dei materiali prodotti in questo lavoro di tesi. In primo luogo, verrà trattato il compounding dei materiali attraverso i due differenti estrusori utilizzati. Successivamente verranno analizzati in dettaglio i risultati ottenuti dalle analisi condotte e confrontati per i diversi materiali. In particolare, ci si soffermerà sul confronto dei materiali con e senza additivo Nexamite® R201.

3.1 Polipropilene (PP)

3.1.1 Compounding e preparazione dei campioni

Mini-estrusore

È stato condotto un primo studio sulle proprietà del PP lavorando il materiale mediante il mini-estrusore descritto nel *Paragrafo 2.2.1*.

In particolare, sono state condotte diverse lavorazioni sul **PP tal quale** variando alcuni parametri, al fine di valutare come questi impattano sulle proprietà del materiale e sulla sua degradazione. I parametri modificati sono il tempo di residenza del materiale all'interno dello strumento e la temperatura di processing.

Sono stati adottati **tre diversi tempi di processing**: 3 min, 6 min e 9 min. Ci si aspetta che il materiale che permane all'interno dell'estrusore per un tempo minore sia meno degradato, poiché è sottoposto a sforzi meccanici e temperature elevate per un lasso di tempo inferiore. Al contrario, si prevede che il materiale sottoposto a fenomeni degradativi di tipo termomeccanico per un tempo più prolungato, sarà più degradato.

Inoltre, le tre lavorazioni sono state effettuate a **due diverse temperature**: 190°C e 220°C.

La scelta di due temperature diverse è stata fatta al fine di studiare le proprietà del PP in due casi:

- sottoposto a degradazione termomeccanica moderata (190°C)
- sottoposto a degradazione termomeccanica spinta (220°C)

In questo caso, ci si aspetta che una temperatura maggiore abbia un impatto più significativo sul grado di degradazione del materiale finale.

Coerentemente con quanto previsto, durante le estrusioni si è osservato che l'estruso, andando verso condizioni di lavorazione più critiche, passa dal caratteristico colore bianco/trasparente del PP da sacco (non lavorato) ad un colore sempre più tendente al giallo (220°C, 9 min), sintomo dell'avvenuta degradazione (*Figura 3.1*).

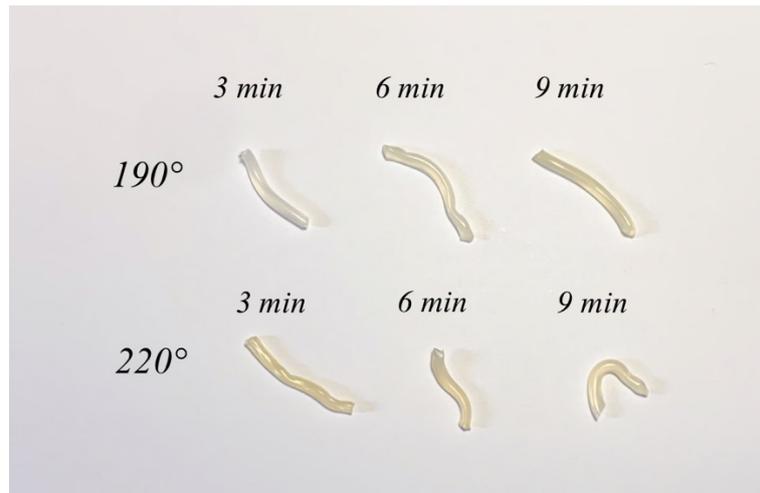


Figura 3.1 - Campioni dei materiali prodotti al mini-estrusore

Successivamente, il PP di partenza è stato miscelato con il 5% wt di Nexamite® R201 (**PP + 5% wt Nex R201**) prima di caricarlo nella tramoggia dello strumento; quindi, è stato lavorato al mini-estrusore per 6 min e per 9 min. Le lavorazioni sono state ripetute per entrambe le temperature adottate (190°C e 220°C).

Ciò è stato fatto al fine di valutare se il materiale, con l'aggiunta dell'additivo, va incontro a fenomeni degradativi della stessa entità rispetto al materiale non additivato.

Ricapitolando, i materiali ottenuti dalle lavorazioni al mini-estrusore sono:

- *PP 190°C 3 min*
- *PP 190°C 6 min*
- *PP 190°C 9 min*
- *PP 220°C 3 min*
- *PP 220°C 6 min*
- *PP 220°C 9 min*

- *PP + 5% wt Nex R201 190°C 6 min*
- *PP + 5% wt Nex R201 190°C 9 min*
- *PP + 5% wt Nex R201 220°C 6 min*
- *PP + 5% wt Nex R201 220°C 9 min*

Dopo la preparazione dei materiali con differenti gradi di degradazione, sono stati prodotti per ciascuno i provini circolari (mediante la pressa a piani paralleli descritta nel *Paragrafo 2.2.3*) e a seguire sono state condotte le caratterizzazioni reologiche e spettroscopiche.

Come anticipato nel *Paragrafo 2.2.1*, durante la lavorazione il mini-estrusore registra l'andamento della coppia (torque) in funzione del tempo, ovvero la forza che le viti applicano al materiale man mano che viene portato a fusione. Si riporta in *Figura 3.2* un grafico esemplificativo della coppia in funzione del tempo per un generico campione di PP (curva fuxia). In generale, si registra un picco del torque nel momento in cui viene caricato il materiale; si tratta del massimo valore di forza applicata da parte delle viti, poiché il materiale è allo stato solido. Successivamente si osserva un andamento di tipo decrescente, poiché man mano che il materiale fonde lo sforzo applicato dalle viti è sempre minore, fino al raggiungimento di un plateau (torque a regime) quando tutto il materiale è plastificato. Infine, si ha un crollo della coppia nel momento in cui viene aperto l'ugello dello strumento e il materiale viene estruso.

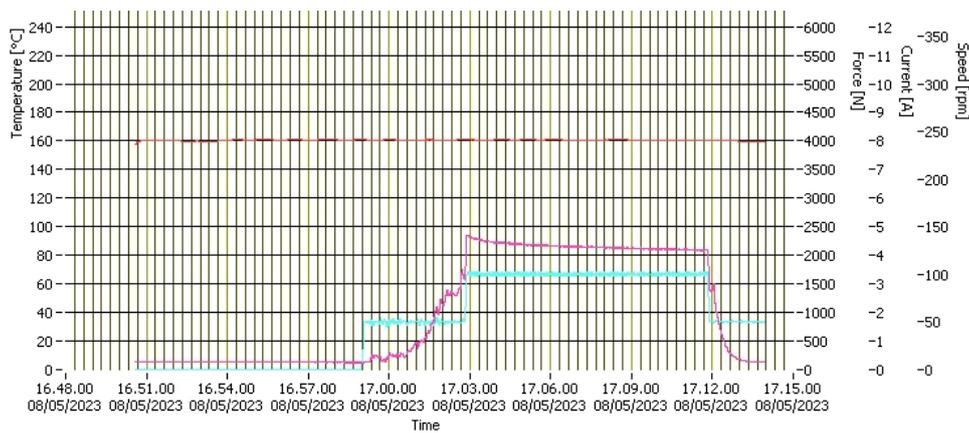


Figura 3.2 – Esempio di grafico registrato durante il processing del materiale al mini-estrusore. In fuxia: torque; in azzurro: velocità di rotazione delle viti; in rosso: temperatura.

Nella Tabella 3.1 sono riportati i valori di plateau del torque registrati per i diversi campioni.

Campione	Torque [N]
PP 190°C 3 min	2720
PP 190°C 6 min	2560
PP 190°C 9 min	2500
PP 220°C 3 min	1780
PP 220°C 6 min	1750
PP 220°C 9 min	1720
PP + 5% Nex 190°C 6 min	2385
PP + 5% Nex 190°C 9 min	2375
PP + 5% Nex 220°C 6 min	1970
PP + 5% Nex 220°C 9 min	1640

Tabella 3.1 - Valori di torque registrati durante le lavorazioni al mini-estrusore

Osservando i dati in tabella, si può notare che i valori della coppia diminuiscono all'aumentare del tempo di processing, per entrambe le temperature adottate. Ciò è coerente con quanto atteso, poiché all'aumentare del tempo di residenza il PP subisce una degradazione sempre maggiore; in presenza di un materiale più degradato le viti applicano una forza inferiore per lavorare il polimero all'interno del compounder.

Inoltre, per i campioni processati a 220°C la coppia risulta inferiore rispetto a quelli processati a 190°C, poiché a 220°C, essendo la temperatura più elevata, il polimero ha una viscosità inferiore.

Facendo riferimento ai materiali additivati, si può notare che la presenza di Nex R201 non ha alcuna influenza sui valori di torque per i campioni lavorati a 190°C rispetto ai valori registrati per i campioni non additivati. Invece, per il campione additivato a 220°C e processato per 6 min si è ottenuto un valore di torque di 1970 N rispetto a 1720 N ottenuto per il campione non additivato. In questo caso, quindi, Nex R201 riesce ad ostacolare la degradazione del polimero, conferendo al materiale una maggiore resistenza alla degradazione termomeccanica. Questo effetto si perde per tempi di lavorazione maggiori (9 min); si deduce quindi che in condizioni di lavorazione più estreme, Nex R201 non riesce ad agire in maniera efficiente.

Estrusore bivite

È stato prodotto un invecchiamento termomeccanico del PP utilizzando anche l'estrusore bivite corotante citato nel *Paragrafo 2.2.2*.

Ciò è stato ottenuto effettuando N cicli di estrusione consecutivi sul materiale di partenza (PP HP500N). Dopo ogni estrusione, nel dosatore dell'estrusore è stato caricato il materiale raccolto dall'estrusione precedente, dopo averlo opportunamente pellettizzato mediante la taglierina. Uno studio analogo è stato svolto da Spicker et al. nel 2019 utilizzando come materiale di partenza scarti di produzione di polipropilene food grade grade rimacinato [25].

Lo scopo di questa lavorazione è quello di studiare in modo approfondito come variano le proprietà del materiale in funzione del numero di cicli di estrusione, simulando gli effetti del riciclo meccanico secondario, relativo ai materiali recuperati a fine vita, utilizzando le diverse estrusioni come una sorta di invecchiamento accelerato.

La lavorazione del PP è stata effettuata in due modalità, che si differenziano per la temperatura del cilindro dell'estrusore (mantenuta costante in tutti i tratti):

- 190°C, per una degradazione moderata
- 220°C, per una degradazione più spinta

Nel primo caso il materiale è stato sottoposto a 9 cicli consecutivi di lavorazione; nel secondo caso, invece, il materiale ha subito 6 cicli successivi di processing. In entrambi i casi la velocità di rotazione delle viti è stata mantenuta costante, di valore pari a 150 rpm.

Al fine di caratterizzare il materiale dal punto di vista chimico-fisico e meccanico sono stati raccolti campioni di materiale relativi ai cicli 1, 4, 6 e 9.

Durante le lavorazioni si è osservato che il filamento estruso, all'aumentare dei cicli di lavorazione, diventa sempre più fluido e di colore tendente al giallo (*Figura 3.3*).

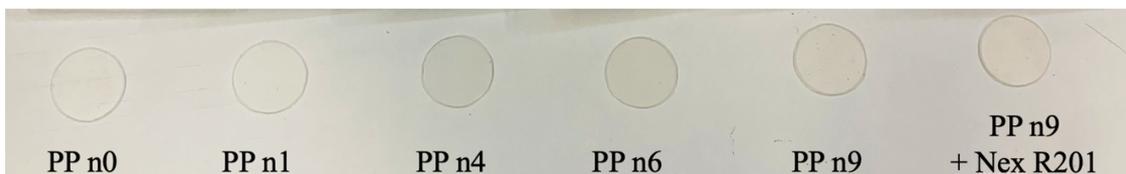


Figura 3.3 – Campioni dei materiali estrusi mediante estrusore bivite

L'estrusore bivate è stato utilizzato inoltre per studiare l'effetto di Nexamite® R201 sulle proprietà del materiale riciclato in due condizioni:

- additivando il materiale in fase di reprocessing (al ciclo 9 oppure al ciclo 6)
- additivando il materiale di partenza in fase di compounding (al ciclo 1).

Lo scopo di queste lavorazioni è quello di confrontare le proprietà del materiale riciclato in presenza e non di additivo; in aggiunta, sono stati comparati i corrispettivi campioni di PP puro e di PP + Nex R201, sottoposti ai medesimi cicli e condizioni di estrusione, per valutare se la presenza dell'additivo ha un impatto sui meccanismi degradativi cui il materiale va incontro durante il riciclo.

In tutti e tre i casi l'additivo Nex R201 è stato aggiunto al 5% wt, come suggerito dal produttore.

Nel caso del materiale processato direttamente dal primo ciclo in presenza di additivo, questo è stato miscelato con i pellet di polimero da sacco (PP n0) prima di caricare il materiale nel dosatore e la miscela è stata estrusa.

Nel caso del polimero additivato all'ultimo ciclo, i pellet di polimero sono stati caricati nel dosatore, mentre Nex R201, anch'esso sotto forma di pellet, è stato aggiunto manualmente direttamente nella tramoggia dell'estrusore ad intervalli regolari (di circa 3,5 s), così da ottenere una portata costante lungo tutta la durata dell'estrusione.

Dunque, le lavorazioni sul PP effettuate mediante l'estrusore bivate corotante sono:

- Estrusione a 190°C di PP HP500N per 8 cicli; il materiale ottenuto (n8) è stato suddiviso in due parti: una parte è stata estrusa tal quale per un ulteriore ciclo (n9), la parte restante è stata additivata con 5% wt di Nexamite® R201 e la miscela è stata estrusa (n9 + 5% wt Nex R201). Sono stati raccolti i seguenti campioni di materiale: *n1*, *n4*, *n6*, *n9*, *n9 + Nex*.
- Estrusione a 190°C della miscela PP + 5% wt Nex R201 per 9 cicli. I campioni analizzati sono: *PP + Nex n1*, *PP + Nex n4*, *PP + Nex n6*, *PP + Nex n9*.
- Estrusione a 220°C di PP HP500N per 5 cicli; il materiale ottenuto (n5) è stato suddiviso in due parti: una parte è stata estrusa tal quale per un ulteriore ciclo (n6), la parte restante è stata additivata con 5% wt di Nexamite® R201 e la miscela è stata estrusa (n6 + 5% wt Nex R201). I campioni raccolti sono: *n1 - 220°C*, *n4 - 220°C*, *n6 - 220°C*, *n6 + Nex - 220°C*.

Per tutti i materiali prodotti sono stati preparati i provini circolari utilizzando la pressa a piani paralleli citata nel *Paragrafo 2.2.3* e i provini ad osso di cane mediante la pressa a iniezione descritta nel *Paragrafo 2.2.4*; sono seguite, poi, le analisi reologiche, spettroscopiche, termiche e meccaniche.

Il campione di *PP n1 – 220°C* è stato inoltre ri-lavorato al mini-estrusore per 3 min sia tal quale che miscelato con il 5% wt di Nex R201, ottenendo i campioni *PP riciclo* e *PP riciclo + Nex*. L'obiettivo di questa lavorazione è stato quello di simulare il processo di riciclo delle poliolefine post-consumo e valutare se vi sono differenze tra il materiale riciclato puro ed il materiale riciclato in presenza di additivo. Pertanto, anche questi due campioni sono stati sottoposti alle analisi reologiche per indagare l'andamento della viscosità nei due casi a confronto. In aggiunta, analogamente a quanto fatto per gli altri campioni prodotti al mini-estrusore, sono stati ricavati dalle curve ottenute durante la lavorazione i valori di torque a regime per entrambi i campioni. I valori rilevati sono 2125 N per *PP riciclo* e 2000 N per *PP riciclo + Nex*; si è osservata quindi una diminuzione del 5% del torque a regime in presenza di additivo, dalla quale non si evince alcun effetto significativo apportato dall'aggiunta di Nex R201. Questo risultato è stato confermato dalle analisi reologiche.

3.1.2 Analisi

I principali effetti delle lavorazioni successive sulle proprietà del polipropilene solitamente sono: diminuzione della viscosità, legata alla diminuzione del peso molecolare; in termini di proprietà meccaniche, invece, si ha aumento del modulo elastico, diminuzione dell'allungamento a rottura e della resistenza a trazione, imputabili all'accorciamento delle catene macromolecolari [25].

Pertanto, sui materiali sottoposti a lavorazioni termomeccaniche in estrusore sono state effettuate analisi reologiche e test meccanici, per verificare se gli effetti previsti hanno riscontro.

Le medesime analisi sono state condotte anche sui materiali trattati con Nexamite® R201, per valutare se grazie alla presenza dell'additivo il materiale riciclato presenta un grado inferiore di degradazione rispetto a quello non additivato.

Sono state inoltre effettuate analisi composizionali (spettroscopia) e termiche (DSC).

3.1.2.1 Melt Flow Index

In prima analisi, per valutare se vi sono variazioni di peso molecolare nel PP sottoposto a invecchiamento crescente, si è effettuata la prova al plastometro descritto nel *Paragrafo 2.2.5.3*, al fine di determinare il Melt Flow Index (MFI) di ciascun campione.

Nella *Tabella 3.2* si riportano i dati raccolti per il PP sottoposto a degradazione termomeccanica all'interno dell'estrusore bivate.

Per quanto riguarda i pesi dei campioni raccolti dal materiale *n1*, non si notano particolari anomalie; i pesi si discostano poco dal peso medio, pari a 0,095 g. Per *n1* è stato calcolato un valore di MFI di 11,4 g/10 min, leggermente inferiore rispetto al valore riportato nella scheda tecnica del PP HP500N (12 g/10 min), ma comunque confrontabile.

Osservando i dati raccolti per i materiali *n4* e *n6*, invece, si nota che il peso dei campioni varia in un range più ampio con l'avanzare della prova, con un valore di deviazione standard di circa un ordine di grandezza superiore rispetto a quello misurato per *n1*.

Si ipotizza, quindi, che i due materiali, precedentemente sottoposti a lavorazione in estrusore, vadano incontro ad un'ulteriore degradazione all'interno della camera del plastometro. Ciò spiegherebbe l'aumento di peso dei campioni raccolti man mano che la prova procede. Tuttavia, un'oscillazione del peso in range così ampi è troppo significativa, per cui i dati raccolti mediante l'analisi del MFI sono poco attendibili.

Questo comportamento è stato riscontrato anche per i rimanenti campioni di PP sottoposti ad invecchiamento (*n9*, *n9 + Nex*) e per i campioni di PP miscelato con Nex R201 (*PP + Nex n4*, *PP + Nex n6*, ecc.). Per questo motivo, si sono interrotte le analisi del Melt Flow Index, ritenuto poco affidabile per i campioni esaminati, e si è proseguito lo studio della viscosità dei materiali prodotti attraverso le analisi al reometro rotazionale in modalità frequency sweep.

Inoltre, per verificare l'ipotesi fatta circa la degradazione del materiale durante la prova al plastometro, si è condotta un'ulteriore analisi al reometro in modalità time sweep, per valutare l'andamento della viscosità in funzione del tempo.

Numero di cicli	n1	n4	n6
Numero campione	Peso campione [g]		
1	0,0975	0,0718	0,0682
2	0,0907	0,0742	0,0704
3	0,0919	0,0755	0,0787
4	0,0922	0,0798	0,0813
5	0,0946	0,0803	0,0835
6	0,0962	0,0885	0,0859
7	0,0988	0,0861	0,0887
8	0,0966	0,0961	0,0917
9	0,1007	0,0984	0,0945
10	0,0904	0,1008	0,1018
11	0,0978	0,1031	0,1008
	Peso medio [g]		
	0,0952 ± 0,0035	0,0868 ± 0,0114	0,0859 ± 0,0111

Tabella 3.2 - Risultati analisi MFI per i campioni di PP lavorato in estrusore per 9 cicli (190°C)

3.1.2.2 Reologia

Mediante il reometro rotazionale descritto nel *Paragrafo 2.2.5.2*, sono state studiate innanzitutto le proprietà reologiche dei campioni di PP con diverso grado di degradazione.

Il polipropilene e le poliolefine più in generale allo stato fuso presentano un comportamento reologico di tipo pseudoplastico (*Figura 3.4*). Infatti, a basse velocità di deformazione esso mostra comportamento Newtoniano, ovvero si può identificare un plateau della viscosità ($\eta = \eta_0$, dove η_0 è la viscosità a zero shear); successivamente, all'aumentare del gradiente di deformazione la viscosità tende a diminuire in modo inizialmente graduale (regione di transizione) e poi più repentino (regione di shear-thinning).

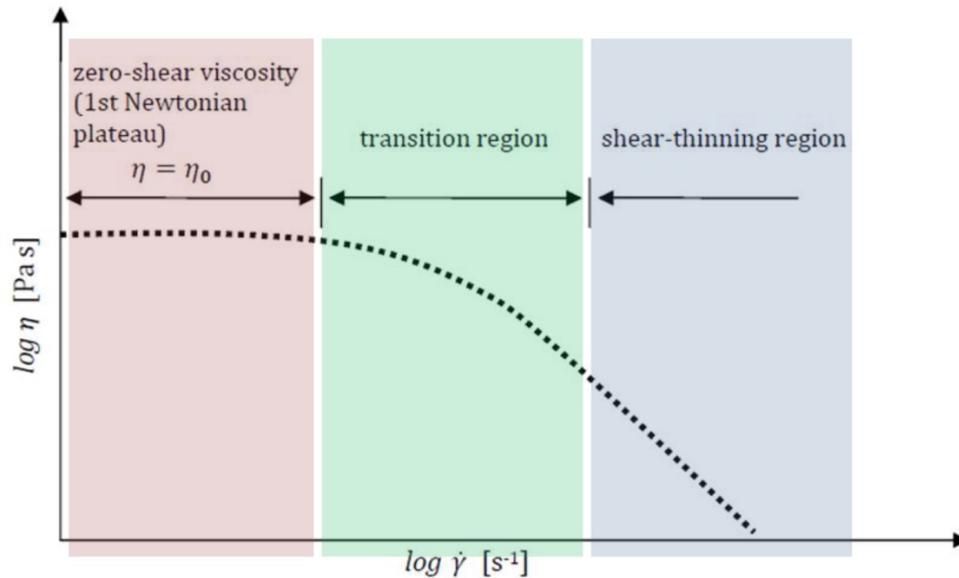


Figura 3.4 – Comportamento reologico caratteristico di un materiale pseudoplastico [10]

Inoltre, dalla teoria sappiamo che il polipropilene, all'aumentare del numero dei cicli di riciclo subisce una diminuzione del peso molecolare a causa della degradazione che procede attraverso il meccanismo della scissione di catena [10]. L'accorciamento delle catene e la riduzione del numero di entanglements comporta una lenta diminuzione della viscosità del materiale, che inevitabilmente influirà sulla sua processabilità. Ciò è confermato anche dallo studio di Spicker et al. [25].

Lo scopo delle analisi reologiche svolte, quindi, è quello di verificare se vi è un riscontro con quanto riportato in teoria. Inoltre, si è studiato l'apporto dato dall'aggiunta dell'additivo: trattandosi di un additivo che agisce prevalentemente allungando le catene e favorendo la formazione di ramificazioni, ci si aspetta che la sua presenza ostacoli la perdita di peso molecolare e quindi di viscosità.

Come indicato nel *Capitolo 2*, le analisi al reometro sono state condotte in *frequency sweep*.

La procedura prevede il caricamento del provino circolare all'interno dello strumento, preventivamente riscaldato alla temperatura desiderata. Per i campioni di PP è stata impostata una temperatura di 190°C.

Le curve sperimentali ottenute, poi, sono state fittate mediante i modelli di Cross e di Carreau. Si tratta di due modelli matematici che correlano la viscosità (η) con la frequenza (ω) rispettivamente attraverso le equazioni:

Equazione di Cross
$$\eta(\omega) = \frac{\eta_0}{1 + (\lambda\omega)^{1-n}} \quad (2)$$

Equazione di Carreau
$$\eta(\omega) = \eta_0 [1 + (\lambda\omega^2)]^{\frac{n-1}{2}} \quad (3)$$

Dove η_0 è la viscosità a zero-shear, n è il coefficiente della legge di potenza e λ è il tempo di rilassamento.

In questo modo si è ricavata la viscosità a zero-shear per ciascun campione esaminato, al fine di studiare l'andamento di η_0 in funzione del numero di cicli e della lavorazione cui è stato sottoposto il materiale. Per tutti i campioni è stato calcolato il valore di η_0 applicando entrambi i modelli. Nella maggior parte dei casi non si sono notate differenze sostanziali nel valore di η_0 ricavato applicando l'uno o l'altro modello. In alcuni casi, però, si è notato un fitting migliore delle curve sperimentali con il modello di Carreau. Pertanto, nei grafici che seguiranno sono riportati i valori di η_0 ricavati con l'equazione di Carreau.

Di seguito si riportano i risultati ottenuti dalle diverse prove.

Mini-estrusore

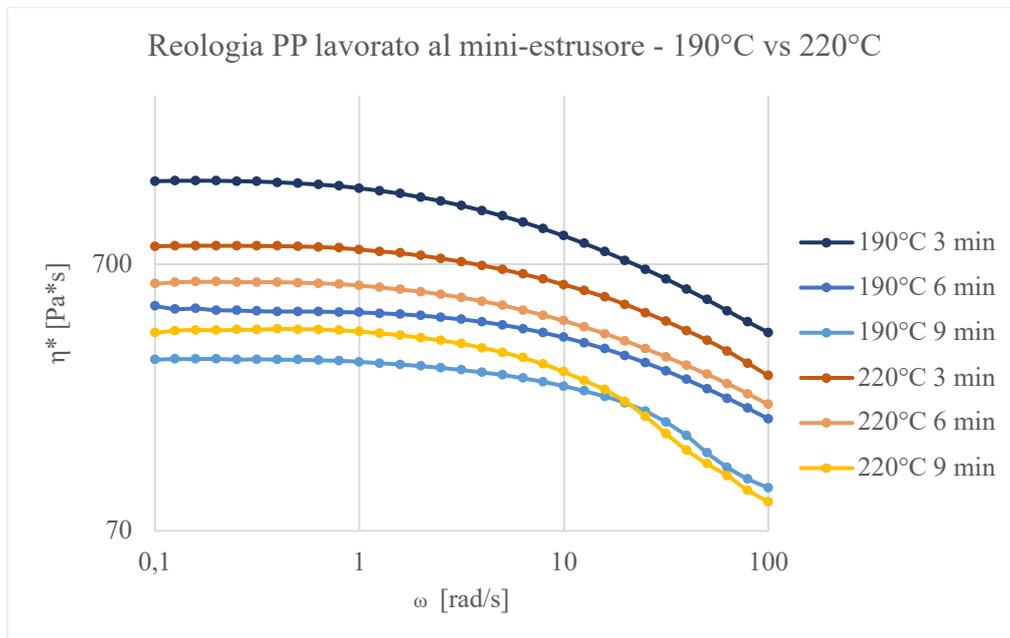


Figura 3.5 – Viscosità complessa vs frequenza per i campioni di PP lavorati al mini-estrusore

In Figura 3.5 sono riportate le curve reologiche dei campioni di PP puro lavorati al mini-estrusore.

Dal confronto delle curve si può notare che il materiale che ha subito il minor stress dal punto di vista termico e meccanico (*PP 190°C 3 min*) presenta la viscosità maggiore tra tutti. Inoltre, confrontando tra loro i campioni lavorati alla stessa temperatura, si può osservare che la viscosità diminuisce all'aumentare del tempo di residenza all'interno del compounder. Ciò è coerente con quanto atteso, secondo l'ipotesi iniziale per cui più il materiale è sottoposto a sforzi e temperatura elevati, più esso sarà degradato. Nel caso del polipropilene, la cui degradazione termomeccanica procede per scissione di catena, si può dire che all'aumentare del tempo di processing si ha grado di degradazione crescente, con conseguente diminuzione del peso molecolare e quindi diminuzione della viscosità.

Per quanto riguarda la forma delle curve non si notano sostanziali differenze all'aumentare del tempo di residenza all'interno del compounder. Dal grafico in *Figura 3.5* si può osservare un plateau newtoniano per bassi valori di frequenza; ad alti valori si ha comportamento di shear-thinning (poco accentuato).

Confrontando, invece, i campioni con lo stesso tempo di processing ma differente temperatura di lavorazione, si può notare che:

- Per i materiali lavorati per 3 min si ha una minore viscosità per il campione processato a 220°C (*curva marrone*) rispetto a quello processato a 190°C (*curva blu scuro*). Questo risultato può farci supporre che, aumentando la temperatura di processing, il materiale va incontro a fenomeni degradativi più severi.
- Per i materiali lavorati per 6 e 9 min non si può dire lo stesso, anzi, si verifica la situazione contraria: le curve dei materiali processati a 220°C si trovano a valori di viscosità maggiori rispetto alle curve dei materiali lavorati 190°C. Si ipotizza che il materiale lavorato a 220°C subisca in prima battuta una degradazione più importante rispetto a 190°C; tuttavia, raggiunto questo livello di degradazione, si ha una minor variazione della viscosità in relazione al tempo di processing. Invece, il materiale lavorato a 190°C va incontro ad una degradazione più graduale, pertanto la permanenza in condizioni di sforzo termico e meccanico per tempi maggiori ha un impatto più significativo.

Ci si concentrerà ora sull'analisi della viscosità dei campioni prodotti, suddividendoli in base alla temperatura di lavorazione. Verranno quindi valutate le caratteristiche reologiche dei campioni additivati a confronto con i corrispettivi campioni privi di additivo (sottoposti alla medesima lavorazione).

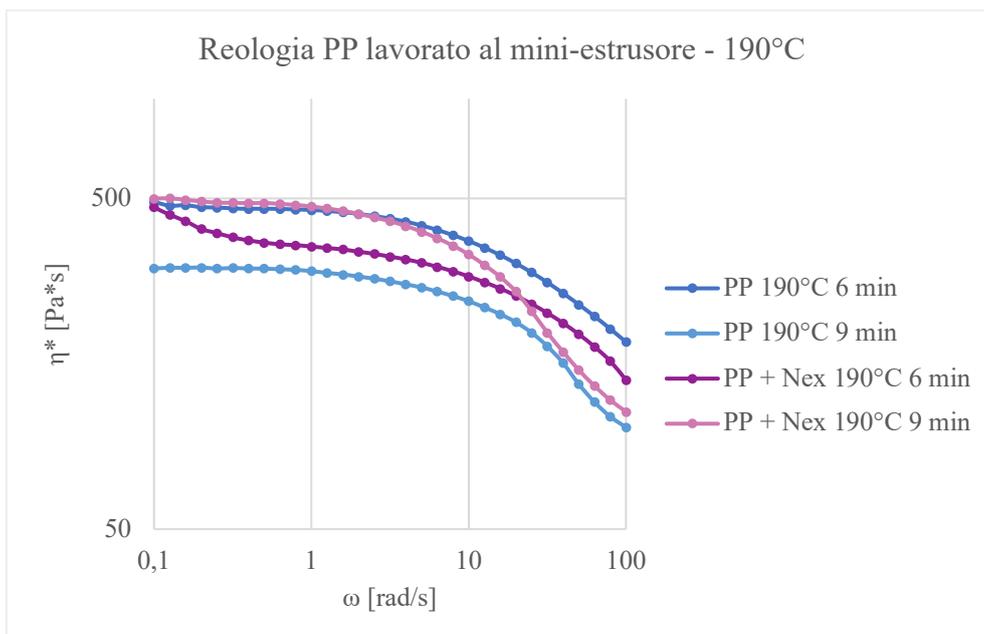


Figura 3.6 – Confronto viscosità complessa vs frequenza per i campioni PP e PP + Nex lavorati al mini-estrusore (190°C)

Per i campioni processati a 190°C (Figura 3.6) si può dire che:

- Osservando le curve **blu** ed **azzurra** per i campioni privi di additivo (*PP 190°C 6 min* e *PP 190°C 9 min*) si osserva un andamento della viscosità simile per i due materiali, shiftato a valori di viscosità inferiori per il *PP 190°C 9 min*.
- Confrontando, invece, la forma della **curva viola**, relativa al campione *PP + Nex 190°C 6 min* con la **curva blu**, relativa al campione non additivato, si nota un comportamento di yield stress a basse frequenze. Questo innalzamento della viscosità può essere dovuto alla possibile formazione di ramificazioni e reticolazioni per effetto di Nex R201.
- Questo effetto di yield stress non si presenta per il *PP + Nex 190°C 9 min* (**curva rosa**), probabilmente poiché per tempi maggiori l'azione di ramificazione/reticolazione dell'additivo viene sostituita da un'azione di estensione di catena (chain extender). Infatti, dal confronto della **curva azzurra** (*PP 190°C 9 min*) con la **curva rosa** si nota un netto aumento della viscosità del materiale a bassi shear rate per il campione additivato, attribuibile all'effetto dell'additivo. Ad alti shear rate, invece, la viscosità del campione additivato raggiunge valori prossimi a quelli del campione non additivato. Inoltre, il campione con Nex R201 mostra un minor plateau Newtoniano.

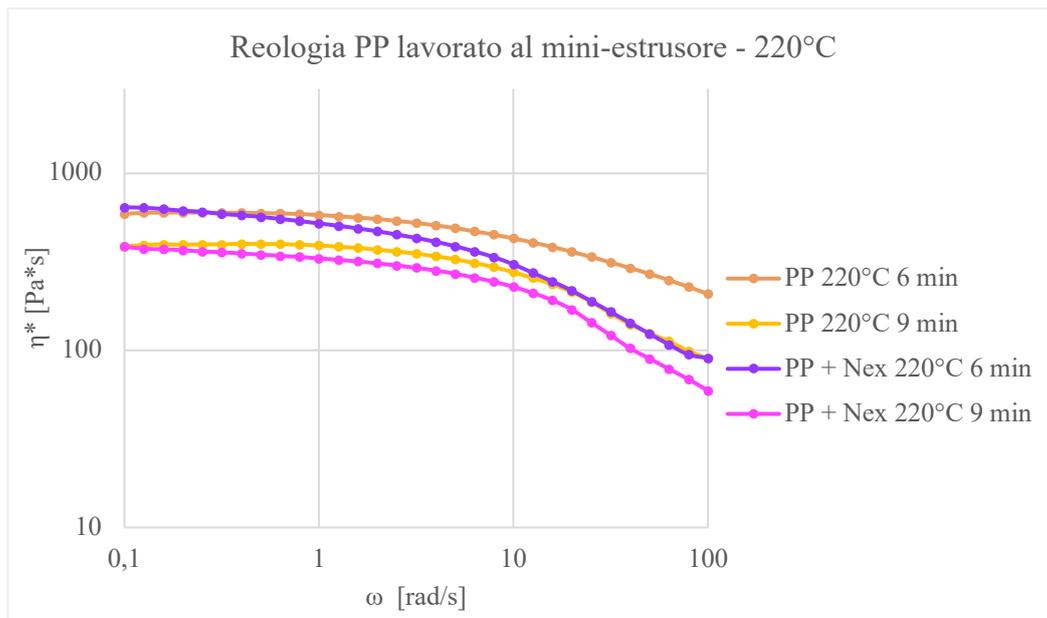


Figura 3.7 - Confronto viscosità complessa vs frequenza per i campioni PP e PP + Nex lavorati al mini-estrusore (220°C)

Per i campioni processati a 220°C (Figura 3.7) non si notano spiccati miglioramenti in termini di viscosità legati alla presenza di Nex R201. Probabilmente, a causa dell'elevata temperatura, la matrice di PP risulta eccessivamente degradata da un punto di vista strutturale, non consentendo all'additivo di agire in modo ottimale.

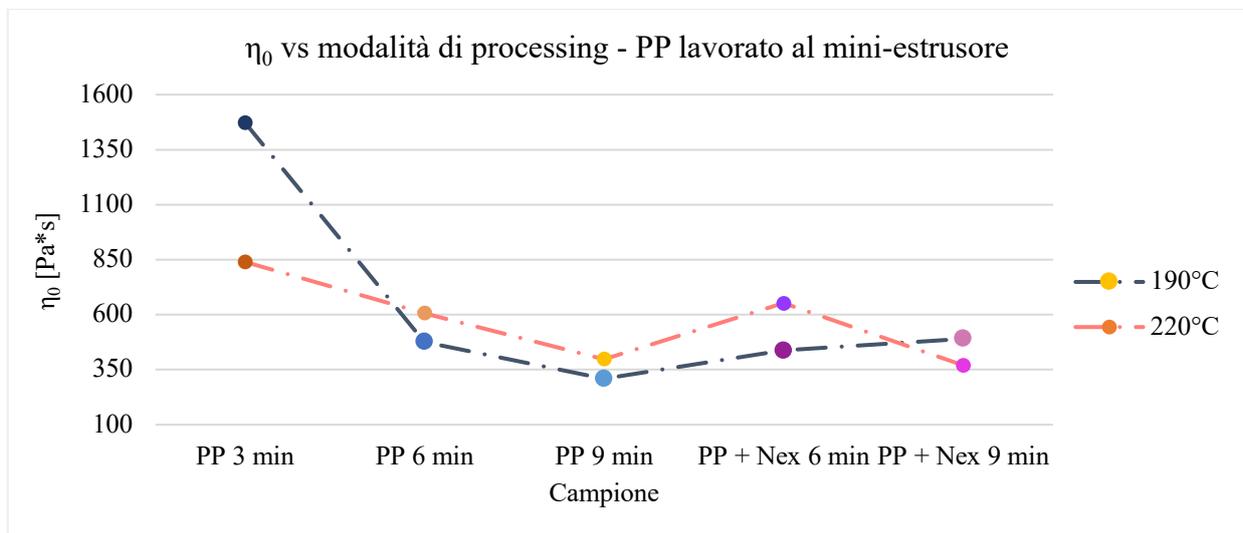


Figura 3.8 – Confronto viscosità a zero-shear in funzione di temperatura e tempo di residenza per i campioni lavorati al mini-estrusore

Sono stati inoltre studiati i valori di viscosità a zero-shear in funzione della modalità di processing subita dai materiali. Come si può osservare nel grafico riportato in Figura 3.8, η_0 ha

un andamento differente per i campioni lavorati a 190°C e quelli lavorati a 220°C. Infatti, per i materiali processati a 190°C si osserva un crollo notevole di η_0 all'aumentare del tempo di processing (si passa da un valore di 1470 Pa*s per il campione lavorato per 3 min ad un valore di 310 Pa*s per il campione lavorato per 9 min). Anche per i materiali processati a 220°C si osserva una diminuzione di η_0 all'aumentare del tempo di lavorazione, ma in questo caso è meno repentina rispetto alla precedente, partendo da un valore di 840 Pa*s per il materiale meno degradato (3 min) per arrivare ad un valore di circa 400 Pa*s per il materiale lavorato per 9 min.

Valutando η_0 per i materiali additivati si osserva per entrambe le curve un leggero aumento della viscosità a zero-shear per le lavorazioni della durata di 6 min rispetto al corrispettivo campione privo di additivo. Questo comportamento è stato osservato anche per la miscela *PP + Nex 190°C 9 min*; non si può dire lo stesso il campione *PP + Nex 220°C 9 min*, per il quale si è registrato un valore di η_0 di circa 370 Pa*s, più basso di quello ottenuto per il *PP 220°C 9 min*, privo di additivo.

Infine, si riportano in *Figura 3.9* le curve reologiche relative ai campioni *PP riciclo* e *PP riciclo + Nex*, sottoposti a due cicli di lavorazione, il primo in estrusore bivate e il secondo al mini-estrusore.

Come anticipato nel *Paragrafo 3.1.1*, non si riscontrano notevoli differenze dal punto di vista reologico per il campione additivato rispetto al campione riciclato tal quale. Le due curve si discostano leggermente ad alte frequenze, dove il campione additivato mostra uno shear-thinning più accentuato, ma complessivamente l'andamento della viscosità è confrontabile nei due campioni.

Probabilmente il materiale presenta un grado di degradazione non sufficiente a rendere evidente l'azione di Nexamite® R201.

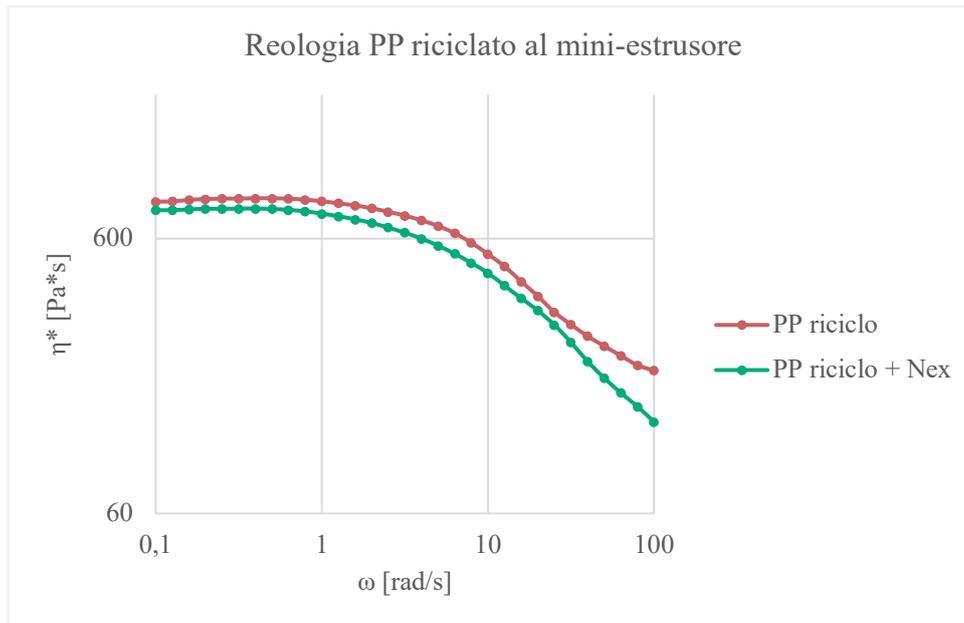


Figura 3.9 - Confronto viscosità complessa vs frequenza per i campioni PP riciclo e PP riciclo + Nex

Estrusore bivate

Per i campioni lavorati all'estrusore bivate corotante si è studiato l'andamento della viscosità

- In funzione del numero di cicli di estrusione che il materiale ha subito
- In presenza o meno di additivo Nex R201
- In funzione della temperatura di estrusione

PP con aggiunta di Nexamite® R201 al ciclo 9

Nella *Figura 3.10* sono riportate le curve reologiche relative ai campioni di PP lavorati a 190°C per 9 cicli.

Dal confronto delle curve in *Figura 3.10*, si nota che:

- I campioni presentano circa lo stesso andamento della viscosità in funzione del gradiente di deformazione, caratteristico del polipropilene.
- La viscosità diminuisce all'aumentare del numero di cicli di lavorazione subiti dal materiale. Questo accade perché all'aumentare del numero di cicli il materiale va incontro sempre più a degradazione di tipo strutturale. Come già anticipato, per il PP questa avviene per scissione di catena, comportando una diminuzione del peso molecolare e di conseguenza della viscosità del materiale.

- Il campione **n9 + Nex R201** presenta una viscosità maggiore rispetto al campione di PP puro n9. Il materiale additivato (**n9 + Nex R201**) ha subito comunque una perdita di viscosità rispetto al materiale vergine **n0** (non processato), ma di entità inferiore rispetto al campione di PP puro **n9**. Pertanto, almeno in parte, l'additivo ha avuto un impatto positivo sul materiale degradato in termini di viscosità e peso molecolare.

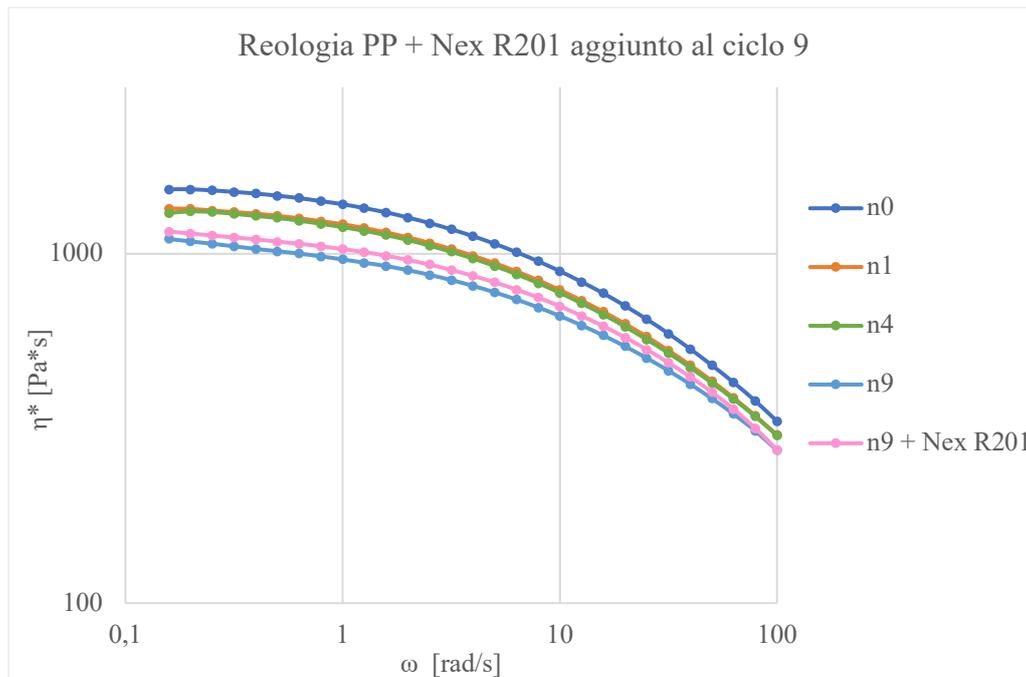


Figura 3.10 – Viscosità complessa vs frequenza in funzione del numero di cicli per i campioni di PP lavorati in estrusore bivite (190°C)

Anche per i campioni processati all'estrusore bivite le curve reologiche sono state fittate secondo i modelli matematici di Cross e di Carreau. Nel grafico in *Figura 3.11* sono riportati i valori di viscosità a zero-shear (η_0) per i campioni di PP sottoposti a invecchiamento per 9 cicli e per il campione n9 + Nex. Dal suddetto grafico si nota che η_0 diminuisce all'aumentare del numero di cicli di riciclo. Ciò è in linea con quanto si evince dalla teoria, ovvero che all'aumentare del numero di cicli di estrusione il materiale, sottoposto a degradazione crescente, va incontro ad accorciamento delle catene e diminuzione del numero di entanglements, con conseguente perdita di viscosità.

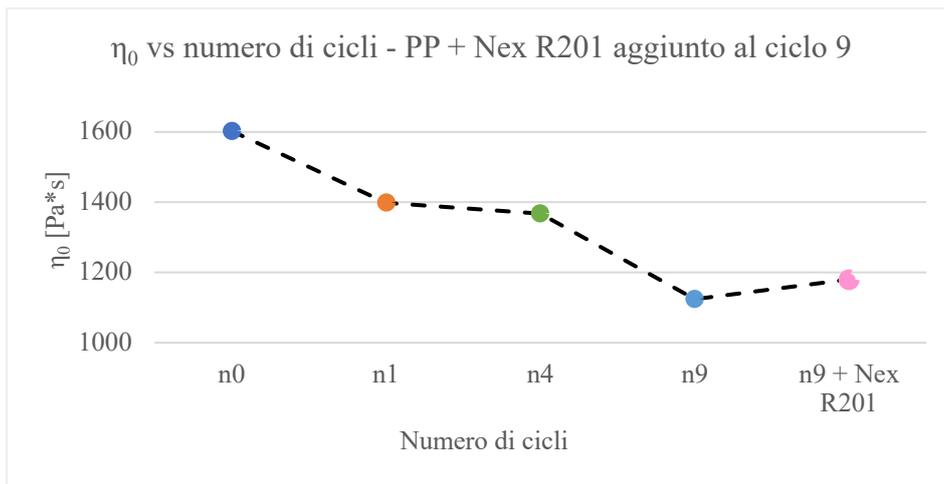


Figura 3.11 – Viscosità a zero-shear in funzione del numero di cicli per i campioni di PP lavorati in estrusore bivate (190°C)

Come anticipato nel *Paragrafo 3.1.2.1*, per i campioni di PP sottoposti a estrusione a 190°C per 9 cicli, è stata condotta anche l'analisi in *time sweep*, al fine di valutare se la viscosità dei campioni subisce variazioni nel tempo. L'analisi è stata condotta ad una temperatura di 200°C e a frequenza costante, pari a 1 rad/s.

Nel grafico in *Figura 3.12* sono riportate le curve relative alla viscosità dei diversi campioni in funzione del tempo. Osservando le curve, si nota che:

- Per tutti e quattro i campioni la viscosità tende a diminuire nel tempo.
- Il valore della viscosità al tempo zero è decrescente all'aumentare del numero di cicli di estrusione. Ciò è in linea con quanto verificato con le precedenti analisi reologiche in *frequency sweep*, secondo le quali si è visto che la viscosità del materiale diminuisce all'aumentare del numero di estrusioni e quindi del grado di degradazione del materiale.
- Per il campione **n9 + Nex**, la curva è posta a valori di viscosità superiori rispetto al corrispettivo campione privo di additivo (**n9**) e con una pendenza inferiore. Ciò conferma il risultato ottenuto dalle curve reologiche in *Figura 3.10*, secondo cui la presenza di Nex R201 comporta un aumento della viscosità.

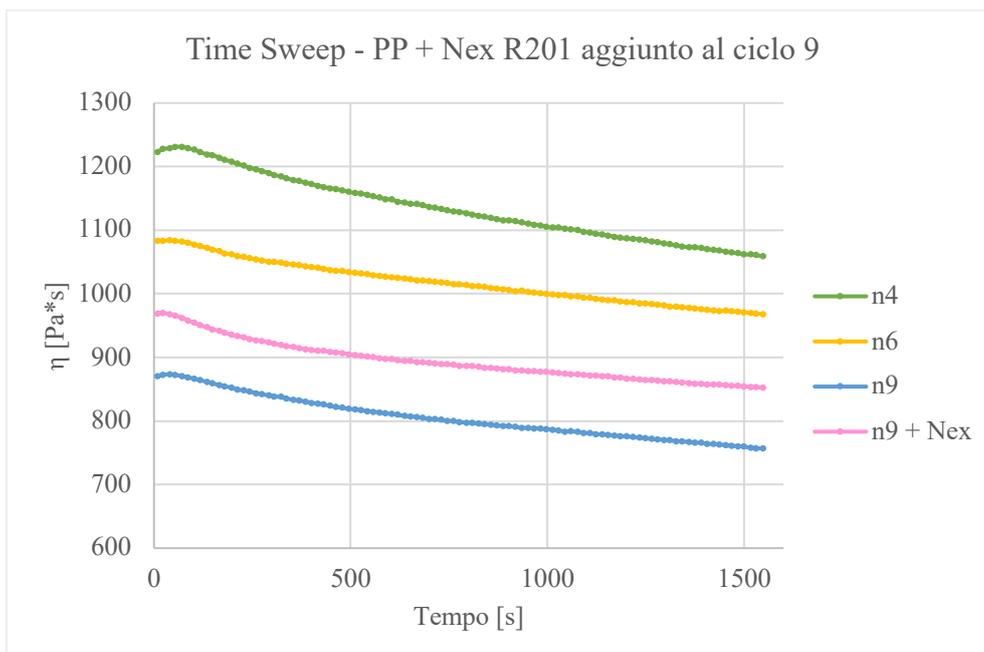


Figura 3.12 - Viscosità vs tempo in funzione del numero di cicli per i campioni di PP lavorati in estrusore bivite

Dalle analisi reologiche condotte su questo set di campioni (PP con aggiunta di Nexamite® R201 al ciclo 9) si può concludere che:

- All'aumentare del numero di cicli di riciclo, come previsto, si è osservato un aumento di degradazione strutturale del polimero. Ciò è stato stimato in termini di diminuzione della viscosità e indirettamente del peso molecolare, strettamente correlati all'accorciamento delle catene macromolecolari e alla diminuzione del numero di entanglements e delle ramificazioni.
- Con l'aggiunta di additivo Nex R201 al nono ciclo si è riscontrato un lieve recupero del grado di degradazione del materiale, rilevato in termini di aumento della viscosità. Dunque, dall'interazione del polimero con l'additivo molto probabilmente sono avvenuti ricollegamento delle catene macromolecolari (scisse a causa dei fenomeni degradativi) oppure formazione di ramificazioni e ciò spiegherebbe l'aumento di viscosità rilevato.

PP con aggiunta di Nexamite® R201 al ciclo 1

Nel grafico in *Figura 3.13* sono riportate le curve ottenute per i campioni additivati fin dal primo ciclo e successivamente sottoposti a estrusioni successive. Come si può osservare dal grafico, i campioni processati con Nex R201 presentano valori di viscosità addirittura superiori rispetto al PP vergine ($n0$) a bassi shear rate. Questo comportamento resta costante (quindi

anche ad elevati shear rate) per il campione sottoposto ad un ciclo di estrusione ($n1$), mentre non si può dire lo stesso per i campioni sottoposti a più cicli.

Pertanto, sembrerebbe che il Nex R201 aggiunto in fase di compounding ostacoli la degradazione del materiale e promuova la formazione di ramificazioni e probabilmente anche di reticolazione tra le catene macromolecolari, ottenendo l'effetto complessivo di aumento della viscosità.

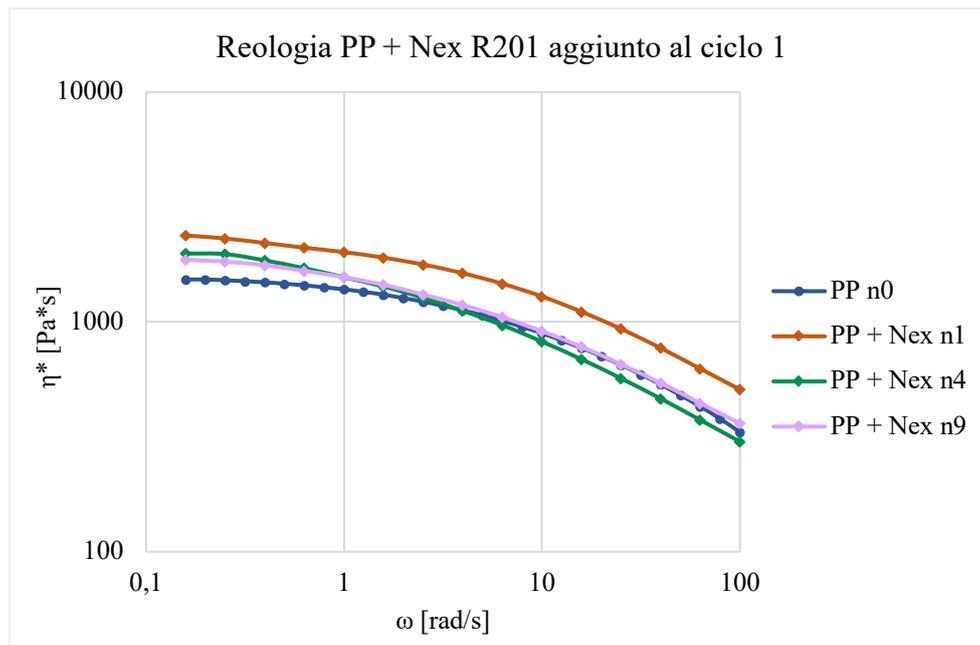


Figura 3.13 - Viscosità complessa vs frequenza in funzione del numero di cicli per i campioni di PP +Nex lavorati in estrusore bivate (190°C)

Osservando il grafico in *Figura 3.14* si riesce ad individuare ancora meglio l'andamento della viscosità a zero-shear per i campioni additivati, grazie al fitting con i metodi matematici descritti in precedenza. Si passa, infatti, da un valore di circa $1600 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ per il PP vergine ($n0$) ad un valore di 2510 per la miscela **PP + Nex n1**. All'aumentare del numero di cicli, poi, si può notare un trend di η_0 qualitativamente analogo a quello ottenuto per il PP puro (*Figura 3.11*), cioè decrescente.

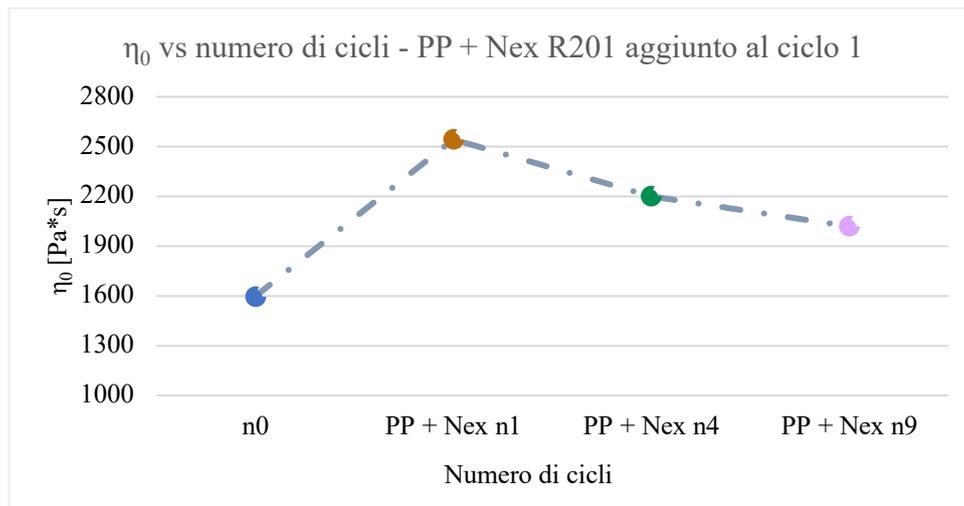


Figura 3.14 - Viscosità a zero-shear in funzione del numero di cicli per i campioni di PP + Nex lavorati in estrusore bivate (190°C)

Per valutare l'efficacia dell'additivo in funzione della modalità di aggiunta, ovvero se aggiunto in fase di reprocessing (al ciclo 9) oppure in fase di compounding (al ciclo 1), sono state confrontate le curve reologiche dei materiali processati nei due casi. In Figura 3.15 sono riportate le curve a confronto.

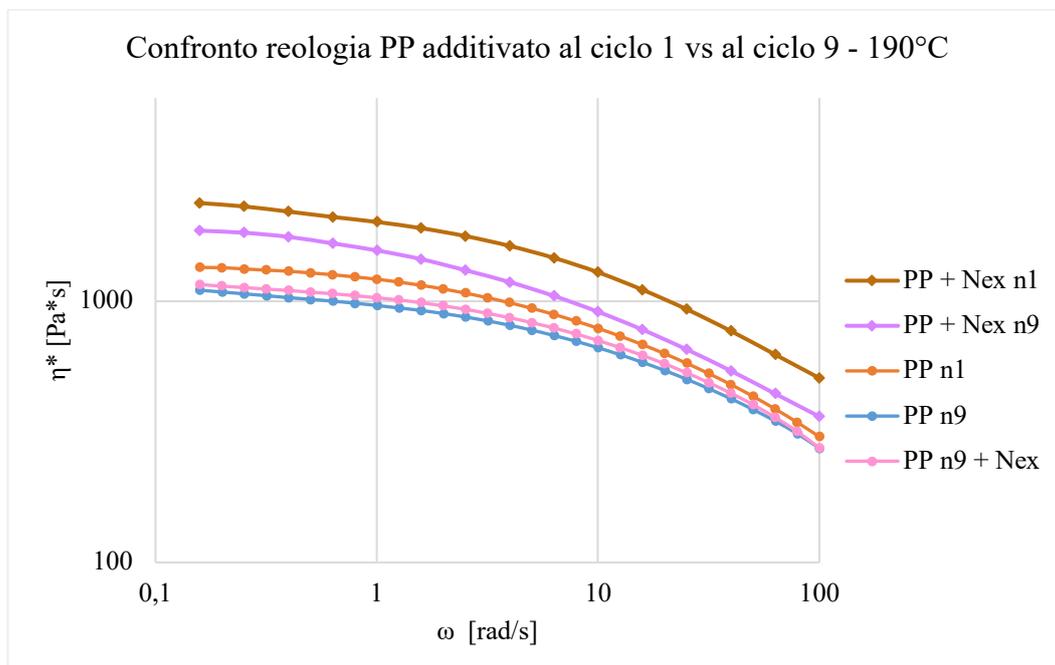


Figura 3.15 - Confronto viscosità complessa vs frequenza per i campioni PP e PP + Nex lavorati in estrusore bivate (190°C)

Come si può osservare dal grafico in Figura 3.15, a basse frequenze i campioni additivati mostrano valori di viscosità decisamente superiori rispetto ai campioni privi di additivo. Ciò

risulta particolarmente evidente ponendo a confronto la **curva lilla** (*PP + Nex n9*) e la **curva azzurra** (*PP n9*). Inoltre, il campione *PP + Nex n9* presenta valori di viscosità superiori anche rispetto alla **curva arancione**, relativa al campione di PP tal quale sottoposto ad un solo giro di estrusione (*PP n1*).

Si trova riscontro di questo effetto anche osservando il grafico della viscosità a zero-shear rispetto al numero di cicli (*Figura 3.16*) Facendo riferimento a quest'ultimo, si può notare che il valore di η_0 per il materiale additivato è quasi il doppio rispetto a η_0 per il materiale tal quale. Ad esempio, *PP + Nex n1* ha un valore di η_0 di 2542 Pa*s, contro 1380 Pa*s del campione *PP n1* puro. Dal confronto dei campioni con e senza additivo relativi ai cicli successivi si ottengono risultati analoghi.

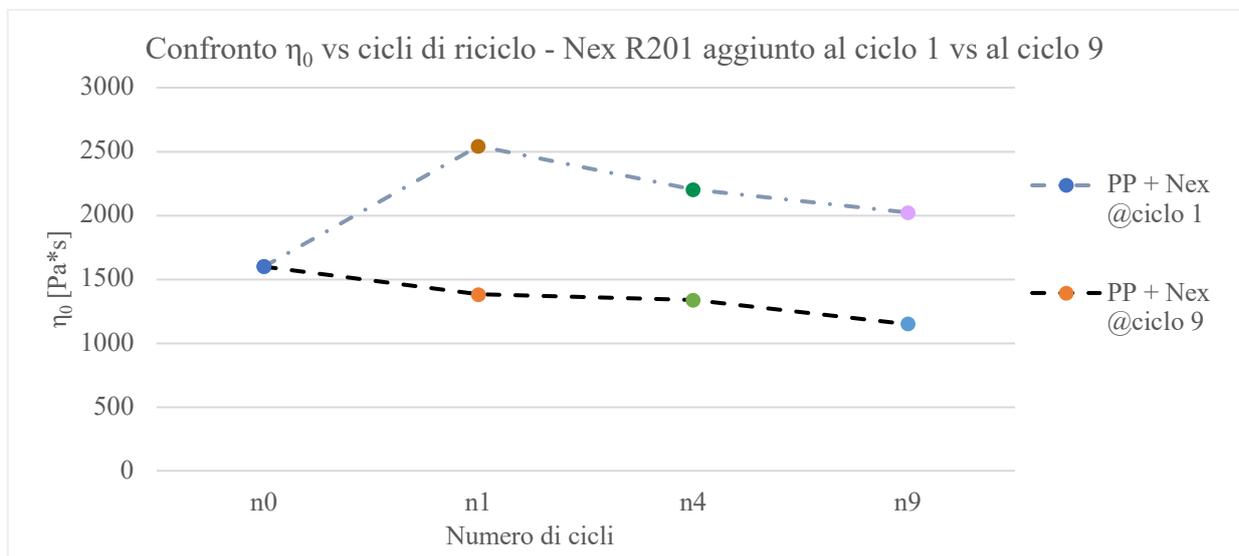


Figura 3.16 - Confronto viscosità a zero-shear in funzione del numero di cicli per i campioni di PP additivati al ciclo 1 vs al ciclo 9 (190°C)

PP con aggiunta di Nexamite® R201 al ciclo 6

Analogamente a quanto fatto per i campioni sottoposti a lavorazioni in condizioni di degradazione moderate (a 190°C), anche per i campioni sottoposti a condizioni più severe (a 220°C) sono state confrontate le curve reologiche al variare del numero di cicli di estrusione (*Figura 3.17*).

Anche in questo caso per basse frequenze si è osservata una diminuzione della viscosità all'aumentare del numero di cicli. Questo andamento è presente anche ad alte frequenze ma in modo molto meno accentuato. Ciò conferma i risultati ottenuti precedentemente, per i quali

all'aumentare del grado di degradazione del materiale, a causa della scissione delle catene e della diminuzione del numero di entanglements, si assiste ad una perdita di viscosità.

Allo stesso modo, per il campione additivato $n6 + 5\%$ Nex – 220°C (curva fuxia) si nota un miglioramento in termini di viscosità imputabile all'aggiunta di Nex R201; questo risultato conferma quindi che il reprocessing in presenza di additivo può portare un miglioramento delle proprietà reologiche del materiale riciclato.

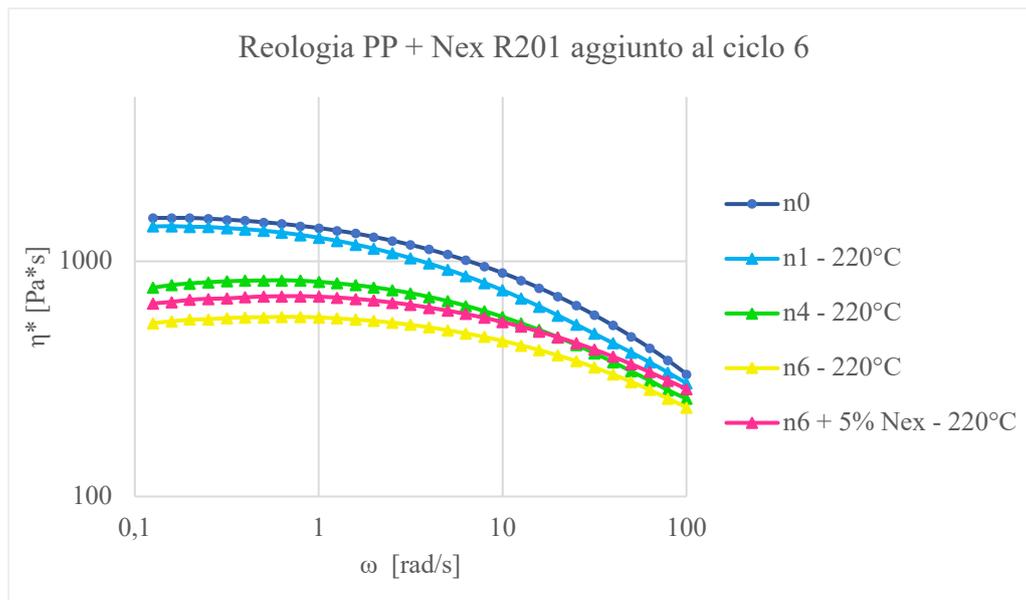


Figura 3.17 - Viscosità complessa vs frequenza in funzione del numero di cicli per i campioni di PP lavorati in estrusore bivite (220°C)

Come fatto anche per i materiali prodotti al mini-estrusore, sono stati posti a confronto i campioni di PP processati all'estrusore bivite a 190°C e 220°C.

Osservando il grafico in *Figura 3.18* si può dedurre che:

- Per i materiali sottoposti ad un solo ciclo di estrusione non si evidenzia un particolare effetto della temperatura di lavorazione. Infatti, la **curva azzurra** ($n1$ 220°C) e la **curva arancione** ($n1$ 190°C) sono pressoché sovrapponibili.
- Andando verso numeri di cicli maggiori, l'impatto della temperatura di lavorazione si fa più evidente, in particolar modo a basse frequenze; lo si può notare osservando le curve **giallo chiaro** ($n6$ 220°C) e **giallo scuro** ($n6$ 190°C).

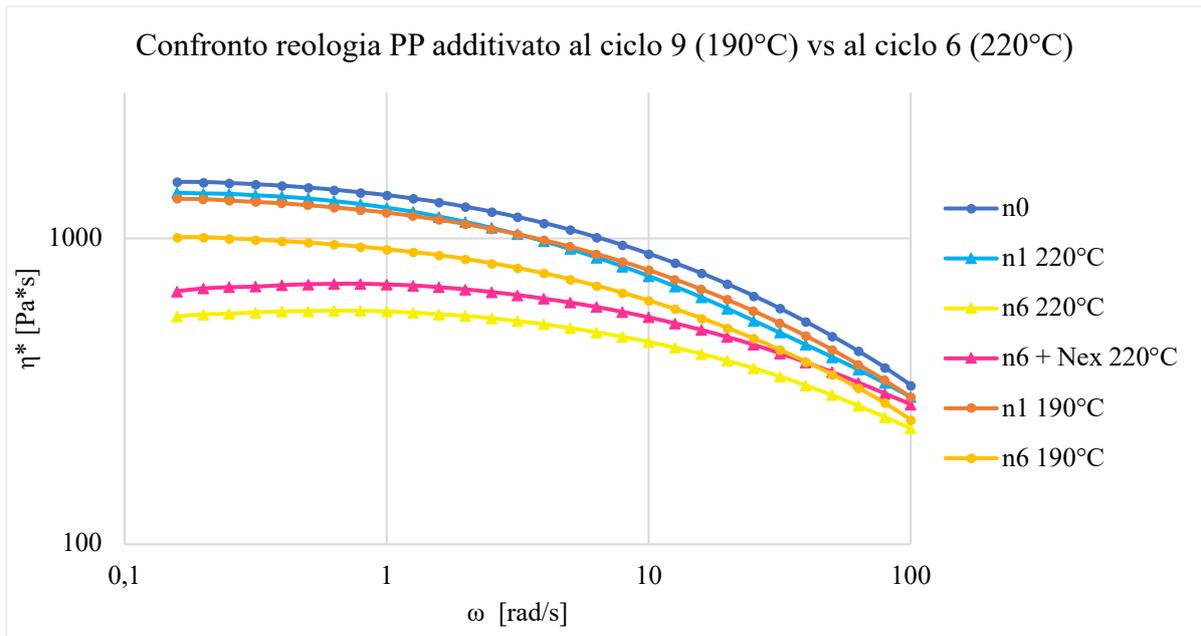


Figura 3.18 - Confronto viscosità complessa vs frequenza per i campioni di PP lavorati in estrusore bivite (190°C vs 220°C)

Osservando poi il grafico in *Figura 3.19*, si può notare che il campione *n6 + Nex 220°C* a basse frequenze presenta valori di viscosità decisamente inferiori rispetto al campione *n9 190°C*, nonostante abbia subito 3 cicli di rilavorazione in meno. Ciò pone in risalto come una temperatura di processing maggiore abbia un notevole impatto sul grado di degradazione del materiale.

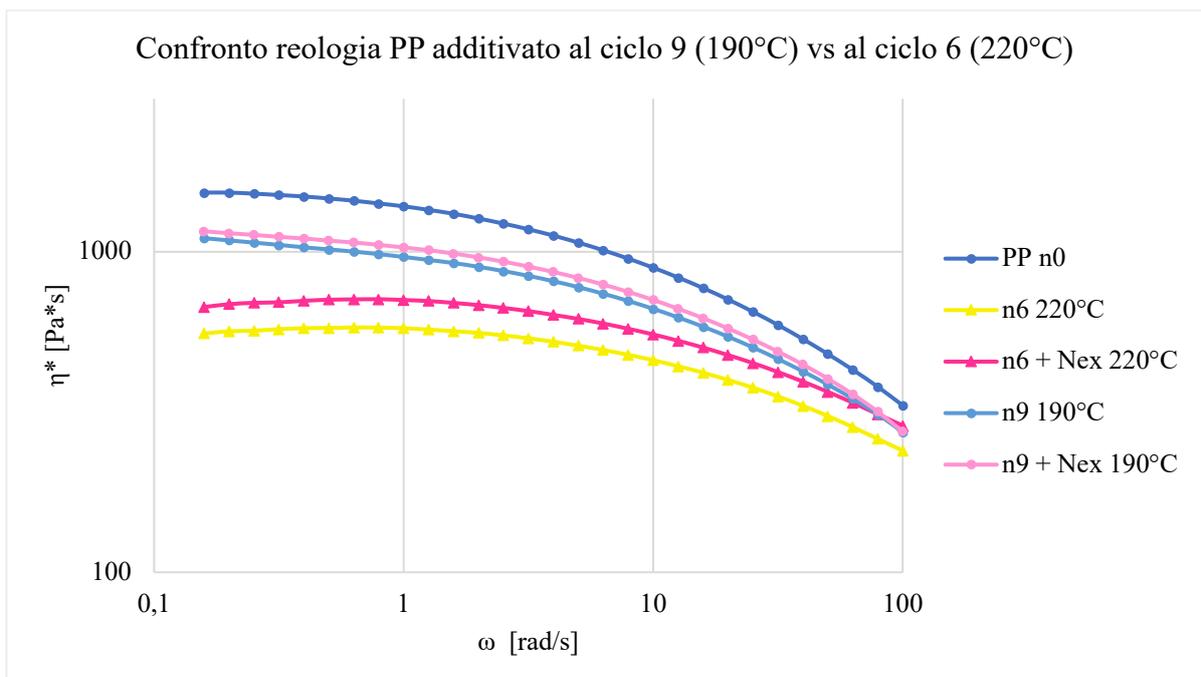


Figura 3.19 - Confronto viscosità complessa vs frequenza per i campioni lavorati in estrusore bivite (190°C vs 220°C)

Nella *Figura 3.20* è riportato l'andamento di η_0 , calcolato attraverso il fitting delle curve reologiche sperimentali con il modello di Carreau, per i campioni di PP lavorati a 220°C e per il campione $n6 + Nex - 220^\circ C$. Come si può vedere, il valore di η_0 per il campione $n1 - 220^\circ C$ è confrontabile con quello del PP vergine ($n0$). All'aumentare dei cicli di riciclo, invece, si assiste ad un crollo della viscosità a zero-shear, lievemente recuperata con l'aggiunta di Nex R201, ma comunque decisamente inferiore rispetto al valore di partenza (circa 1598 Pa*s per $n0$).

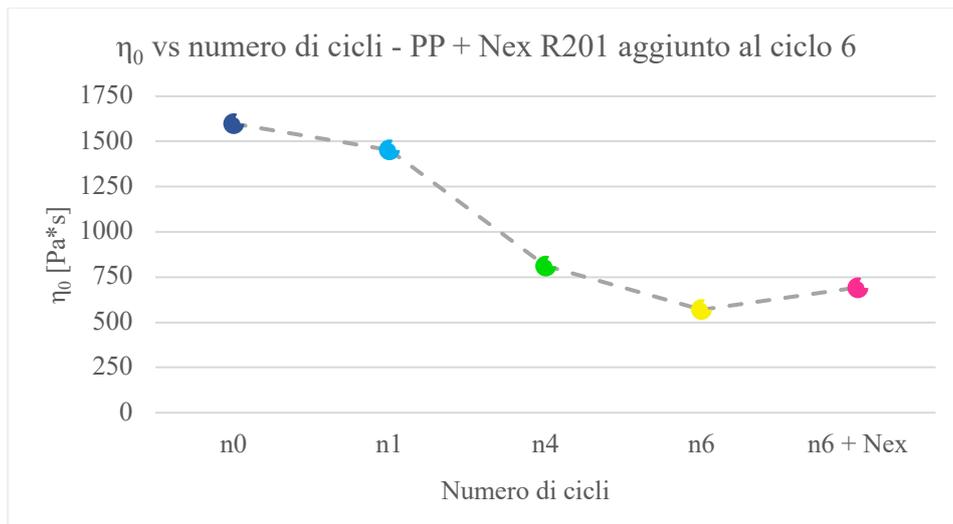


Figura 3.20 - Confronto viscosità a zero-shear in funzione del numero di cicli per i campioni di PP lavorati in estrusore bivate (220°C)

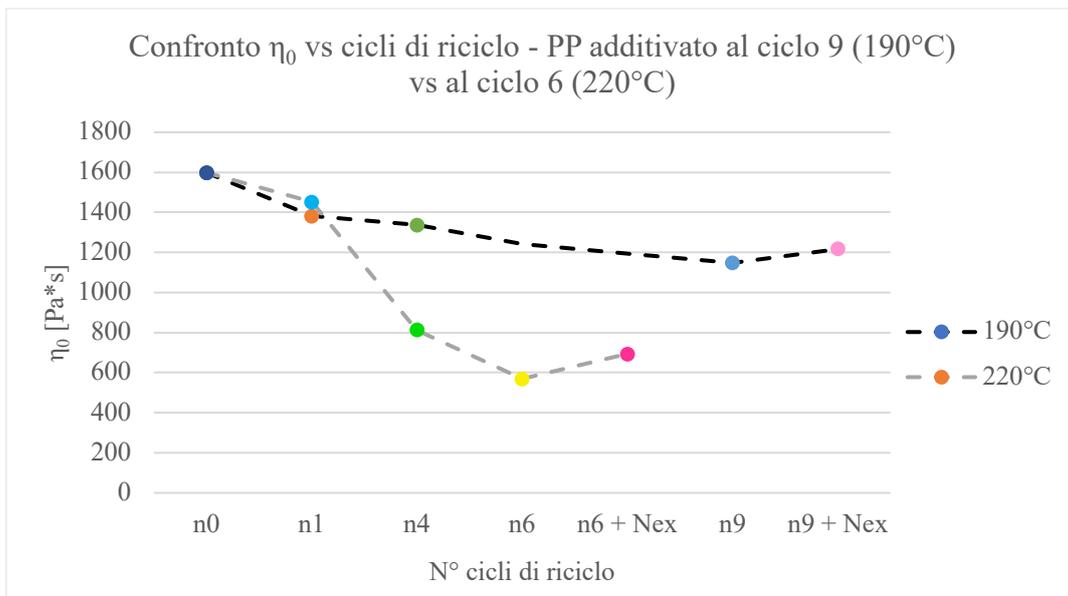


Figura 3.21 - Confronto viscosità a zero-shear in funzione del numero di cicli per i campioni lavorati in estrusore bivate (190°C vs 220°C)

Sono stati inoltre posti a confronto i valori di η_0 in funzione della modalità di degradazione: moderata (a 190°C) e severa (a 220°C) (*Figura 3.21*).

In riferimento ai valori di viscosità a zero-shear misurati nei due casi, si può affermare che:

- come previsto, a 220°C il materiale subisce maggiore degradazione a livello strutturale: si ha una diminuzione di η_0 più accentuata all'aumentare del numero di cicli, che si traduce in una riduzione del peso molecolare più marcata;
- a 190°C si ha la medesima tendenza, ma in modo meno spiccato;
- l'aggiunta di Nex R201 comporta in entrambi casi un aumento di η_0 , ma a 220°C sembra avere un effetto più marcato: il salto che c'è tra i campioni $n6 - 220^\circ C$ e $n6 + Nex - 220^\circ C$ è maggiore rispetto a quello osservato tra i campioni $n9$ e $n9 + Nex$. Si ipotizza quindi che Nexamite® R201 agisca meglio in presenza di un materiale maggiormente degradato o a più alta temperatura.

3.1.2.3 FTIR-ATR

Per i campioni prodotti è stata svolta la caratterizzazione spettroscopica FTIR-ATR.

Lo scopo di questa analisi è stato quello di valutare se il materiale ha subito variazioni chimiche (ad esempio ossidazione) durante le lavorazioni.

In particolare, per il materiale processato all'estrusore bivate si sono indagate possibili variazioni di carattere funzionale al variare del numero di cicli di estrusione, e quindi all'aumentare del grado di degradazione dei campioni.

Nella *Figura 3.22* è riportato lo spettro IR del PP utilizzato come materiale di partenza ($n0$) e in *Tabella 3.3* i picchi caratteristici del materiale e le relative assegnazioni.

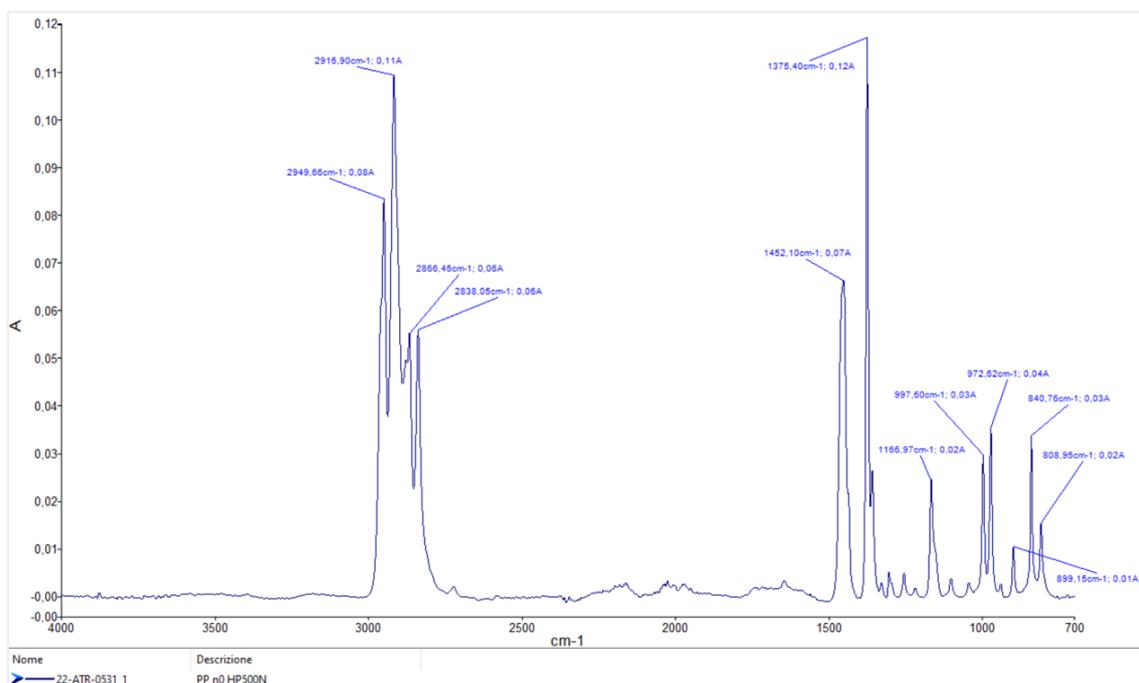


Figura 3.22 - Spettro IR per il campione PP n0

Numero d'onda [cm ⁻¹]	Assegnazione
Picchi principali	
2949	Stretching asimmetrico CH ₃
2917	Stretching asimmetrico CH ₂
2867	Stretching CH ₃
2838	Stretching CH ₂
1456	Bending simmetrico CH ₃
1376	
Picchi secondari	
1166	Rocking CH ₃ , Wagging CH
998	Rocking CH ₃ , Stretching C-C
973	
899	Rocking CH ₃ e CH ₂ , Bending CH
841	Rocking CH ₃ e CH
809	Stretching C-C

Tabella 3.3 - Picchi IR caratteristici del PP e relative assegnazioni [26]

PP con aggiunta di Nexamite® R201 al ciclo 9

Nella *Figura 3.23* si possono osservare gli spettri relativi ai campioni di PP tal quale sottoposti a 9 cicli di estrusione.

I diversi campioni presentano i picchi caratteristici del PP (riportati in *Tabella 3.3*). È stato rilevato un picco di bassa intensità a 1742 cm^{-1} non presente nel PP n0, corrispondente alla vibrazione del gruppo carbonile (C=O). Tuttavia, misurando l'intensità per i campioni analizzati non sono emersi valori significativi all'aumentare del numero di estrusioni. Perciò, si può concludere che il PP non subisce particolare degradazione di tipo funzionale all'aumentare del numero di cicli. La degradazione cui va incontro è dunque principalmente strutturale [5][27], come risultato dalle analisi reologiche.

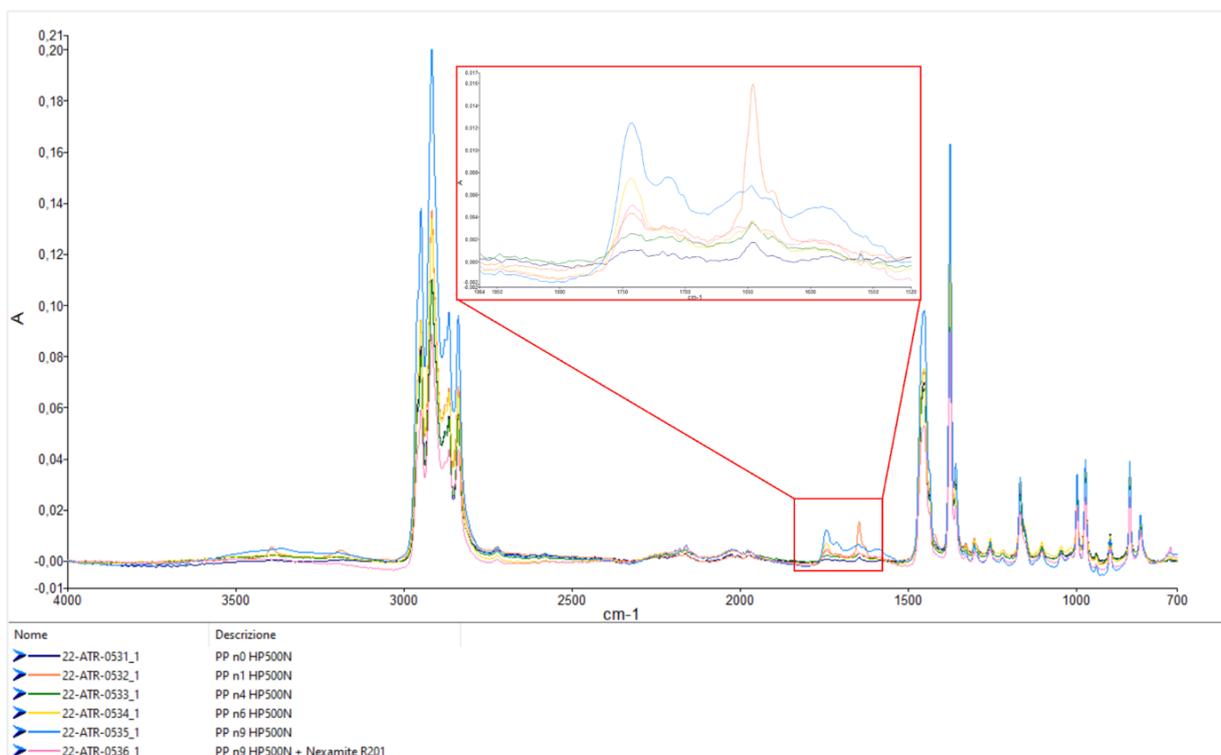


Figura 3.23 - Spettri IR a confronto per i campioni di PP lavorati in estrusore bivite (190°C)

PP con aggiunta di Nexamite® R201 al ciclo 1

Analogamente a quanto fatto per il PP estruso per 9 cicli, anche sui campioni di PP additivato con Nex R201 e sottoposto a lavorazione in estrusore per 9 cicli sono state condotte le analisi spettroscopiche, i cui spettri sono raffigurati in *Figura 3.24*.

Come si può notare dal grafico, i campioni presentano i picchi caratteristici del PP, riportati in *Tabella 3.3*.

Anche in questo caso, non si evidenzia particolare degradazione funzionale per i campioni al variare del numero di estrusioni. Si ipotizza che il materiale durante la lavorazione in estrusore subisca una leggera ossidazione (picco di bassa intensità a 1742 cm^{-1}), ma non vi è una correlazione tra questo effetto ed il numero di estrusioni che il campione ha subito.

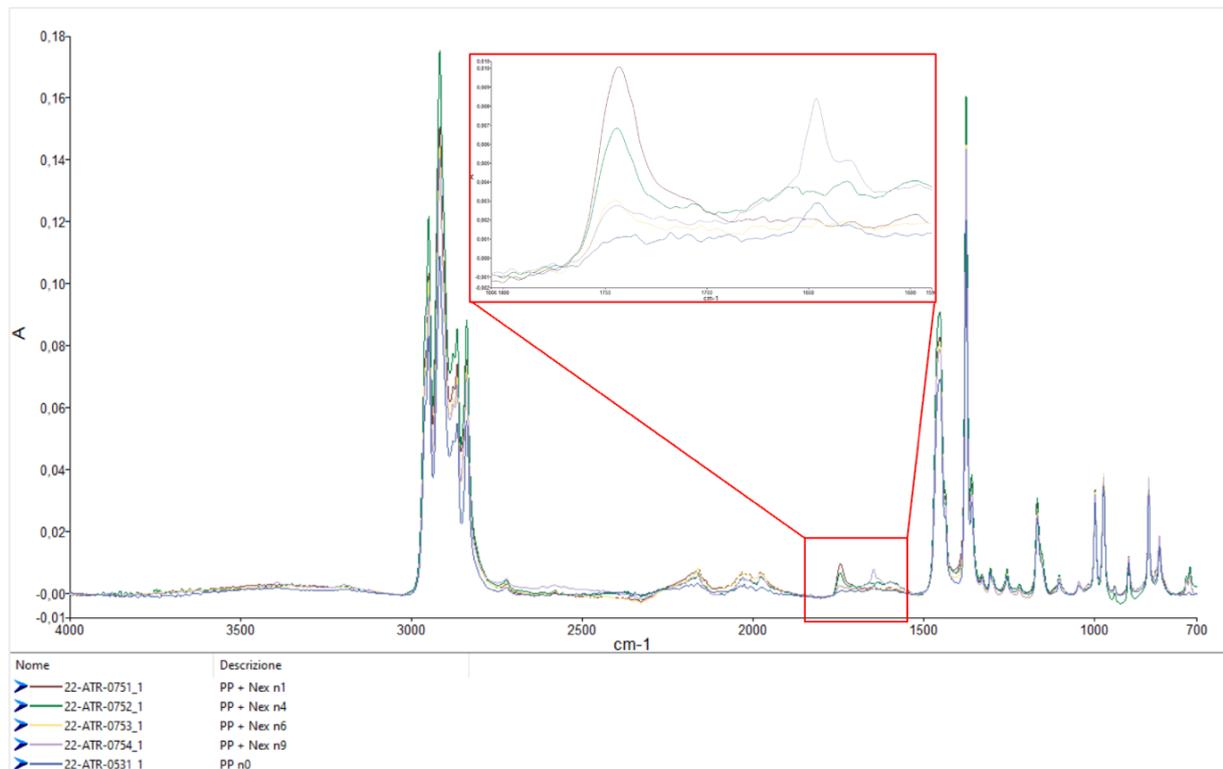


Figura 3.24 - Spettri IR a confronto per i campioni di PP + Nex lavorati in estrusore bivate (190°C)

PP con aggiunta di Nexamite® R201 al ciclo 6

In *Figura 3.25* si riportano gli spettri IR relativi ai campioni di PP sottoposti a lavorazione in estrusore bivate in condizioni severe (a 220°C).

I campioni analizzati presentano i picchi caratteristici del materiale di partenza (PP n0) elencati in *Tabella 3.3*.

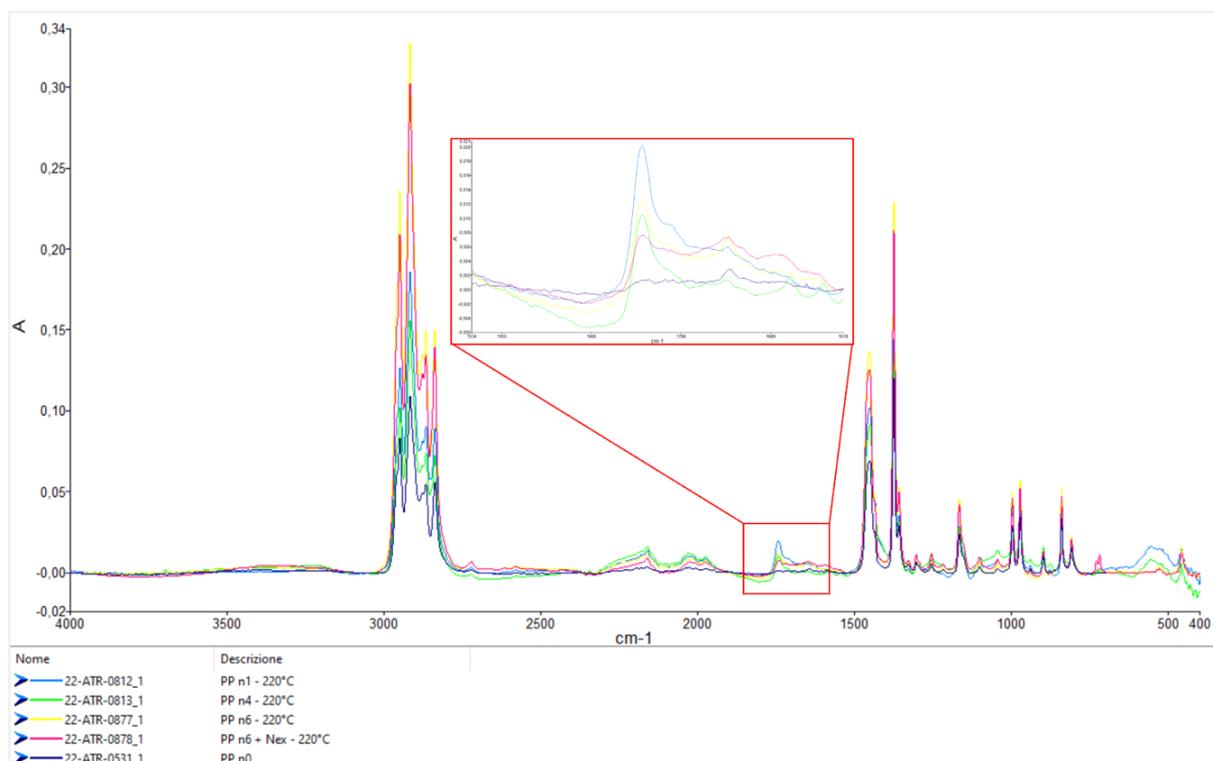


Figura 3.25 - Spettri IR a confronto per i campioni di PP lavorati in estrusore bivate (220°C)

Dalle analisi spettroscopiche condotte su questo set di campioni si evidenzia ancora una volta la presenza di un picco a bassa intensità a 1742 cm^{-1} , relativo alla vibrazione del gruppo carbonile ($\text{C}=\text{O}$). Come nei casi precedenti, trattandosi di intensità molto basse e confrontabili tra loro, non si è trovata una dipendenza dell'ossidazione dal numero di cicli di estrusione.

Anche in presenza di condizioni di degradazione severe, quindi, la modalità di degradazione che prevale nel caso del PP è di tipo strutturale, come emerso dalle analisi reologiche, piuttosto che di tipo funzionale [27].

3.1.2.4 DSC

I campioni sottoposti alle analisi di calorimetria a scansione differenziale sono i seguenti:

- PP n0
- PP lavorato all'estrusore bivate a 190° per 9 cicli (n1, n4, n6, n9, n9 + Nex)
- PP additivato al primo ciclo e sottoposto a lavorazione in estrusore bivate a 190°C per 9 cicli (PP + Nex n1, PP + Nex n4, PP + Nex n6, PP + Nex n9)
- PP lavorato all'estrusore bivate a 220°C per 6 cicli (n1 - 220°C , n4 - 220°C , n6 - 220°C , n6 + Nex - 220°C)

- PP n1 – 220°C riciclato al mini-estrusore (PP riciclo, PP riciclo + Nex)

L'analisi DSC è stata condotta al fine di valutare se il PP subisce variazioni della cristallinità nelle diverse condizioni di lavorazione adottate. Inoltre, si sono indagati eventuali effetti anche sulle temperature caratteristiche del materiale di partenza, in particolare sulla temperatura di fusione (T_{melt}).

Per il calcolo della percentuale di cristallinità si è utilizzata la Formula (1), riportata di seguito:

$$Cristallinità (\%) = \frac{\Delta H_{melt}}{\Delta H_{melt}^0} * 100 \quad (1)$$

Dove ΔH_{melt} è l'entalpia di fusione del campione, misurata in riferimento al secondo ciclo di riscaldamento; ΔH_{melt}^0 è l'entalpia di fusione del materiale scelto come riferimento (PP 100% cristallino), pari a 207 J/g [24].

Nella *Figura 3.26* è riportata la curva DSC ottenuta per il PP n0 a titolo esemplificativo.

Le curve relative agli altri campioni sono inserite nel *Materiale supplementare*.

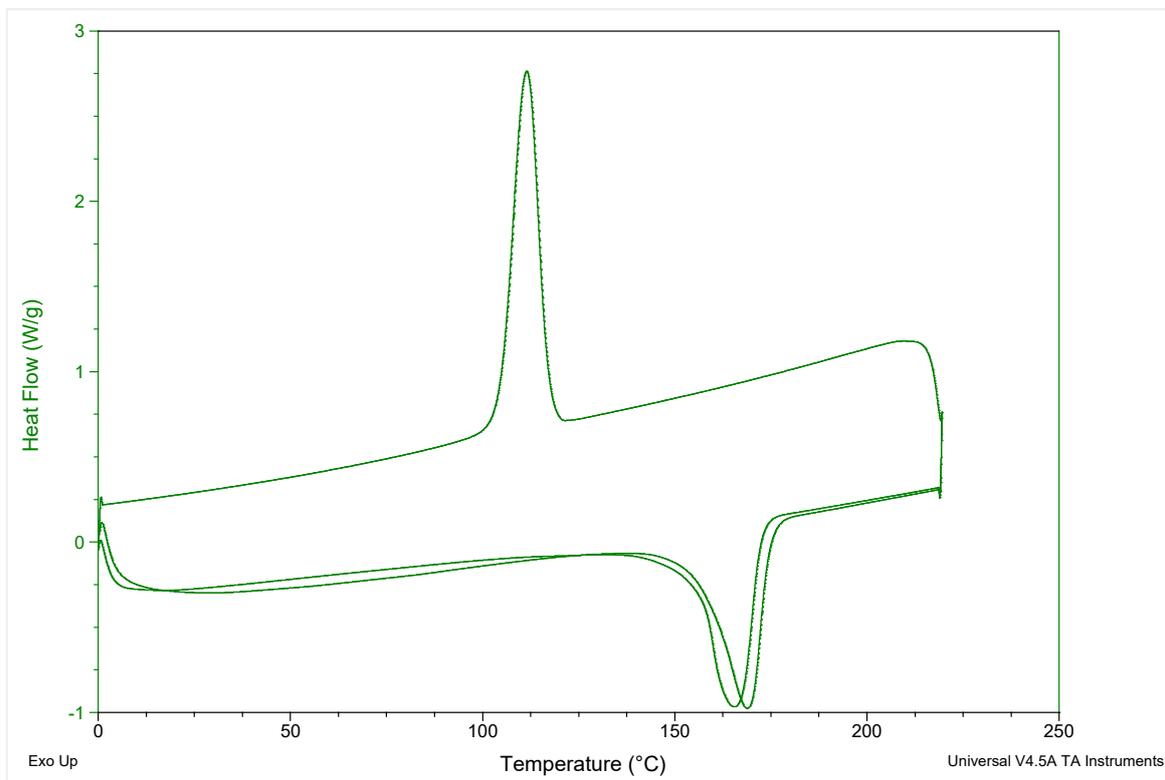


Figura 3.26 - Analisi DSC del campione PP n0

Dagli studi condotti da Spicker et al., non sono emerse significative variazioni della cristallinità del PP all'aumentare della degradazione imposta al materiale [25].

Di seguito si riportano i risultati ottenuti dalle analisi DSC condotte in questo lavoro di tesi.

PP con aggiunta di Nexamite® R201 al ciclo 9

In *Tabella 3.4* sono riportati i dati raccolti dalle nostre analisi DSC per i campioni di PP sottoposti a estrusione per 9 cicli a 190°C.

Numero di cicli	T _{melt} [°C]	ΔH _{melt} [J/g]	Cristallinità [%]
n0	165,81	95,97	46,36
n1	164,7	98,5	47,6
n4	165,28	100,4	48,5
n6	164,35	102,3	49,42
n9	164,77	86,18	41,63
n9 + Nex	164,68	84,05	40,6

Tabella 3.4 – Risultati analisi DSC per i campioni di PP lavorati in estrusore bivate per 9 cicli (190°C)

Dai dati in *Tabella 3.4*, si osserva fino al ciclo 6 un aumento della percentuale di cristallinità all'aumentare del numero di cicli. Ciò avviene poiché, con l'avanzare della degradazione strutturale attraverso il meccanismo di scissione di catena, si verifica la scissione dei segmenti amorfi. La diminuzione della porzione amorfa comporta un relativo aumento della cristallinità.

Arrivando al nono ciclo (*n9*), la cristallinità del materiale diminuisce notevolmente. Ciò è dovuto al fatto che, in presenza di un elevato tasso di degradazione, la scissione delle catene arriva ad interessare anche le porzioni cristalline del materiale; esse, nel momento in cui si rompono, danno luogo a tanti segmenti amorfi e ciò giustifica la diminuzione della cristallinità.

In riferimento al campione *n9 + Nex*, si è osservato che l'aggiunta di Nex R201 non comporta miglioramenti in termini di cristallinità. Infatti, in presenza dell'additivo si assiste ad un'ulteriore (lieve) diminuzione della percentuale di cristallinità, probabilmente imputabile alla formazione di ramificazioni incentivata dal Nexamite® R201, le quali vanno ad aumentare la porzione amorfa presente nel materiale.

Per quanto riguarda la temperatura di fusione dei diversi campioni, non si osservano sostanziali variazioni all'aumentare del numero di cicli.

PP con aggiunta di Nexamite® R201 al ciclo 1

Numero di cicli	T _{melt} [°C]	ΔH _{melt} [J/g]	Cristallinità [%]
n0	165,81	95,97	46,36
PP + Nex n1	164,69	91,33	44,12
PP + Nex n4	165,34	93,6	45,22
PP + Nex n6	165,09	93,36	45,1
PP + Nex n9	165,56	89,5	43,24

Tabella 3.5 - Risultati analisi DSC per i campioni di PP + Nex lavorati in estrusore bivate per 9 cicli (190°C)

In *Tabella 3.5* sono riportati i dati derivanti dall'analisi DSC condotta sui campioni di PP miscelato con Nex R201 al ciclo 1.

Osservando la tabella, non si rilevano sostanziali variazioni della cristallinità all'aumentare del numero di cicli, contrariamente a quanto osservato nel caso del PP puro. In particolare, per il campione *PP + Nex n1* si è registrata una diminuzione della cristallinità rispetto al valore calcolato per il PP *n0*, attribuibile alla formazione di ramificazioni per azione dell'additivo, con conseguente aumento della fase amorfa.

Anche in questo caso al nono ciclo (*PP + Nex n9*) si è osservata una diminuzione della percentuale di cristallinità, ma di entità inferiore rispetto a quella rilevata per il corrispettivo campione privo di additivo (*n9*). Ciò è imputabile alla presenza di Nex R201, per cui si può affermare che esso ostacola (in parte) la degradazione del materiale.

Analogamente a quanto osservato per il materiale sottoposto a degradazione termomeccanica in assenza di Nex R201, anche per i campioni additivati non si sono rilevate variazioni della temperatura di fusione (pressoché costante a circa 165°C).

PP con aggiunta di Nexamite® R201 al ciclo 6

L'analisi DSC è stata condotta anche sul PP sottoposto a estrusioni successive in condizioni di degradazione termomeccanica più severa (a 220°C). Si riportano i risultati ottenuti in *Tabella 3.6*.

Numero di cicli	T _{melt} [°C]	ΔH _{melt} [J/g]	Cristallinità [%]
n0	165,81	95,97	46,36
n1 – 220°C	164,63	104,3	50,39
n4 – 220°C	164,43	103,8	50,14
n6 – 220°C	165,1	104,1	50,29
n6 + Nex – 220°C	165,33	89,87	43,42

Tabella 3.6 - Risultati analisi DSC per i campioni di PP lavorati in estrusore bivate per 6 cicli (220°C)

In riferimento ai dati in *Tabella 3.6* si può notare che anche in questo caso non vi sono significative variazioni della temperatura di fusione.

Per quanto riguarda la percentuale di cristallinità, invece, per i campioni *n1 - 220°C*, *n4 - 220°C* e *n6 - 220°C* si è registrato un aumento significativo rispetto al valore misurato per il *PP n0* non lavorato.

Questi materiali sono stati processati a 220°C, temperatura notevolmente superiore rispetto alla temperatura di fusione del PP. A queste condizioni il polipropilene va incontro ad una degradazione termica considerevole: a livello strutturale la scissione delle catene macromolecolari avviene più rapidamente e ciò si traduce in un notevole aumento della cristallinità già per il campione sottoposto ad un solo ciclo di lavorazione (*n1 - 220°C*).

Per il campione *n6 + Nex - 220°C*, invece, il valore di cristallinità ottenuto è nettamente inferiore rispetto al corrispettivo campione non additivato (*n6*). Questo effetto è legato all'allungamento delle catene e alla formazione di ramificazioni promossi da Nexamite® R201, con conseguente aumento della porzione amorfa presente nel materiale.

Questo risultato è confermato anche dalle analisi calorimetriche effettuate sui campioni *PP riciclo* e *PP riciclo + Nex* prodotti al mini-estrusore, i cui dati sono riportati in *Tabella 3.7*.

Numero di cicli	T_{melt} [°C]	ΔH_{melt} [J/g]	Cristallinità [%]
PP riciclo	164,48	108,9	52,61
PP riciclo + Nex	164,68	94,91	45,85

Tabella 3.7 - Risultati analisi DSC per i campioni di PP riciclo e PP riciclo + Nex

Come si può vedere dai dati ricavati, anche in questo caso si ha un aumento della cristallinità per il campione riciclato tal quale (*PP riciclo*), sia rispetto al valore relativo al materiale vergine (*n0*, 46%), sia rispetto al valore ricavato per il materiale di partenza (*n1* – 220°C, 50%). Si può dedurre che, durante la lavorazione al mini-estrusore, il materiale ha subito ulteriore scissione delle catene macromolecolari e di conseguenza il grado di cristallinità è aumentato ulteriormente.

Per quanto riguarda il campione additivato con Nex R201, invece, si è ottenuto un valore di cristallinità confrontabile con quello di PP *n0* (circa 46%), imputabile all'effetto dato dall'additivo (chain extender, branching).

La temperatura di fusione resta ancora una volta invariata nei due casi esaminati e in riferimento al valore ottenuto per il PP *n0* (165,8°C).

Si può quindi concludere che facendo degradare il PP in modo più o meno severo non si riscontrano effetti sulla sua temperatura di fusione, in accordo con quanto emerso dallo studio di Spicker et al. [25]

Tuttavia, contrariamente a quanto riportato da Spicker et al. [25], dalle analisi condotte si è notato che all'aumentare del numero di cicli la cristallinità subisce variazioni significative. L'entità di tali variazioni dipende dalla severità della degradazione imposta al materiale.

3.1.2.5 Prove meccaniche

In questo paragrafo verranno analizzati e discussi i risultati delle prove a trazione svolte sui campioni preparati all'estrusore bivate (*Paragrafo 3.1.1*).

Queste analisi hanno lo scopo di valutare gli effetti della degradazione strutturale, rilevata con le analisi discusse nei paragrafi precedenti, sulle proprietà meccaniche del materiale. In particolare, ci si è concentrati sul modulo, lo sforzo massimo prima dello snervamento e la deformazione a rottura.

I provini testati, di dimensioni conformi alla norma ISO 527A-5A, sono stati preparati mediante la pressa a iniezione. In *Figura 3.27* sono rappresentati a titolo esemplificativo alcuni provini di PP prima di essere sottoposti alle prove di trazione.

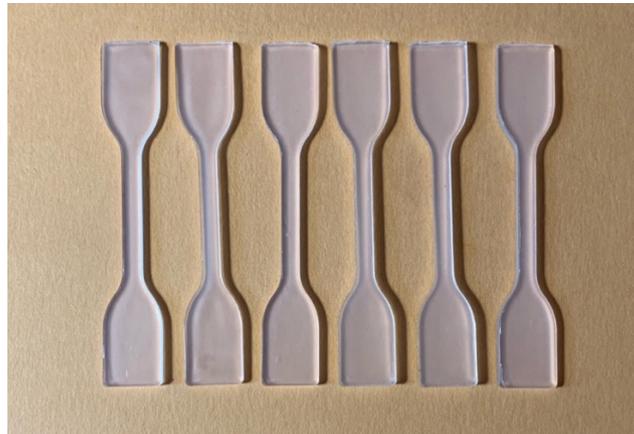


Figura 3.27 - Provini a osso di cane in PP

Innanzitutto, sono stati sottoposti all'analisi i provini di PP *n0*, al fine di ricavare i valori di partenza relativi al materiale vergine, non degradato.

La curva sforzo-deformazione ricavata per questo campione è riportata in *Figura 3.28*, insieme ai provini analizzati. Come si può osservare dal grafico, i diversi campioni testati presentano un comportamento a trazione pressoché uniforme, con allungamento medio a rottura di 83 ± 8 %. Il modulo elastico medio calcolato è di 1110 ± 38 MPa. Osservando i provini e l'andamento della curva di trazione si evidenzia la presenza di snervamento in ciascuno di essi, con uno sforzo a snervamento medio di 36 ± 2 MPa, conforme al valore riportato nella scheda tecnica del materiale (*Paragrafo 2.1.1*).

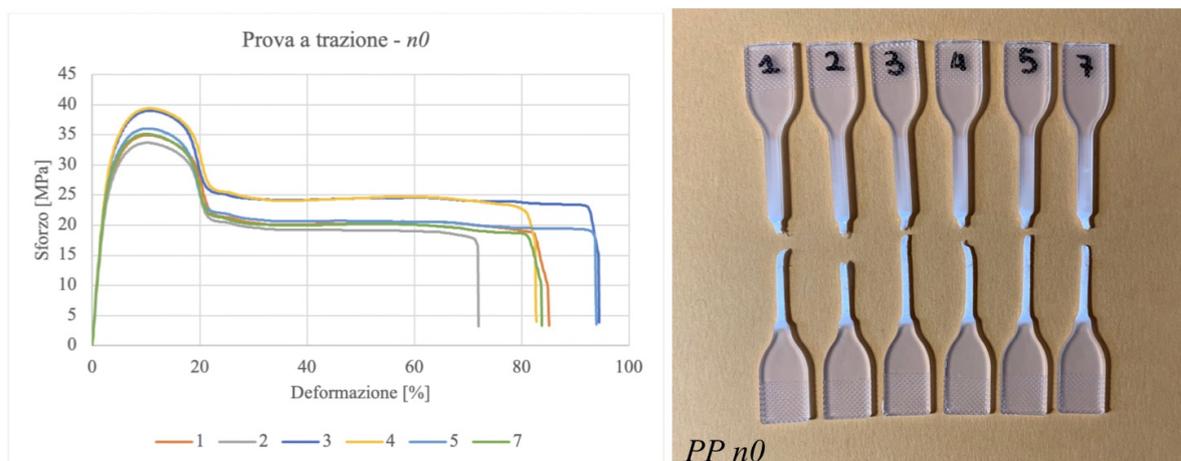


Figura 3.28 – A destra: curve sforzo vs deformazione. A sinistra: provini sottoposti alla prova di trazione. Campione PP n0

A livello teorico all'aumentare del numero di cicli di estrusione, ci si aspetta un progressivo aumento del modulo elastico del materiale e di conseguenza infragilimento dello stesso [10][27]. Durante l'estrusione, infatti, il flusso elongazionale tende ad allineare le catene macromolecolari; catene ben allineate conferiscono al materiale un modulo elastico maggiore. A ciò si somma un'ulteriore quota derivante dall'accorciamento delle catene e dal conseguente aumento della percentuale di cristallinità del materiale. La diminuzione del numero di entanglements, invece, comporta una diminuzione della rigidità del materiale, ma complessivamente l'effetto che si osserva è di aumento del modulo del PP.

Dalle prove meccaniche effettuate si valuterà se si sono verificati gli effetti previsti in risposta alla degradazione termomeccanica subita dal materiale.

PP con aggiunta di Nexamite® R201 al ciclo 9

In prima analisi si sono studiate le proprietà meccaniche del polipropilene all'aumentare del numero di cicli di estrusione cui è stato sottoposto.

Numero di cicli	Modulo [MPa]	Sforzo a snervamento [MPa]	Deformazione a rottura [%]
n1	1131 ± 26	35,6 ± 0,6	68 ± 9
n4	1156 ± 37	35,7 ± 0,9	63 ± 12
n6	1191 ± 30	36,5 ± 0,7	23 ÷ 72 *
n9	1216 ± 42	37,1 ± 0,9	15 ÷ 130 *
n9 + Nex	1195 ± 37	36,4 ± 0,4	79 ± 5

I valori riportati con * sono riferiti ad un campione con comportamento non costante, per cui non ha senso parlare di valori medi.

Tabella 3.8 – Risultati delle prove di trazione per i campioni di PP lavorati in estrusore bivate per 9 cicli (190°C)

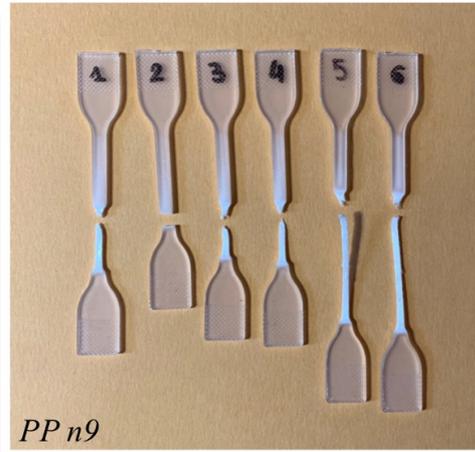
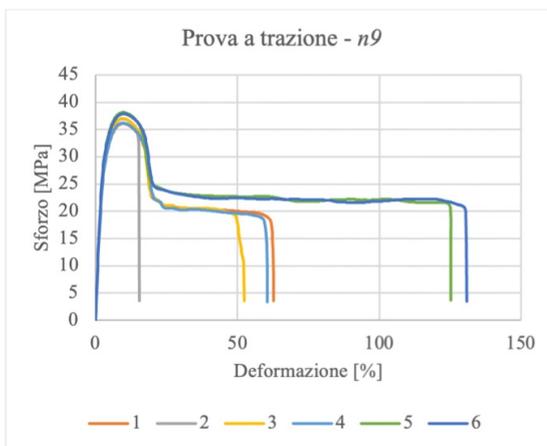
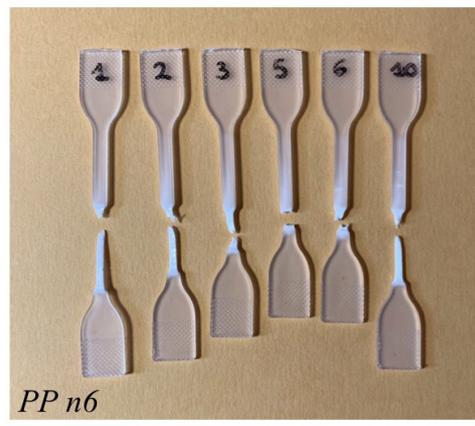
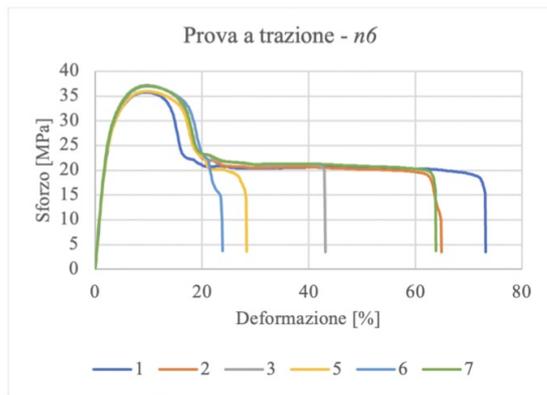
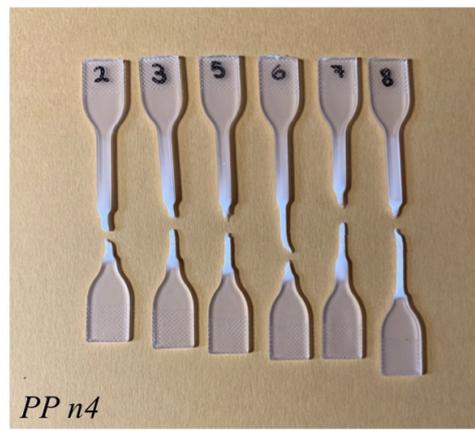
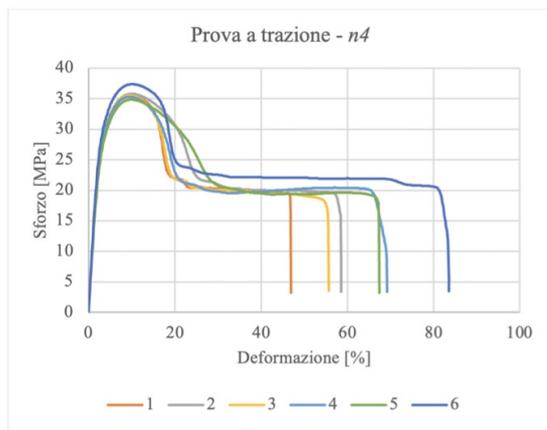
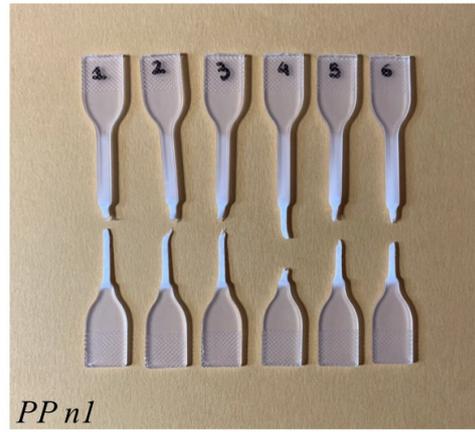
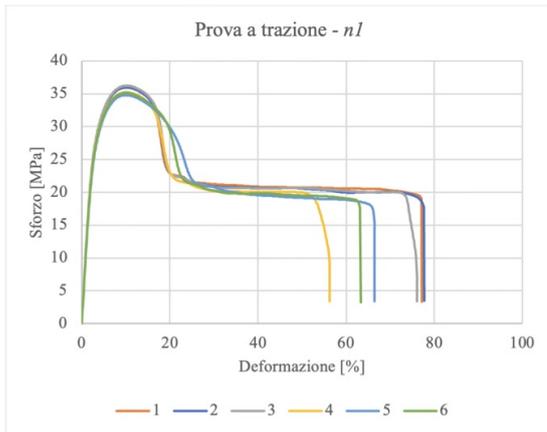


Figura 3.29 – A destra: curve sforzo vs deformazione. A sinistra: provini sottoposti alla prova di trazione. Campioni: n1, n4, n6, n9

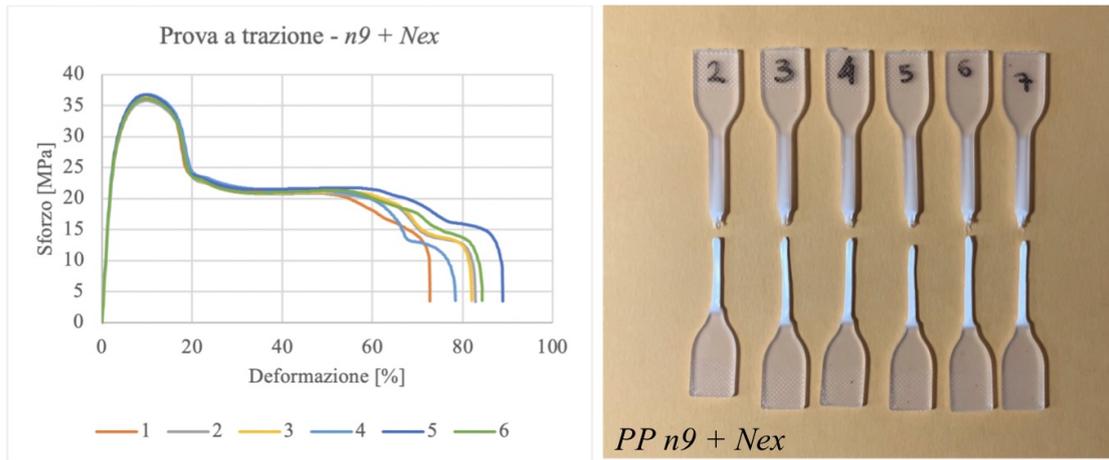


Figura 3.30 – A destra: curve sforzo vs deformazione. A sinistra: provini sottoposti alla prova di trazione. Campione n9 + Nex

Osservando le curve in *Figura 3.29* e *3.30* e i valori riportati in *Tabella 3.8*, si può notare che:

- Il PP *n1* presenta un comportamento meccanico uniforme per i diversi provini testati e confrontabile con quello del PP *n0*. Il modulo medio ricavato per *n1* si discosta poco dal valore ottenuto per *n0* e lo sforzo a snervamento è sovrapponibile.
- Per il campione *n4* si è notato un comportamento pressoché analogo a quello di *n1*.
- Riguardo i campioni *n6* e *n9*, si evidenzia un comportamento piuttosto disomogeneo tra i diversi provini sottoposti al test. Alcuni dei provini presentano comportamento fragile: non vanno incontro a snervamento e giungono a rottura in corrispondenza di una deformazione del $26 \pm 3\%$ per *n6* e del 15% per *n9*. Nel caso di quest'ultimo (*n9*), due dei provini testati hanno raggiunto deformazioni del 125% circa, valore decisamente superiore rispetto al valore medio misurato per il materiale non degradato *n0* (83%). Per quanto riguarda il modulo elastico, esso risulta abbastanza costante nei vari provini, pari a 1216 ± 42 MPa per *n9* e 1191 ± 30 MPa per *n6*.
- L'aggiunta di Nex R201 nel campione *n9 + Nex* fa sì che la risposta meccanica sia notevolmente più uniforme per i diversi provini rispetto al corrispettivo materiale privo di additivo. Ciò significa che la distribuzione delle catene macromolecolari è più omogenea all'interno dei provini, conseguenza dell'azione di rigradazione dell'additivo. Inoltre, il campione globalmente presenta un comportamento confrontabile con quello del PP vergine (*n0*), con valori medi pari a 1195 ± 37 MPa per il modulo, 36 MPa per lo sforzo massimo e $79 \pm 5\%$ per la deformazione a rottura.

In generale si è notato un comportamento di progressiva disuniformità tra i diversi provini testati all'aumentare del numero di cicli. Ciò è imputabile alla disomogeneità delle catene macromolecolari, correlata al crescente grado di degradazione dei campioni all'aumentare del numero di estrusioni cui sono stati sottoposti. Più il materiale risulta degradato, meno uniforme è la sua risposta meccanica in trazione.

Nei grafici che seguono sono riportati gli andamenti di modulo elastico, sforzo a snervamento e deformazione a rottura per questo set di campioni in funzione del numero di cicli.

Dai valori di modulo misurati (*Figura 3.31*) si evince un progressivo aumento della rigidità del materiale all'aumentare del numero di cicli. Ciò è confermato dal fatto che ad elevati numeri di cicli si è rilevata la presenza di alcuni provini con comportamento fragile, non rilevata invece a bassi numeri di cicli.

Dal grafico in *Figura 3.32*, si può notare un andamento abbastanza costante dello sforzo massimo per tutti i campioni analizzati.

Osservando la *Figura 3.33*, risalta ancora una volta la disomogeneità dei provini analizzati per ciascun campione all'aumentare del numero di cicli. Infatti, focalizzandosi sulla barra della deviazione standard per la deformazione a rottura, si nota la variabilità del dato misurato per i provini di *n6* e, in particolar modo, *n9*. In linea con quanto affermato, questo comportamento viene modificato completamente aggiungendo Nex R201, evidenza del funzionamento dell'additivo oggetto di studio.

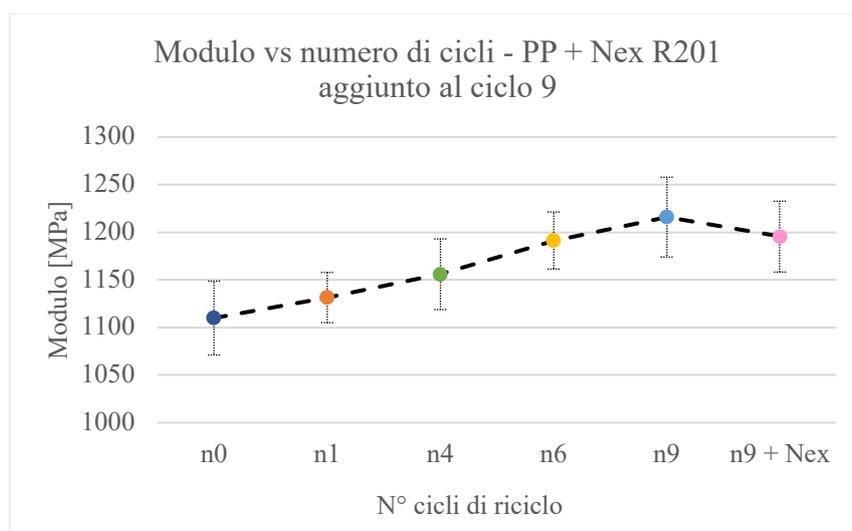


Figura 3.31 – Modulo in funzione del numero di cicli per i campioni di PP additivati al ciclo 9 (190°C)

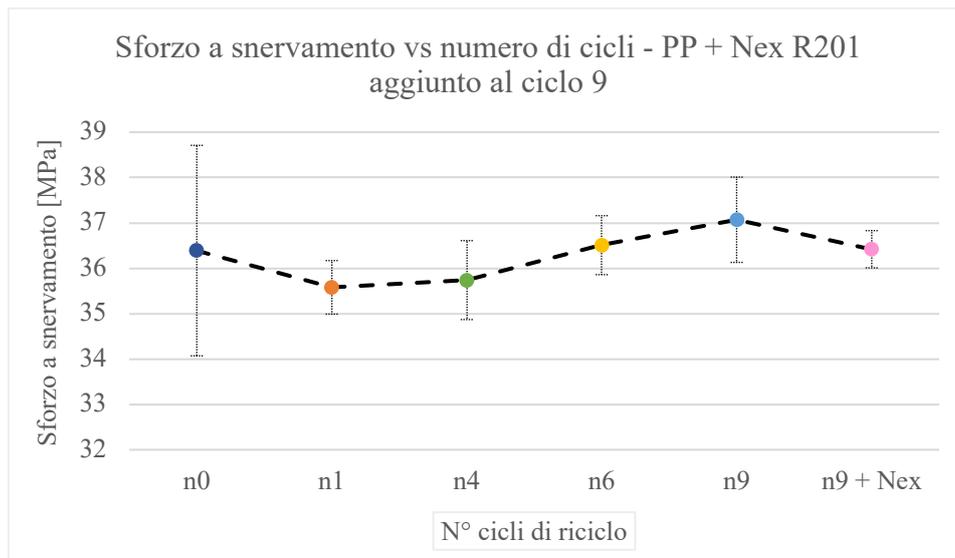


Figura 3.32 – Sforzo a snervamento in funzione del numero di cicli per i campioni di PP additivati al ciclo 9 (190°C)

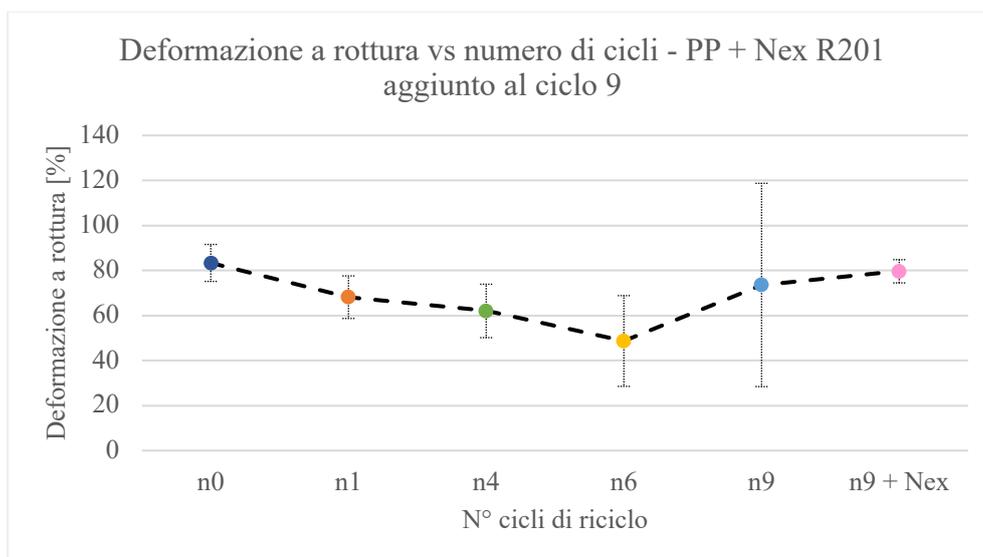


Figura 3.33 – Deformazione a rottura in funzione del numero di cicli per i campioni di PP additivati al ciclo 9 (190°C)

PP con aggiunta di Nexamite® R201 al ciclo 1

Successivamente si sono studiate le proprietà meccaniche del materiale additivato al primo ciclo, al fine di valutare i possibili effetti dei fenomeni degradativi sulla risposta meccanica del materiale quando sottoposto a estrusioni successive in presenza di Nexamite® R201.

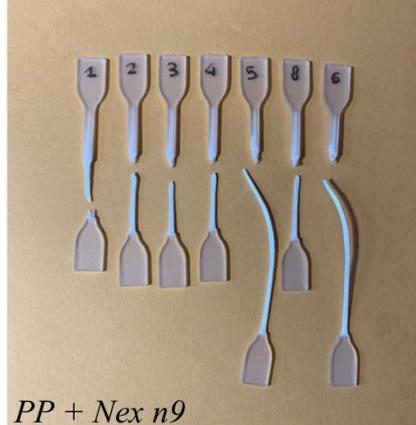
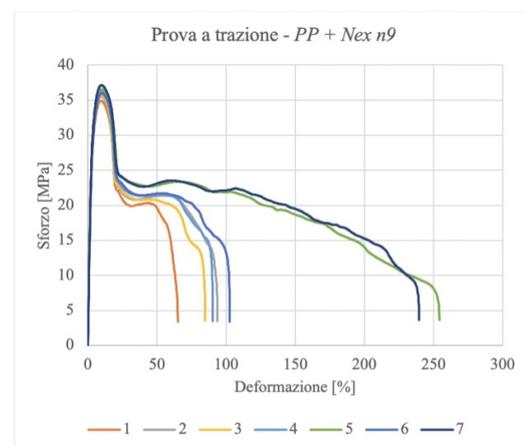
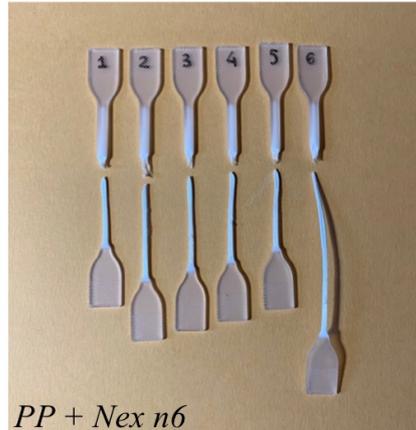
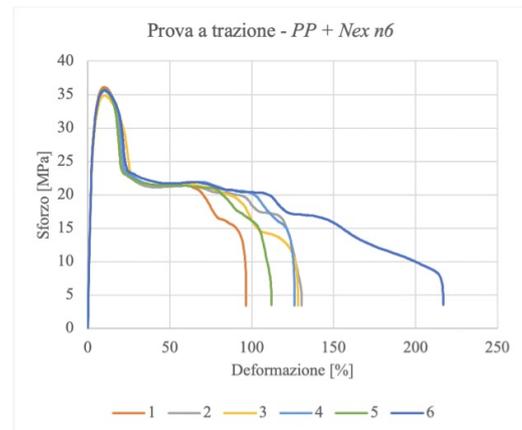
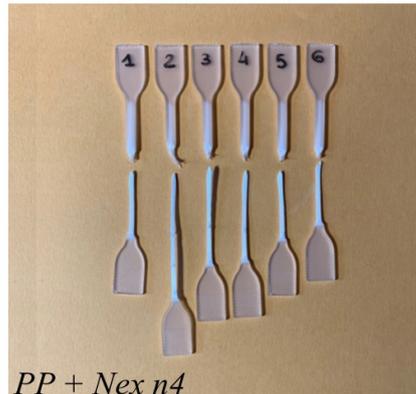
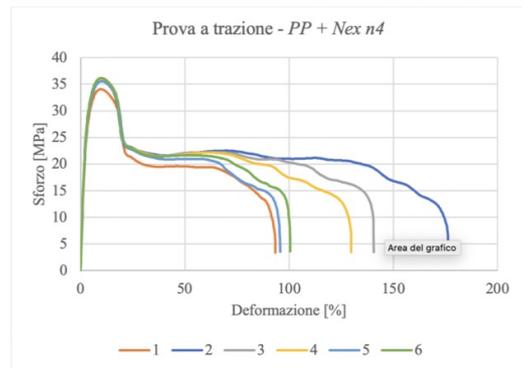
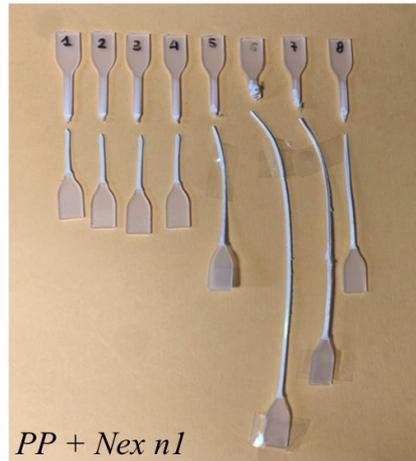
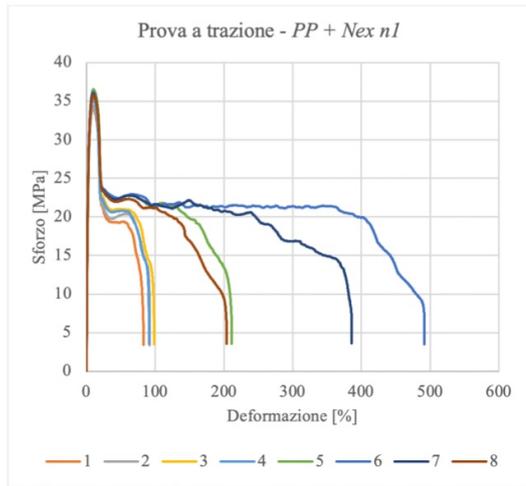


Figura 3.34 – A destra: curve sforzo vs deformazione. A sinistra: provini sottoposti alla prova di trazione.
Campioni: PP + Nex n1, PP + Nex n4, PP + Nex n6, PP + Nex n9

Numero di cicli	Modulo [MPa]	Sforzo a snervamento [MPa]	Deformazione a rottura [%]
PP + Nex n1	1148 ± 29	35,5 ± 0,9	80 ÷ 488 *
PP + Nex n4	1141 ± 29	35,6 ± 0,8	120 ± 32
PP + Nex n6	1142 ± 24	35,6 ± 0,4	131 ± 43
PP + Nex n9	1166 ± 43	36,0 ± 0,7	60 ÷ 250 *

I valori riportati con * sono riferiti ad un campione con comportamento non costante, per cui non ha senso parlare di valori medi.

Tabella 3.9 - Risultati delle prove di trazione per i campioni di PP + Nex lavorati in estrusore bivate per 9 cicli (190°C)

In *Figura 3.34* sono riportati i grafici sforzo-deformazione e i provini sottoposti alla prova di trazione per questo set di campioni. Dall'analisi di queste curve e dei dati riportati in *Tabella 3.9* risulta che:

- Globalmente sono stati registrati dei valori di deformazione a rottura superiori rispetto a quelli ottenuti per il PP puro, considerando che i provini che hanno ceduto prima presentano valori di allungamento confrontabili con quelli misurati per il PP vergine (*n0*).
- Due dei provini testati per il campione *PP + Nex n1* hanno raggiunto valori di deformazione a rottura del 375% e 490%, nettamente superiori rispetto ai valori misurati in media per il PP puro.
- Per quanto riguarda lo sforzo massimo, non si notano particolari differenze rispetto al materiale non additivato. Anche in questo caso, si individua un andamento costante all'aumentare del numero di estrusioni, nell'intorno di 36 MPa, come si può apprezzare dal grafico in *Figura 3.36*.
- Il modulo rimane piuttosto costante al variare del numero di estrusioni, come si può osservare nella *Figura 3.35*, e con valori confrontabili con quelli misurati per il PP puro.
- Diversamente da quanto osservato per il PP tal quale, in questo caso all'aumentare del numero di cicli si è rilevata una risposta meccanica piuttosto uniforme per i diversi provini analizzati per ciascun campione di materiale. Risulta, quindi, evidente il

contributo dato da Nex R201 in termini di omogeneità del comportamento meccanico nei vari provini testati. Fa eccezione *PP + Nex n9*, per il quale si individuano due famiglie: cinque dei sette provini testati hanno raggiunto una deformazione a rottura dell' $84 \pm 15 \%$, mentre gli altri due hanno subito una deformazione del $243 \pm 9 \%$ prima di arrivare a rottura definitiva. Si ipotizza che questo sia dovuto al fatto che *PP + Nex n9* è stato sottoposto comunque a 9 cicli di estrusione, a seguito dei quali sembra che l'additivo mostri minor efficacia.

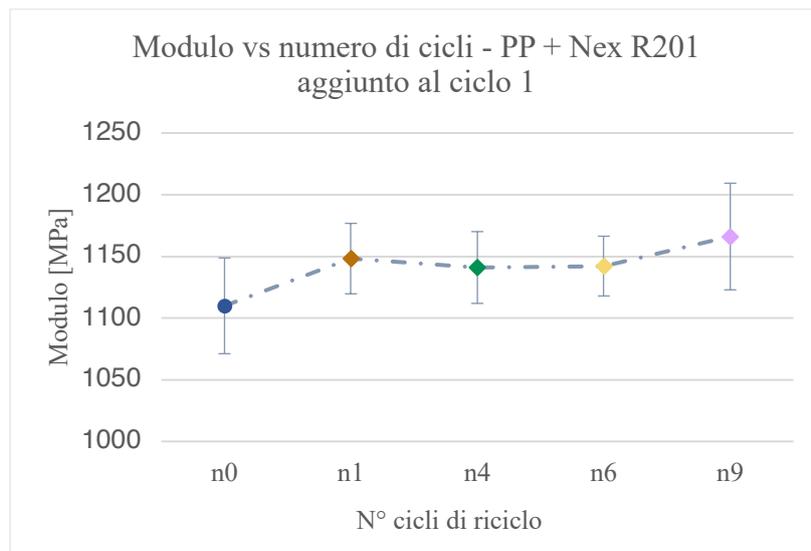


Figura 3.35 - Modulo in funzione del numero di cicli per i campioni di PP additivati al ciclo 1 (190°C)

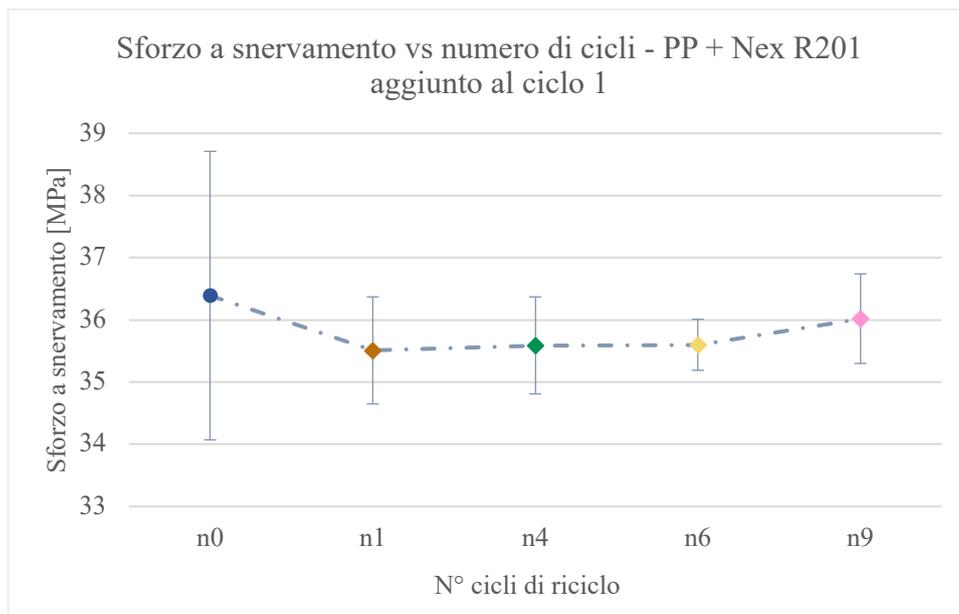


Figura 3.36 – Sforzo a snervamento in funzione del numero di cicli per i campioni di PP additivati al ciclo 1 (190°C)

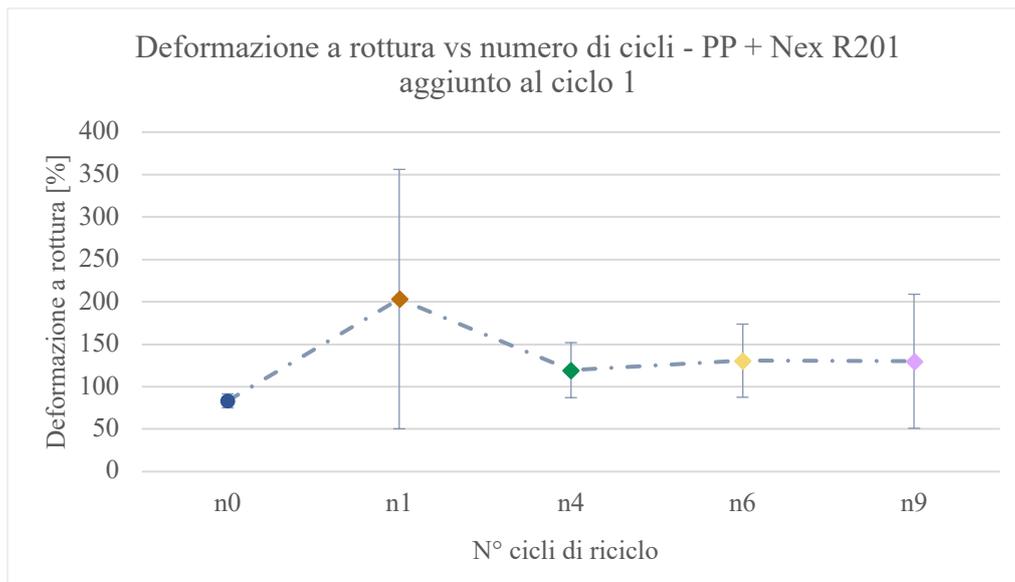


Figura 3.37 - Deformazione a rottura in funzione del numero di cicli per i campioni di PP additivati al ciclo 1 (190°C)

Osservando l'andamento della deformazione a rottura in funzione del numero di cicli riportato nella *Figura 3.37*, spicca la variabilità dei valori misurati per il *PP + Nex n1*. Si ipotizza che questo sia legato alla presenza di Nexamite® R201 all'interno un campione poco degradato, poiché sottoposto solamente ad un ciclo di estrusione. Probabilmente, essendo il PP poco degradato, le catene macromolecolari sono tutte piuttosto uniformi, per cui vi sono pochi punti in cui l'additivo riesce ad agganciarsi.

Nei grafici che seguono (*Figure 3.38, 3.39, 3.40*) sono confrontati gli andamenti di modulo, sforzo a snervamento e deformazione a rottura per i campioni di PP con aggiunta di additivo in fase di riciclo (ciclo 9) e in fase di compounding (ciclo 1).

Osservando il modulo di Young al variare del numero di cicli, si può concludere che il materiale additivato in fase di compounding mostra un aumento della rigidità più contenuto rispetto al PP puro e ciò è attribuibile alla presenza di Nexamite R201. Questo risultato è in linea con quanto ottenuto dalle analisi reologiche, secondo le quali il PP additivato va incontro ad una degradazione inferiore rispetto al PP processato tal quale.

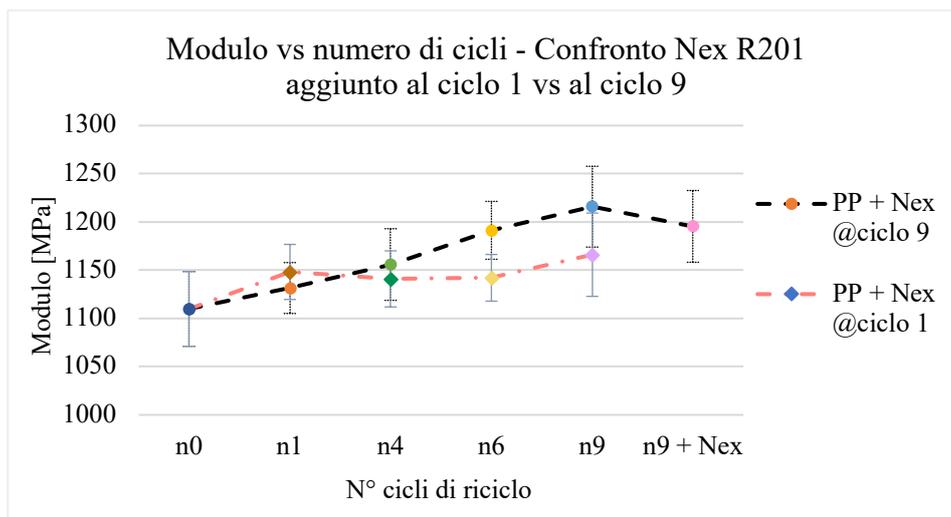


Figura 3.38 - Modulo in funzione del numero di cicli per i campioni di PP additivati al ciclo 9 vs al ciclo 1 (190°C)

Dall'analisi dello sforzo a rottura non vi sono differenze sostanziali tra i due gruppi di campioni. Infine, per il materiale additivato al ciclo 1 si sono ottenuti valori di allungamento a rottura decisamente maggiori rispetto al PP puro e ciò è imputabile alla presenza di catene macromolecolari più lunghe come effetto dell'azione di Nex R201.

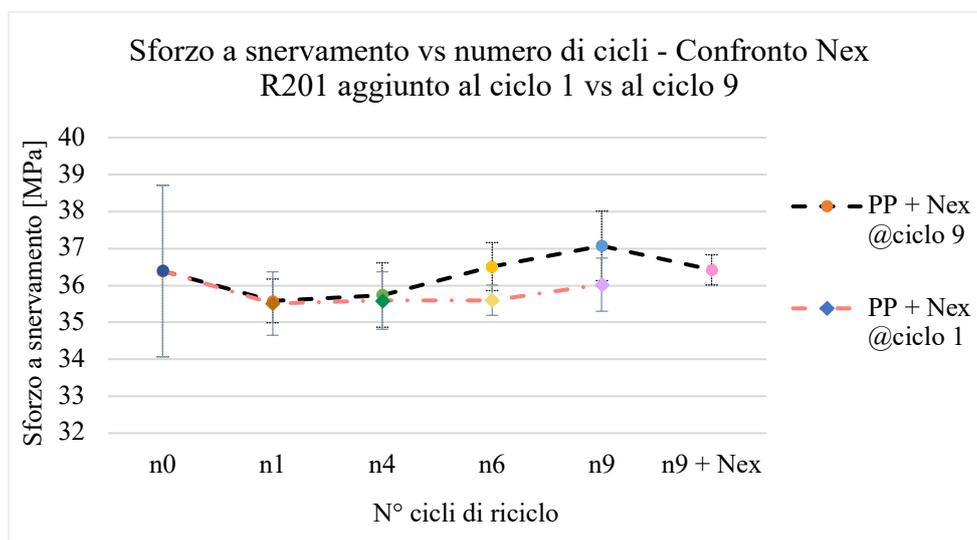


Figura 3.39 – Sforzo a snervamento in funzione del numero di cicli per i campioni di PP additivati al ciclo 9 vs al ciclo 1 (190°C)

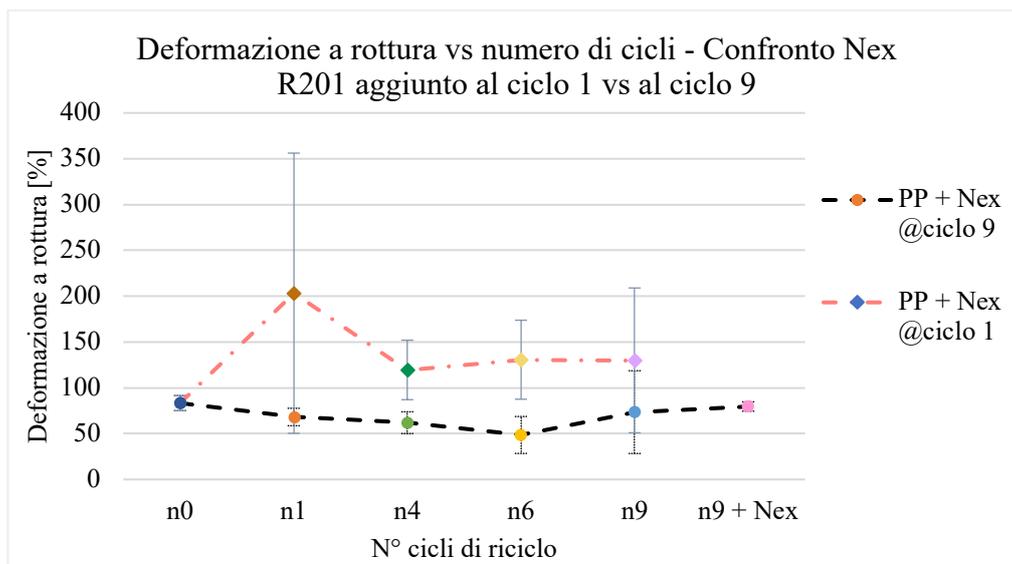


Figura 3.40 - Deformazione a rottura in funzione del numero di cicli per i campioni di PP additivati al ciclo 9 vs al ciclo 1 (190°C)

PP con aggiunta di Nexamite® R201 al ciclo 6

Anche i campioni lavorati a 220°C sono stati sottoposti alla prova di trazione; i risultati ottenuti sono riportati in *Tabella 3.10* e in *Figura 3.41*.

Numero di cicli	Modulo [MPa]	Sforzo a snervamento [MPa]	Deformazione a rottura [%]
n1 – 220°C	1258 ± 22	-	14 ± 2
n4 – 220°C	1288 ± 33	38,8 ± 0,6 *	16 ± 3
n6 – 220°C	1303 ± 24	-	12 ± 2
n6 + Nex – 220°C	1153 ± 40	-	12 ± 1

I valori riportati con * non sono attendibili poiché riferiti ad un campione con comportamento non costante, per cui non ha senso parlare di valori medi.

Tabella 3.10 - Risultati delle prove di trazione per i campioni di PP lavorati in estrusore bivate per 6 cicli (220°C)

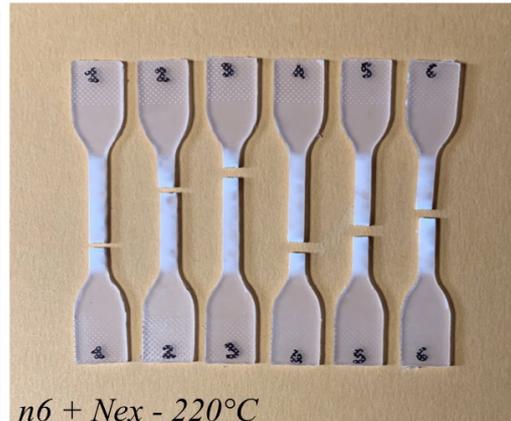
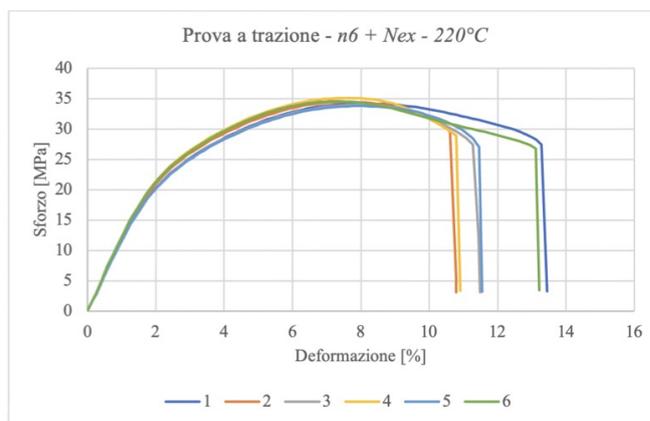
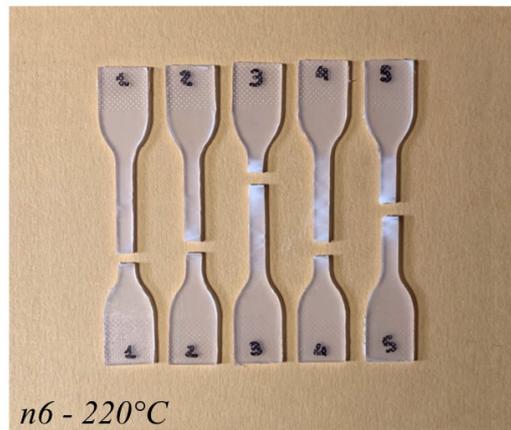
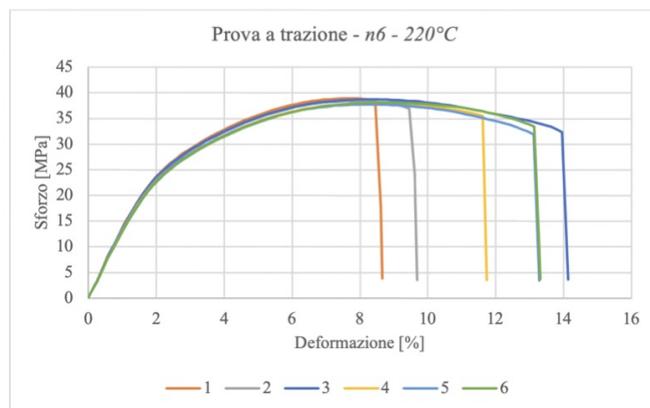
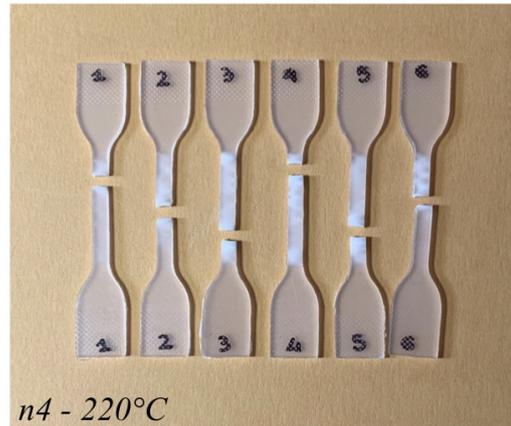
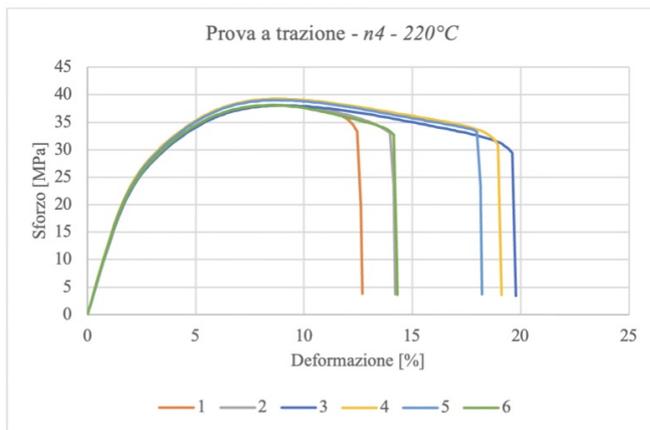
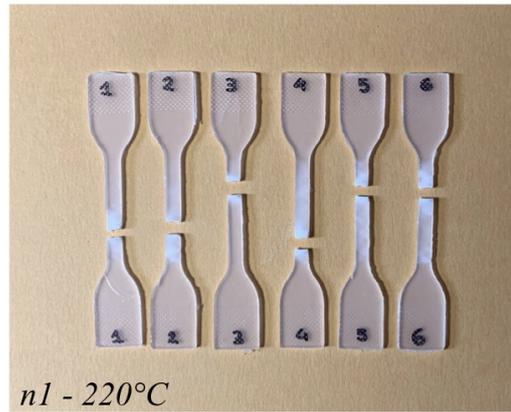
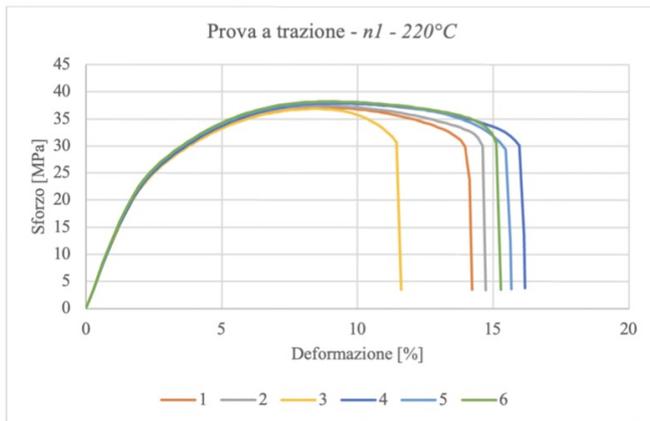


Figura 3.41 - A destra: curve sforzo vs deformazione. A sinistra: provini sottoposti alla prova di trazione. Campioni: n1 - 220°C, n4 - 220°C, n6 - 220°C, n6 + Nex - 220°C

Osservando le immagini relative ai provini testati e l'andamento delle curve sforzo-deformazione, si può dire che nel complesso la risposta meccanica ottenuta è abbastanza uniforme per tutti i provini analizzati per ciascun campione.

In generale, per i campioni lavorati a 220°C si è registrato un comportamento di tipo fragile: quasi la totalità dei provini testati non ha raggiunto la condizione di snervamento prima di giungere a rottura e i valori di allungamento massimo sono notevolmente inferiori rispetto a quelli stimati per i campioni lavorati a 190°C. Si è misurata, infatti, una deformazione a rottura media del 15% circa, decisamente più bassa rispetto a quella del PP *n0* (dell'ordine dell'80%), come mostra il grafico in *Figura 3.43*.

Tre dei sei provini testati per il campione *n4 - 220°C* hanno raggiunto la condizione di snervamento, seppur di entità molto limitata, in contrapposizione a quanto avvenuto per i campioni estrusi a 190°C.

Anche in questo caso si è registrato un aumento del modulo di Young all'aumentare del numero di cicli, come si può notare dal grafico in *Figura 3.42*, per effetto del crescente grado di degradazione del polimero; inoltre, per i campioni non additivati (*n1 - 220°C*, *n4 - 220°C*, *n6 - 220°C*), questo presenta valori leggermente superiori rispetto a quelli del PP lavorato a 190°C.

Per quanto riguarda il campione *n6 + Nex - 220°C*, si può notare una lieve diminuzione del modulo, pari a 1153 ± 40 MPa, in particolare in riferimento al valore ottenuto per *n6 - 220°C* (1303 ± 24 MPa). Ciò è imputabile alla presenza di Nex R201, ma in linea di massima non si evidenziano particolari miglioramenti dal punto di vista meccanico per questo campione, probabilmente dovuto al fatto che il PP a queste condizioni di lavorazione mostra una degradazione tale da attenuare l'azione dell'additivo.

Nel complesso, i risultati ottenuti sono in linea con quanto atteso. Difatti, come già evidenziato dalle analisi reologiche, questo set di provini risulta avere il maggior grado di degradazione tra i tre analizzati. Pertanto, è verosimile che presenti un effetto di infragilimento più accentuato, come conseguenza dei fenomeni degradativi di tipo strutturale subiti dal polimero.

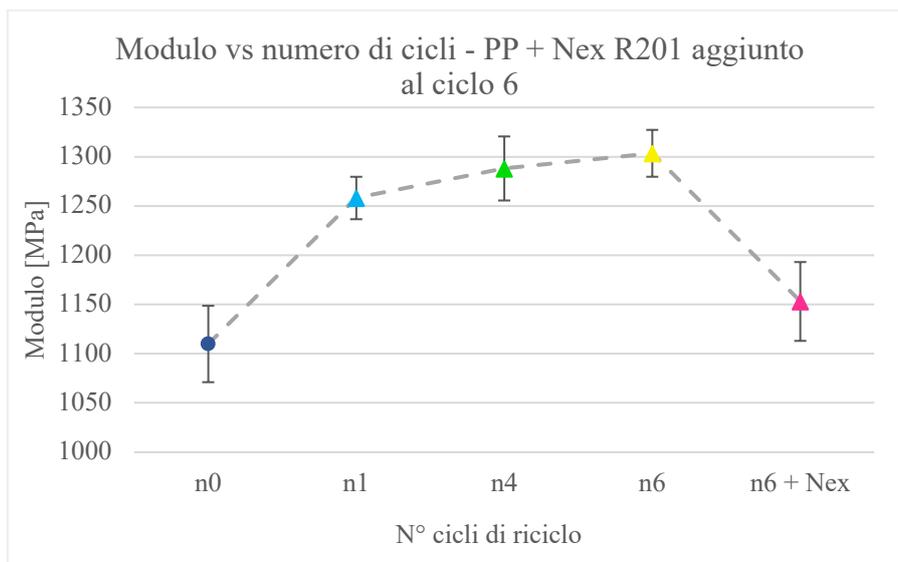


Figura 3.42 - Modulo in funzione del numero di cicli per i campioni di PP additivati al ciclo 6 (220°C)

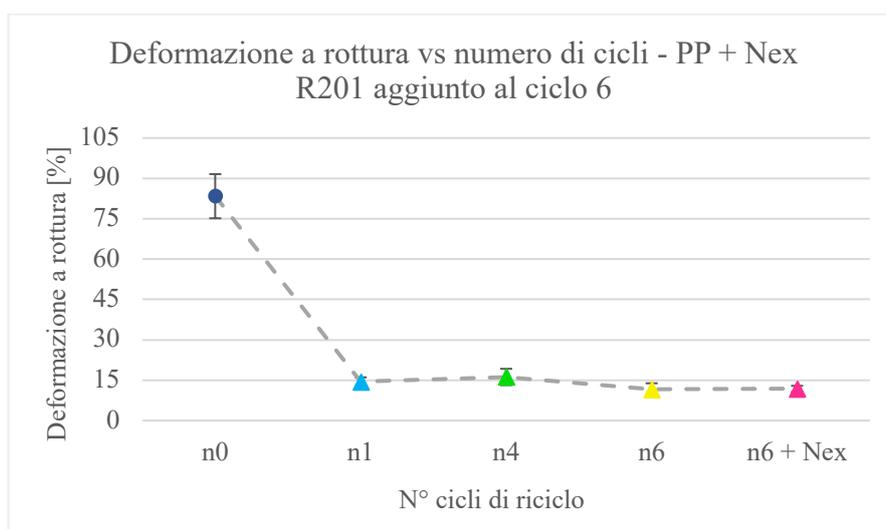


Figura 3.43 – Deformazione a rottura in funzione del numero di cicli per i campioni di PP additivati al ciclo 6 (220°C)

3.2 Polietilene (PE)

3.2.1 Compounding e preparazione dei campioni

Il compounding del PE è stato effettuato utilizzando il mini-estrusore. Si è trattato infatti di uno studio preliminare di simulazione della degradazione termomeccanica del materiale, effettuato nelle medesime modalità adottate per il PP.

Sono state fatte tre lavorazioni del PE puro, mantenendo la temperatura di estrusione costante in tutti e tre i casi e pari a 160°C e variando il tempo di permanenza del materiale all'interno della camera dello strumento. I tempi adottati sono: 3 min, 6 min e 9 min.

Successivamente è stato studiato il comportamento del PE in presenza dell'additivo Nexamite® R201, additivando anche in questo caso la matrice polimerica con il 5% in peso di Nex R201 prima di caricare il tutto all'interno del compounder. La temperatura adottata è la medesima (160°C), al fine di riprodurre la lavorazione effettuata per il materiale puro e valutare eventuali variazioni legate alla presenza di Nex R201. I campioni additivati sono stati lavorati per 6 min e 9 min.

Di tutti i campioni a base di PE sono stati prodotti i provini circolari mediante la pressa a piani paralleli descritta nel *Paragrafo 2.2.3*, sui quali sono state condotte le analisi reologiche attraverso il reometro rotazionale.

3.2.2 Analisi

3.2.2.1 Reologia

Le analisi reologiche sono state effettuate in modalità *frequency sweep* e ad una temperatura pari a 160°C.

Si riportano in *Figura 3.44* le curve di viscosità complessa in funzione del gradiente di deformazione per il PE vergine (non lavorato) e per i compound a base di PE puro (lavorato per 3 min, 6 min, 9 min).

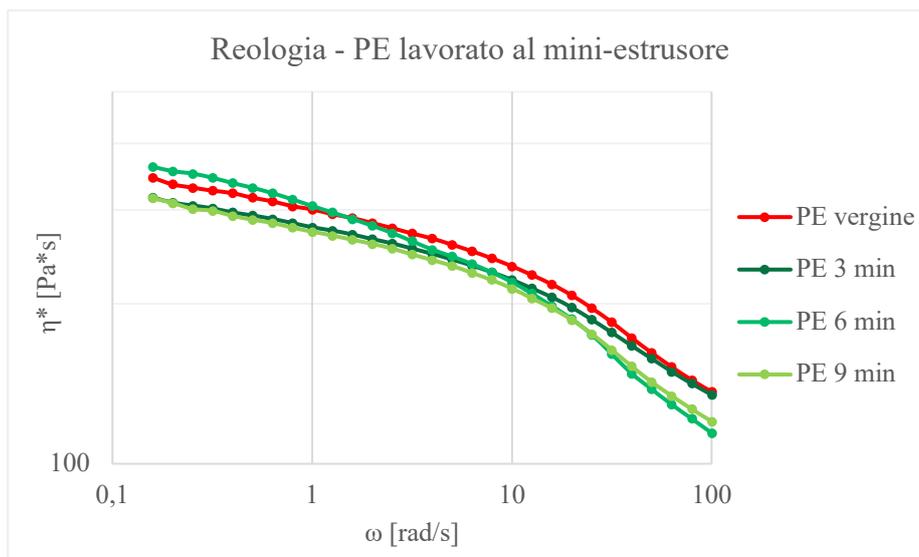


Figura 3.44 - Viscosità complessa vs frequenza per i campioni di PE lavorati al mini-estrusore

Come si può vedere dal grafico, i diversi campioni presentano andamenti circa confrontabili della viscosità. In generale non si rileva un plateau Newtoniano particolarmente accentuato; trattandosi, infatti, di un materiale ad alto peso molecolare e con elevato numero di entanglements, si ha una notevole variazione (diminuzione) della viscosità con il gradiente di deformazione. Questo effetto è molto più evidente ad alte frequenze, dove l'HDPE mostra marcato comportamento di shear-thinning.

Analizzando le diverse curve in funzione della lavorazione effettuata si può dire che:

- Il campione *PE 3 min* (curva verde scuro) a basse frequenze mostra valori di viscosità inferiori rispetto al *PE vergine* (curva rossa); questa differenza va a diminuire all'aumentare dello shear rate, fino a raggiungere lo stesso valore di viscosità in corrispondenza della frequenza massima.
- Per il campione *PE 6 min* (curva verde) a basse frequenze si sono registrati valori di viscosità superiori a quelli del *PE vergine*; questa tendenza si inverte ad alte frequenze, dove il campione presenta valori pressoché confrontabili con quelli del *PE 3 min*.
- Il campione *PE 9 min* (curva verde chiaro) mostra a basse frequenze valori di viscosità analoghi a quelli del *PE 3 min*, mentre ad elevati shear rate mostra un comportamento di shear-thinning decisamente meno accentuato.

È stata anche valutata l'influenza di Nexamite® R201 sulla viscosità del materiale lavorando la miscela di polimero e additivo alle stesse condizioni attuate per il polimero puro.

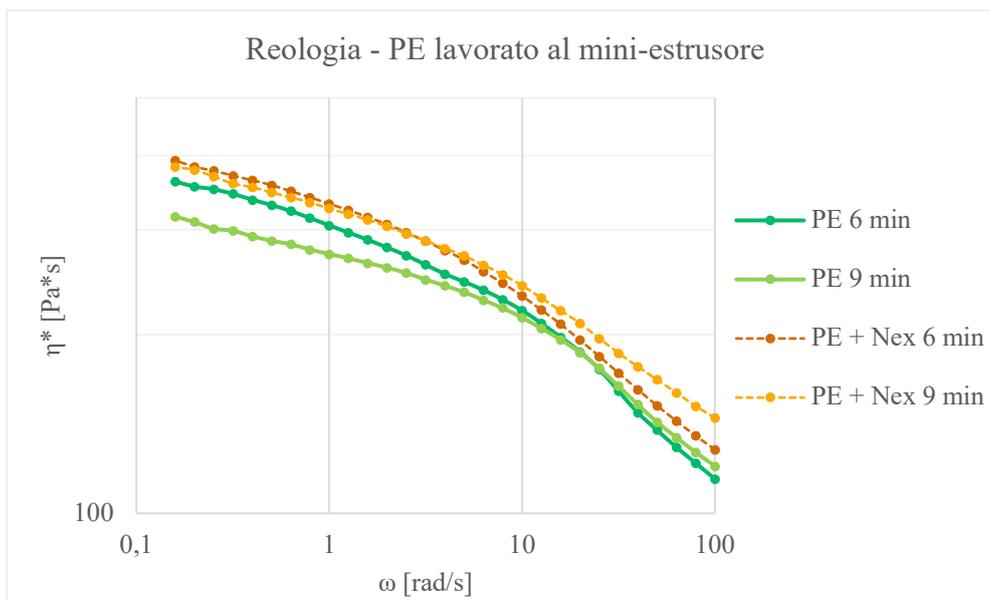


Figura 3.45 - Confronto viscosità complessa vs frequenza per i campioni PE e PE + Nex lavorati al mini-estrusore

Come si può osservare nel grafico in *Figura 3.45*, il PE in presenza di additivo mostra valori di viscosità maggiori rispetto al PE puro. Questo fenomeno è imputabile all'azione di Nex R201 di allungamento delle catene, che comporta un aumento del peso molecolare e quindi della viscosità del materiale.

Confrontando tra loro i due campioni additivati (*curva marrone* e *curva gialla*), si nota che a basse frequenze essi hanno viscosità confrontabili. Ad alte frequenze, invece, il campione *PE + Nex 6 min* presenta shear-thinning più marcato, analogamente a quanto osservato per il campione privo di additivo lavorato per 6 min.

Inoltre, per i campioni additivati il ginocchio della curva (zona di transizione) si osserva a frequenze inferiori rispetto a quanto osservato per i campioni non additivati.

Anche per i compound a base di HDPE si è effettuato il fitting delle curve reologiche secondo i modelli matematici di Cross e di Carreau. In questo caso, si è ottenuto un fitting migliore con il modello di Cross (*Formula (2)*). Si riporta in *Figura 3.46* l'andamento della viscosità a zero-shear nelle diverse modalità di lavorazione eseguite, in linea con le considerazioni fatte sulle curve reologiche ottenute.

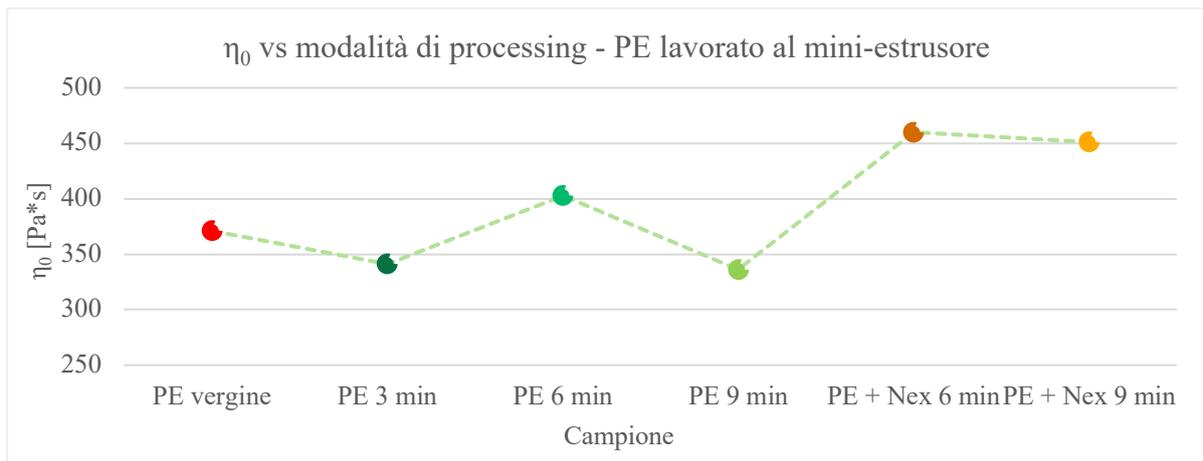


Figura 3.46 - Viscosità complessa vs frequenza per i campioni di PE lavorati al mini-estrusore

Dall'analisi delle curve reologiche e di η_0 nelle diverse modalità di processing, si può dire che gli andamenti osservati nei campioni all'aumentare del tempo di residenza all'interno del compounder sono coerenti con i fenomeni degradativi che avvengono nel PE all'aumentare dello stress termomeccanico applicato. Infatti, in condizioni di degradazione più moderate il PE segue un cammino degradativo che procede per ricombinazione (reticolazione), con conseguente aumento del peso molecolare e quindi della viscosità. Invece, in condizioni di degradazione più estreme, esso degrada seguendo il meccanismo di scissione di catena, con conseguente diminuzione del peso molecolare e della viscosità.

Ciò spiegherebbe l'aumento di viscosità osservato nel campione lavorato per 6 min, a differenza di quanto osservato per il campione lavorato per 3 min, probabilmente perché troppo poco degradato, e per il campione lavorato per 9 min, probabilmente perché già ad uno stadio più avanzato di degradazione (scissione di catena).

Inoltre, risultano evidenti gli effetti dati dalla presenza di Nex R201, in particolar modo osservando l'andamento della viscosità a zero-shear. Infatti, in presenza di additivo si sono ottenuti valori più elevati rispetto ai corrispettivi campioni non additivati, attribuibili proprio all'effetto dell'additivo; in aggiunta, il salto che c'è tra i campioni lavorati per 6 min e per 9 min è decisamente più contenuto per la miscela di PE + Nex rispetto a quanto si osserva per il PE puro.

3.3 Scaglie di poliolefine

3.3.1 Compounding e preparazione dei campioni

Il compounding delle scaglie di poliolefine è stato effettuato utilizzando l'estrusore bivate corotante. Prima di procedere con l'estrusione le scaglie sono state ulteriormente macinate utilizzando il tritratore, così da ottenere una pezzatura ottimale per garantire una portata costante alla bocca dell'estrusore.

Inizialmente la temperatura impostata per i sette tratti del compounder è stata di 190°C. Tuttavia, l'estruso risultava non continuo, disomogeneo e irregolare e presentava infusi al suo interno, per cui la temperatura è stata portata a 220°C, ottenendo un filamento più omogeneo (*Figura 3.47*).



Figura 3.47 – Scaglie tal quali lavorate in estrusore e successivamente pellettizzate

Inoltre, la velocità di rotazione delle viti adottata è stata di 100 rpm poiché, impostando 150 rpm come per le lavorazioni fatte sul PP si erano riscontrate delle difficoltà nel mantenere il filamento estruso continuo. Con il valore adottato successivamente (100 rpm) questo problema non si è più verificato.

La presenza di infusi è riconducibile verosimilmente alla provenienza del materiale. Infatti, le scaglie utilizzate provengono da raccolta differenziata di bottiglie in plastica, per cui è probabile che a seguito dei diversi step di separazione il flusso di materiale uscente non fosse perfettamente puro, ma vi fossero tracce di PET o altri materiali originariamente presenti nei manufatti. Nell'ipotesi in cui le porzioni di materiale non perfettamente fuse siano di PET, comunemente utilizzato per produrre il corpo delle bottiglie, si spiegherebbe il perché questo non sia fuso del tutto, avendo una temperatura di fusione di circa 260°C [28][29].

Pertanto, è stata studiata la composizione delle scaglie polimeriche seguendo una procedura di separazione per flottazione (*sink-float*) [30]. È stato preso un campione di scaglie (circa 6 g); queste sono state immerse in un becher contenente acqua e delle gocce di tensioattivo (6 gocce ogni 100 ml di acqua) e agitate con una bacchetta affinché si separassero in funzione della loro densità (*Figura 3.48*). Sono quindi state prelevate separatamente le scaglie galleggianti (*float*), aventi densità inferiore rispetto a quella dell'acqua ($\rho_{\text{acqua}} \approx 1000 \text{ kg/m}^3$), e quelle affondate (*sink*), di densità maggiore rispetto all'acqua (*Figura 3.49*). Sia le scaglie *float* che le scaglie *sink* sono state lavate con acqua per rimuovere possibili tracce di tensioattivo, asciugate e successivamente essiccate in stufa a vuoto a 80°C per tutta la notte per rimuovere i residui di umidità. Sono quindi state pesate separatamente, al fine di individuare la percentuale relativa alla frazione galleggiante (95%) e quella relativa alla frazione affondata (5%). A seguire, le scaglie sono state analizzate mediante lo spettrofotometro per individuare la loro composizione.



Figura 3.48 – Processo di separazione sink-float delle scaglie di poliolefine



Figura 3.49 - A destra: scaglie sink, a sinistra: scaglie float a seguito del processo di separazione

Per quanto riguarda le scaglie *float*, dalle analisi IR (*Figura 3.50*) si è ricavato che circa il 67% dei frammenti analizzati è costituito da PE, mentre la percentuale restante è di PP. Le scaglie *sink* analizzate, invece, sono risultate essere tutte di PET, coerentemente con le supposizioni fatte durante le estrusioni.

Pertanto, la composizione complessiva delle scaglie risulta essere indicativamente: 64% PE, 31% PP, 5% PET.

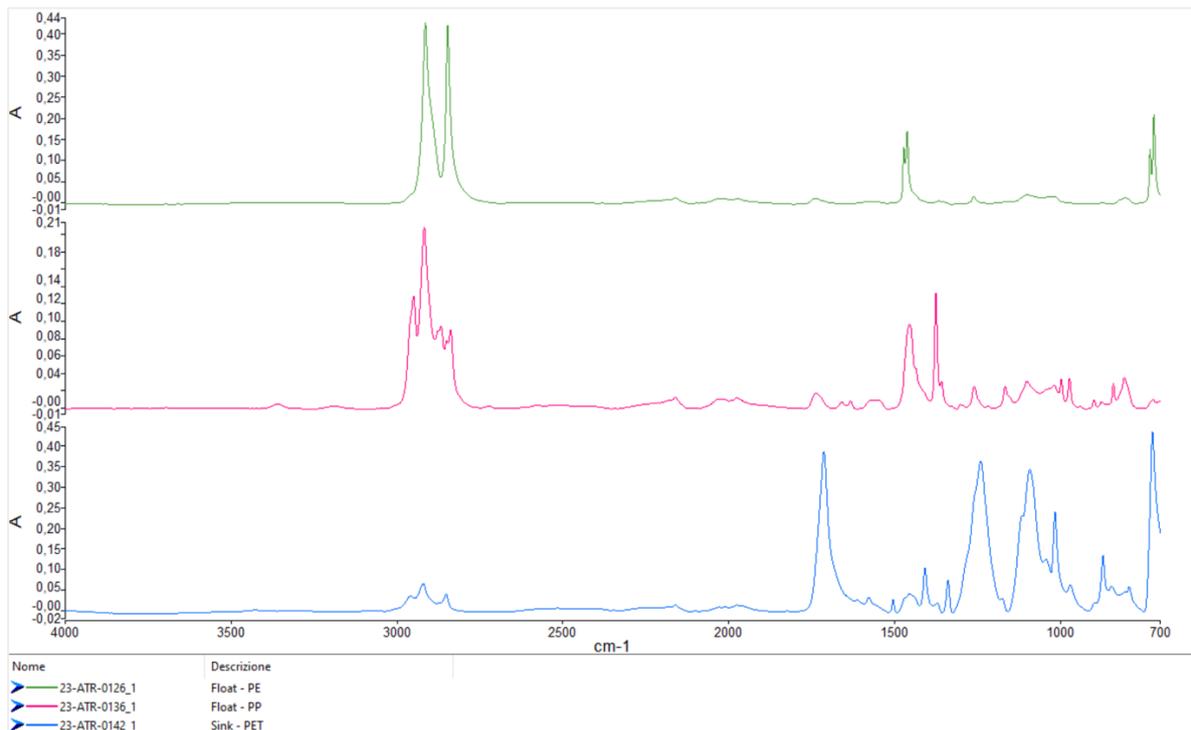


Figura 3.50 - Spettri IR di tre campioni di scaglie. Dall'alto verso il basso: PE (float), PP (float), PET (sink)

Sulle scaglie di poliolefine sono stati effettuati due diversi compounding attraverso l'estrusore bivate:

- uno con solo scaglie, mimando il reprocessing dei materiali provenienti dalla raccolta differenziata;
- uno con scaglie + il 5% wt di Nex R201, per valutare se la presenza dell'additivo possa portare dei benefici alle proprietà del materiale riprocessato.

Per porre i due materiali a confronto, gli estrusi sono stati pellettizzati e si sono realizzati i provini circolari mediante la pressa a piani caldi per le analisi reologiche e i provini a osso di cane mediante la pressa a iniezione per lo studio delle proprietà meccaniche (*Figura 3.51*).



Figura 3.51 – Campione Scaglie estruse. A destra: provino per analisi reologica. A sinistra: provino per prova di trazione.

3.3.2 Analisi

Le analisi condotte per valutare le proprietà delle scaglie e degli estrusi prodotti utilizzandole come materiale di partenza sono:

- Analisi reologica, al fine di valutare l'andamento della viscosità al variare del gradiente di deformazione imposto al materiale;
- Analisi calorimetrica (DSC), al fine di valutare la cristallinità del materiale e la sua temperatura di fusione;
- Prove meccaniche a trazione, al fine di valutare le proprietà meccaniche del materiale riciclato (modulo elastico, deformazione a rottura e sforzo a snervamento).

3.3.2.1 Reologia

La reologia dei campioni è stata studiata utilizzando il reometro rotazionale descritto nel *Paragrafo 2.2.5.2*. Le prove sono state effettuate in modalità *frequency sweep* impostando una temperatura pari a 220°C.

Analizzando il grafico in *Figura 3.52*, si nota che i due campioni presentano un andamento della viscosità spiccatamente non-Newtoniano a bassi shear rate. Si assiste ad una decrescita della viscosità quasi lineare al variare della frequenza. Questo comportamento può essere dovuto alla presenza di residui di PET oppure all'interazione delle catene di PE e PP.

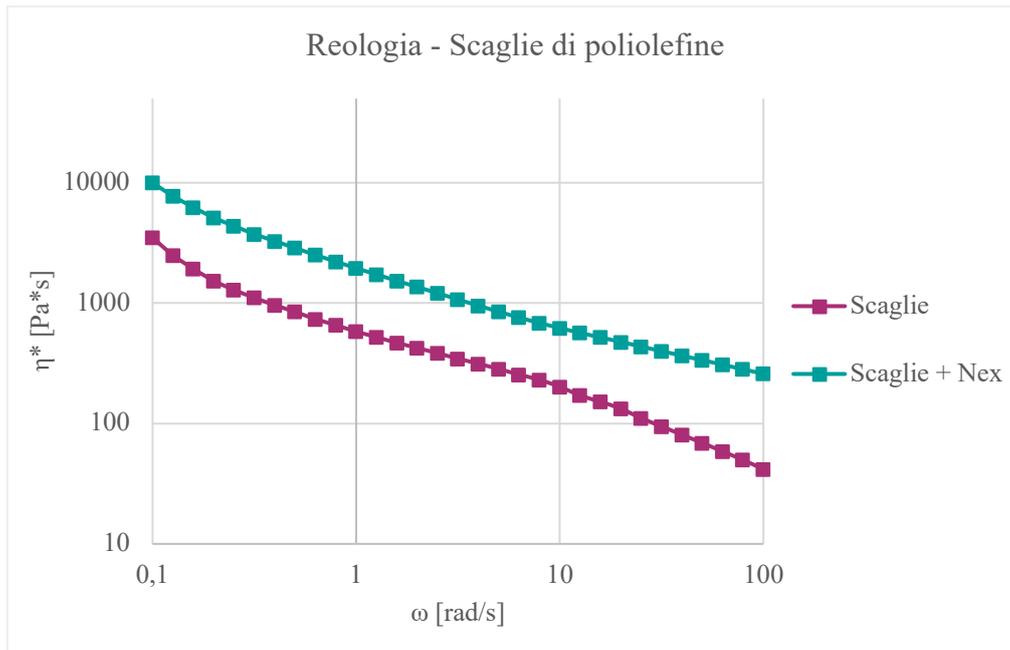


Figura 3.52 - Viscosità complessa vs frequenza per i campioni Scaglie e Scaglie + Nex a confronto

Per questi campioni le curve sperimentali sono state fittate con il modello modificato di Carreau, il quale si applica ai materiali che presentano comportamento non-Newtoniano. Di seguito si riporta l'equazione utilizzata per calcolare la viscosità a zero-shear:

$$\eta(\omega) = \eta_0 [1 + (\lambda\omega^2)]^{\frac{n-1}{2}} + \frac{\sigma_0}{\omega} \quad (3)$$

Dove η_0 è la viscosità a zero-shear, n è il coefficiente della legge di potenza, λ è il tempo di rilassamento e σ_0 è lo yield stress.

I valori di η_0 calcolati per i due campioni sono: 359 Pa*s per le scaglie estruse tal quali e 1763 Pa*s per le scaglie estruse con aggiunta di Nex R201.

Dal confronto delle due curve emerge come il campione additivato (Scaglie + Nex) si trovi a valori di viscosità nettamente più elevati (circa il doppio) rispetto al campione privo di additivo. Questo risultato è confermato anche dai valori di η_0 ricavati. Ciò mette in risalto l'effetto dato dalla presenza di Nexamite® R201 il quale, tramite la formazione di ramificazioni e l'azione di chain extender, aumenta il peso molecolare del materiale e di conseguenza la sua viscosità. Inoltre, esso ha anche un'azione compatibilizzante per il blend PP-PE, per cui l'aumento di viscosità può essere attribuito anche a questo effetto.

3.3.2.2 DSC

I risultati ottenuti dall'analisi DSC, condotta su un campione di materiale estruso (escludendo gli infusi di PET) per entrambi i filamenti prodotti, sono riportati in *Figura 3.53* e in *Tabella 3.11*.

Come si può notare dal grafico, sia nella curva del raffreddamento che in quella del riscaldamento sono presenti due picchi. Quello più pronunciato è attribuibile al PE, mentre quello di intensità inferiore è associato al PP. La presenza di due picchi distinti è imputabile al fatto che PP e PE in blend si comportano come polimeri immiscibili [31].

La percentuale di cristallinità riportata in tabella è riferita al secondo riscaldamento ed è stata calcolata utilizzando la *Formula (1)* (*Paragrafo 3.1.2.4*). In questo caso, per il PE è stato utilizzato come valore di riferimento dell'entalpia di fusione (ΔH_{melt}^0) 293 J/g, riferito ad un campione di PE 100% cristallino [32]; per il PP, invece, è stato utilizzato come valore di riferimento il medesimo valore adottato per i compound a base di PP (207 J/g) [24]. Poiché si sta trattando una miscela polimerica, per il calcolo della percentuale di cristallinità per ciascuno dei due materiali, i valori di riferimento sono stati riscritti in funzione della composizione del materiale.

Campione		T_{melt} [°C]	ΔH_{melt} [J/g]	Cristallinità [%]
Scaglie	Picco PE	131,3	88,15	44,9
	Picco PP	161,45	31,41	45,98
Scaglie + Nex	Picco PE	131,22	100,5	53,59
	Picco PP	162,17	30,98	48,28

Tabella 3.11 - Risultati analisi DSC per i campioni a base di scaglie di poliolefine

Osservando i dati in tabella, si può notare che la temperatura di fusione misurata in corrispondenza del picco del PE è prossima al valore riportato nella scheda tecnica del materiale. Per quanto riguarda il picco del PP, la temperatura di fusione ricavata è leggermente inferiore, ma comunque confrontabile, rispetto a quella misurata per i campioni di PP lavorati in estrusore bivite.

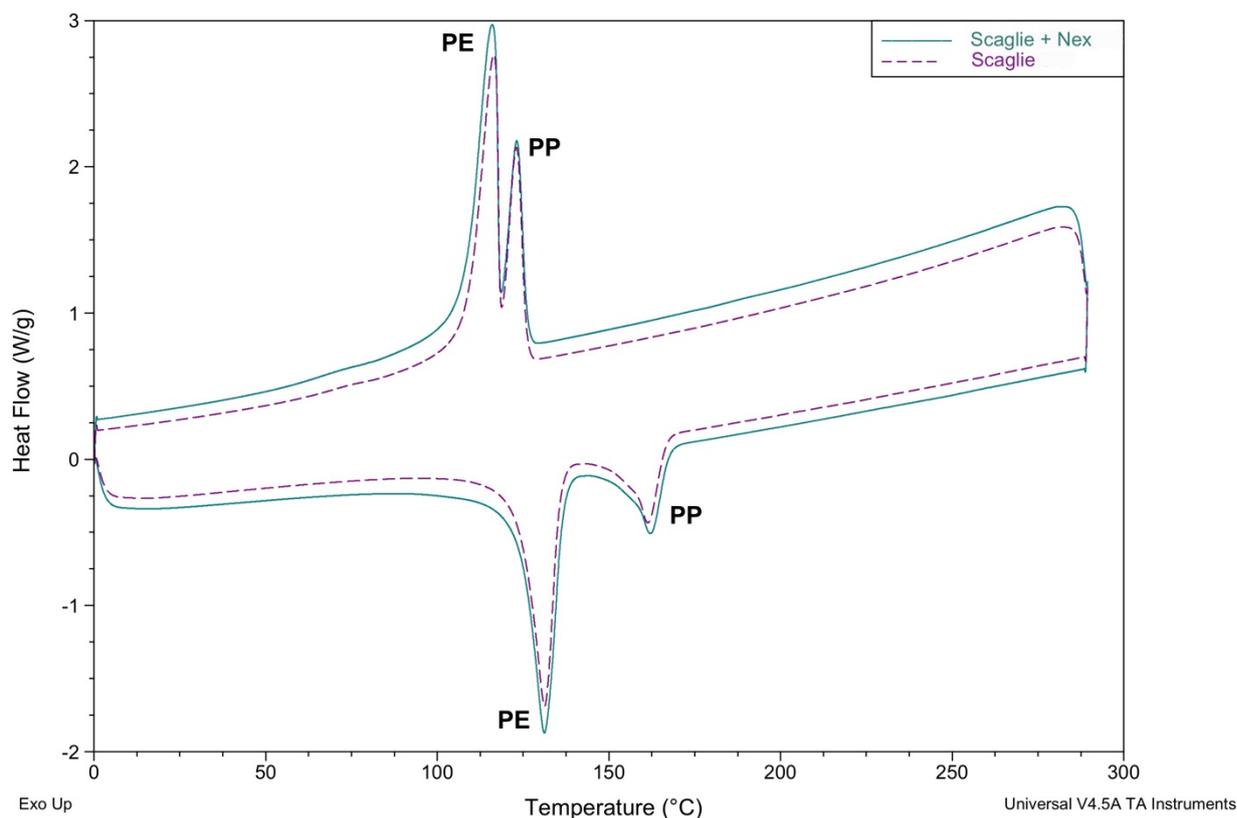


Figura 3.53 - Analisi DSC dei campioni Scaglie e Scaglie + Nex

Riguardo la percentuale di cristallinità, in riferimento al picco attribuito al PP si è rilevato un leggero aumento per il campione *Scaglie + Nex* rispetto al campione non additivato. Anche per il PE si è registrato un aumento di cristallinità nel campione additivato, di entità nettamente superiore a quanto osservato nel PP. Queste variazioni della cristallinità tra i due campioni probabilmente sono legate a fenomeni di reticolazione innescati dalla presenza di Nexamite® R201; il fatto che l'aumento sia più accentuato per il PE può essere correlato alla sua predisposizione al crosslinking (per via della sua struttura chimica e del suo meccanismo di degradazione).

Inoltre, si nota che la percentuale di cristallinità misurata per la componente di PP del campione *Scaglie estruse* è confrontabile con il valore misurato per il PP *n0* (circa 46%) nel *Paragrafo 3.1.2.4*. Per quanto riguarda il PE, invece, il grado di cristallinità generalmente varia tra circa il 46% e il 74%, a seconda della tipologia di polietilene considerata (rispettivamente LDPE e HDPE) [33]; in questo caso per il campione di *Scaglie estruse* per la componente di PE si è registrato un valore inferiore rispetto a quello caratteristico del materiale puro. Si può ipotizzare che la diminuzione osservata sia legata alla presenza di PP e alla scarsa interazione del PE con esso.

3.3.2.3 Prove meccaniche

Sui materiali prodotti a partire dalle scaglie di poliolefine sono state effettuate le prove di trazione; in particolare, si sono analizzate tre tipologie di campioni:

- Scaglie tal quali, non sottoposte ad estrusione
- Scaglie lavorate in estrusore
- Scaglie estruse in presenza di Nexamite® R201.

In primo luogo, sono stati testati i provini realizzati a partire dalle scaglie di poliolefine inserite direttamente all'interno della pressa a iniezione, di cui è riportata un'immagine prima di effettuare la prova in *Figura 3.54*.

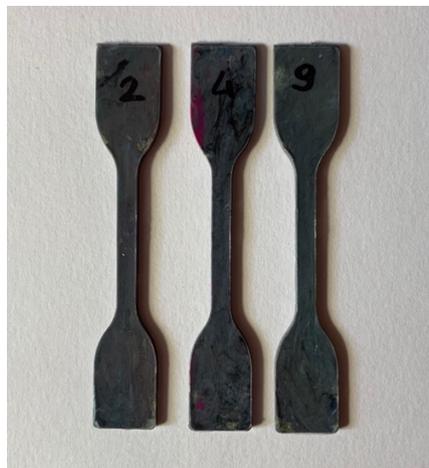


Figura 3.54 - Provini a osso di cane di Scaglie (non lavorate) prima del test a trazione

Successivamente, sono stati sottoposti al test i provini prodotti a partire dai pellet dei filamenti di *Scaglie lavorate in estrusore* e della miscela *Scaglie + Nex R201* lavorata in estrusore.

I risultati delle analisi condotte e le immagini relative ai provini sottoposti al test sono riportati in *Figura 3.55* e in *Tabella 3.12*.

In prima analisi si nota che tutti i provini hanno raggiunto la condizione di snervamento prima di giungere a rottura. Inoltre, concentrandosi sulla zona di tratto utile in cui è avvenuta la rottura dei provini, essa appare “sfilacciata”.

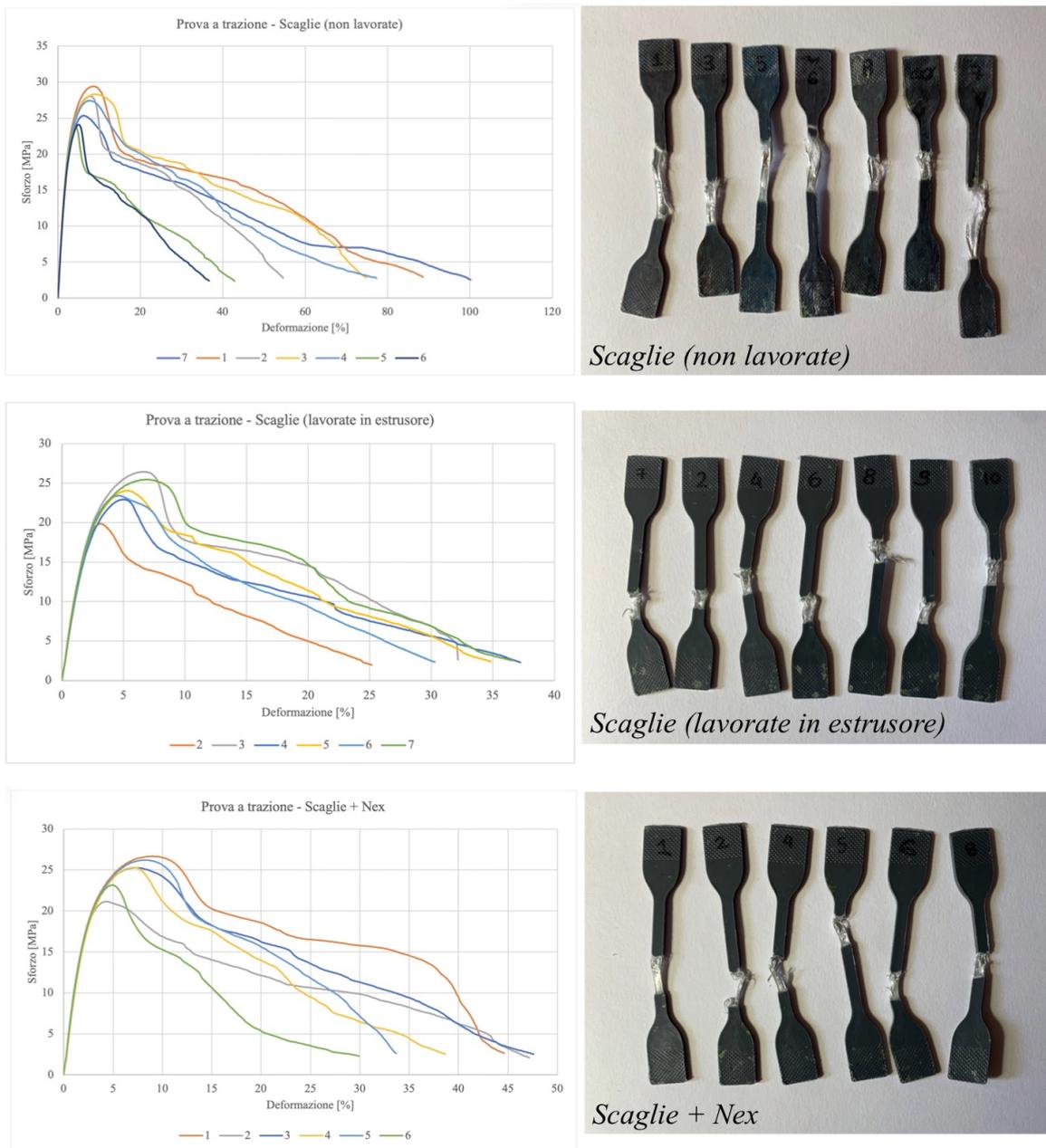


Figura 3.55 - A destra: curve sforzo vs deformazione. A sinistra: provini sottoposti alla prova di trazione. Campioni: Scaglie (non lavorate), Scaglie (lavorate in estrusore), Scaglie + Nex

Osservando le curve sforzo-deformazione, si evidenzia che il campione di *Scaglie non lavorate* ha raggiunto valori di deformazione decisamente più elevati rispetto ai campioni sottoposti a estrusione.

Questo risultato può essere dovuto ad una possibile maggiore percentuale di PE all'interno di alcuni dei provini testati, il quale tipicamente raggiunge valori di deformazione a rottura dell'ordine di 300%. Infatti, le scaglie utilizzate per produrre questi provini non sono state miscelate all'interno dell'estrusore, quindi è verosimile quanto ipotizzato. Ciò spiegherebbe

anche la disuniformità del comportamento meccanico tra i diversi provini, come si può osservare nel grafico in *Figura 3.58*, dove la deviazione standard oscilla in un range piuttosto ampio, che va dal 45% al 90% circa.

Campione	Modulo [MPa]	Sforzo a snervamento [MPa]	Deformazione a rottura [%]
Scaglie (non lavorate)	962,7 ± 19,2	26,6 ± 2,2	40 ÷ 100 *
Scaglie (lavorate in estrusore)	953,9 ± 27,4	23,7 ± 2,3	32,7 ± 4,6
Scaglie + Nex	884,5 ± 38,7	24,6 ± 2,1	40,3 ± 7,4

I valori riportati con * sono riferiti ad un campione con comportamento non costante, per cui non ha senso parlare di valori medi.

Tabella 3.12 - Risultati prove di trazione per i campioni a base di scaglie di poliolefine

Per i campioni di scaglie lavorate in estrusore, il comportamento meccanico risulta più omogeneo tra i diversi provini testati, con minore variabilità dei valori di deformazione a rottura rilevati. Si può supporre che questo sia correlato alla miscelazione avvenuta in estrusore delle scaglie di PE con le scaglie di PP, conferendo al materiale finale una risposta meccanica intermedia tra quella dei due materiali trattati singolarmente.

Per il campione *Scaglie + Nex*, i provini hanno raggiunto valori di deformazione a rottura maggiori rispetto ai corrispettivi privi di additivo. Questo è riconducibile all'aggiunta di Nexamite® R201, poiché esso, oltre ad allungare le catene e favorire la formazione di ramificazioni, funge anche da compatibilizzante per il blend PP/PE.

In *Figura 3.56, 3.57, 3.58* sono riportati rispettivamente i valori di modulo elastico, sforzo a snervamento e deformazione a rottura per i tre campioni.

Osservando gli andamenti, si può concludere che l'additivo riesce a:

- abbassare il modulo della miscela, quindi ridurre la sua rigidità
- aumentare lievemente la deformazione a rottura, consentendo quindi un allungamento maggiore. Ciò è correlato alla diminuzione del modulo.

Complessivamente, quindi, si può dire che il materiale in presenza di additivo presenta un miglioramento delle proprietà meccaniche rispetto al materiale estruso tal quale, tenendo come

riferimento i valori ottenuti per le scaglie non lavorate, che possono essere assimilati alle proprietà dei diversi manufatti giunti a fine vita.

Come emerso da questo studio, ad ogni ciclo di riciclo si assiste ad una diminuzione, seppur minima, delle proprietà del materiale di partenza. Risulta quindi evidente che anche un lieve recupero di tali proprietà è estremamente vantaggioso allo scopo di allungare il più possibile la vita utile dei polimeri comunemente utilizzati.

Questo risultato è molto importante in un'ottica di applicabilità dell'additivo all'interno del processo di riciclo secondario delle poliolefine provenienti da raccolta differenziata al fine di garantire delle proprietà del materiale riciclato il più adeguate possibile alle future applicazioni.

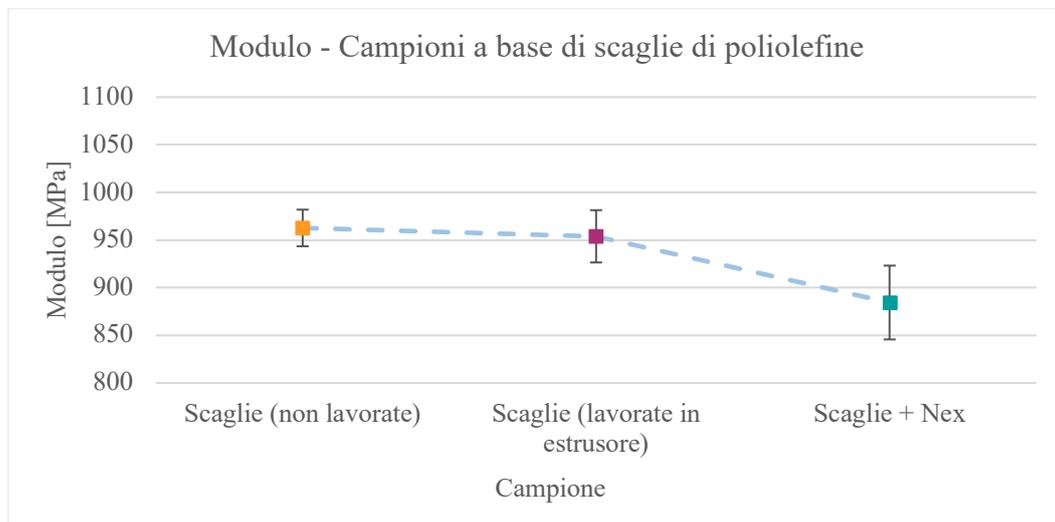


Figura 3.56 - Modulo a confronto tra i campioni a base di scaglie di poliolefine

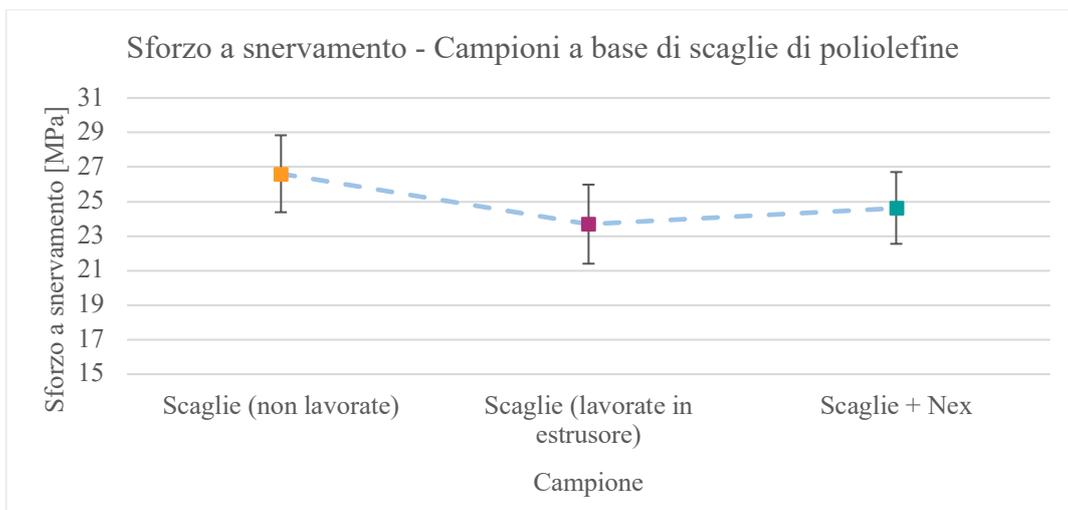


Figura 3.57 - Sforzo a snervamento a confronto tra i campioni a base di scaglie di poliolefine

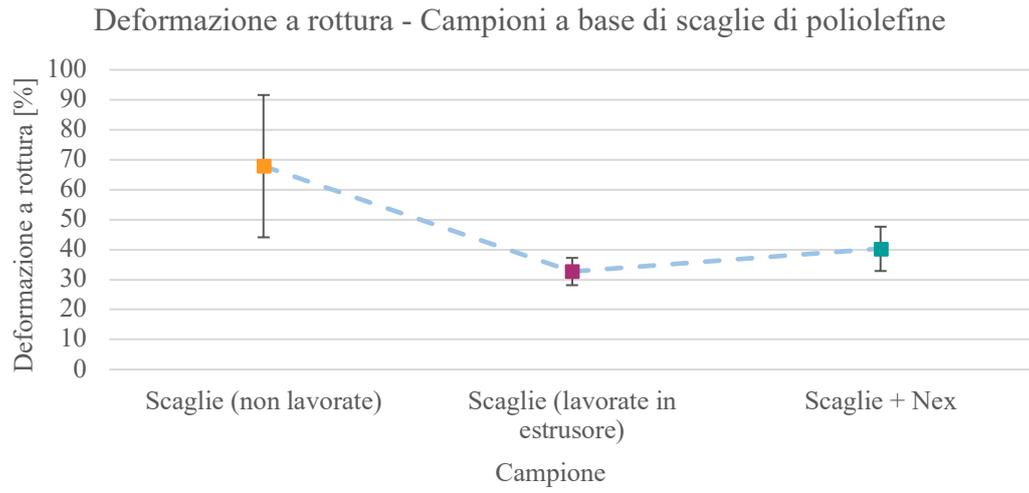


Figura 3.58 – Deformazione a rottura a confronto tra i campioni a base di scaglie di poliolefine

4. Conclusioni

Dagli studi condotti si è osservato che il polipropilene durante il reprocessing termomeccanico va incontro a degradazione di tipo strutturale, non funzionale, esattamente come riportato negli studi precedenti fatti in questo ambito [25][27].

Dalle analisi reologiche è emerso che, coerentemente con quanto atteso in virtù del suo meccanismo degradativo, il PP all'aumentare del numero di cicli di riciclo perde viscosità per via della diminuzione del peso molecolare e del numero di entanglements. Un'altra proprietà fortemente influenzata dalla scissione delle catene è la cristallinità, per la quale si è rilevato un aumento al variare del numero di cicli, in risposta all'accorciamento delle catene macromolecolari. Anche in questo studio come nei precedenti, si è individuata una diminuzione delle principali proprietà meccaniche del materiale al crescere del suo grado di degradazione: complessivamente l'effetto è di infragilimento del materiale, con aumento del modulo elastico e diminuzione dell'allungamento a rottura.

Si è inoltre osservato che le variazioni subite dalle proprietà del materiale sono tanto più accentuate quanto più sono severe le condizioni di reprocessing adottate. Infatti, per tutte le proprietà analizzate si è riscontrato un notevole peggioramento per i campioni lavorati a 220°C, rispetto a quelli lavorati a 190°C.

In generale, si è osservato un discreto miglioramento delle caratteristiche del PP quando riciclato con aggiunta di Nexamite® R201.

Si è dimostrato poi che l'aggiunta di Nexamite® R201 in fase di compounding comporta svariati benefici in termini di proprietà del materiale e di risposta dello stesso alla degradazione. Infatti, si sono osservate delle prestazioni del materiale lavorato con Nex R201 addirittura superiori a quelle del polimero vergine, come emerso dalle analisi reologiche, termiche e meccaniche.

Tuttavia, è complicato prevedere l'attuazione di ciò a livello industriale, poiché bisognerebbe modificare/adattare tutti i processi produttivi in modo tale da effettuare la miscelazione dell'additivo con il polimero vergine a monte del processo. Facendo ciò, si verrebbe meno ad uno dei principi fondamentali del riciclo, quale la sostenibilità economica, con conseguente predilezione dei processi tradizionali, impattanti dal punto di vista ambientale ma ormai consolidati.

Anche nel caso reale studiato di riciclo di una miscela poliolefinica proveniente da RSU si sono visti gli effetti positivi sulle proprietà finali dati dall'aggiunta di Nexamite® R201. Si sono infatti osservati miglioramenti in termini di viscosità e di proprietà meccaniche (modulo inferiore, deformazione a rottura maggiore) strettamente correlati alle modifiche strutturali di ramificazione e allungamento delle catene promosse dall'additivo e alla sua azione compatibilizzante.

Si può quindi concludere che l'additivo prodotto dalla Nexam Chemical mostra le prestazioni attese di miglioramento delle proprietà delle poliolefine riciclate; resta da valutarne l'attuabilità su vasta scala ed il rapporto costo/benefici.

5. Materiale supplementare

Come anticipato nel *Paragrafo 3.1.2.4*, di seguito si riportano le curve ottenute dalle analisi DSC condotte sulle formulazioni a base di PP.

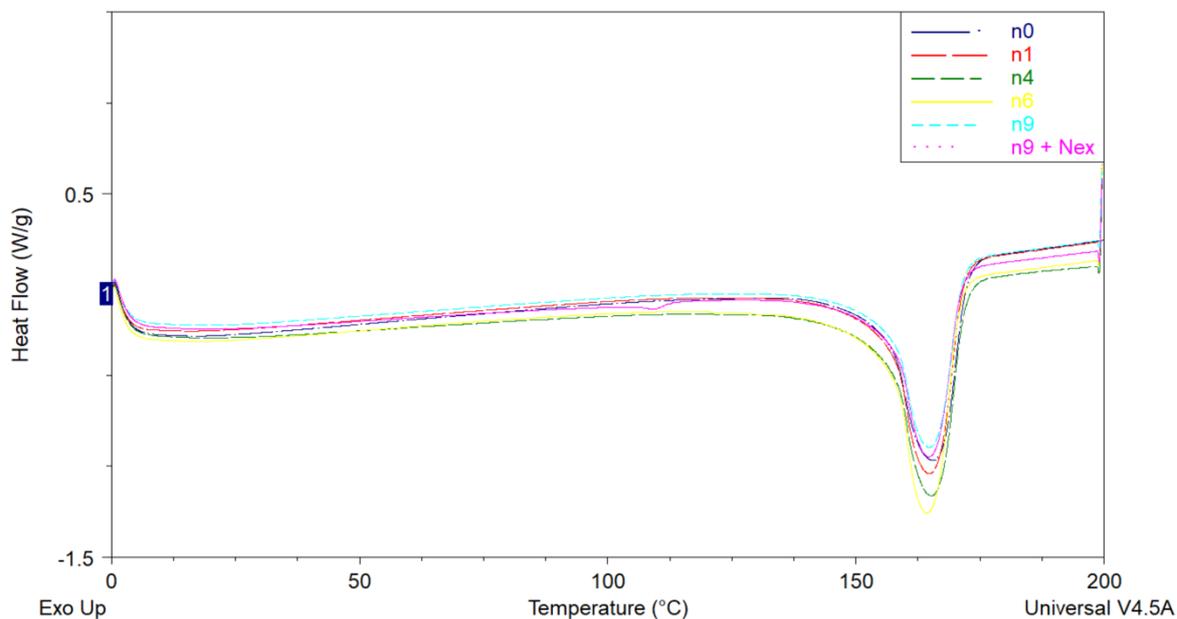


Figura 5.1 - Analisi DSC dei campioni di PP additivati al ciclo 9 (190°C) a confronto

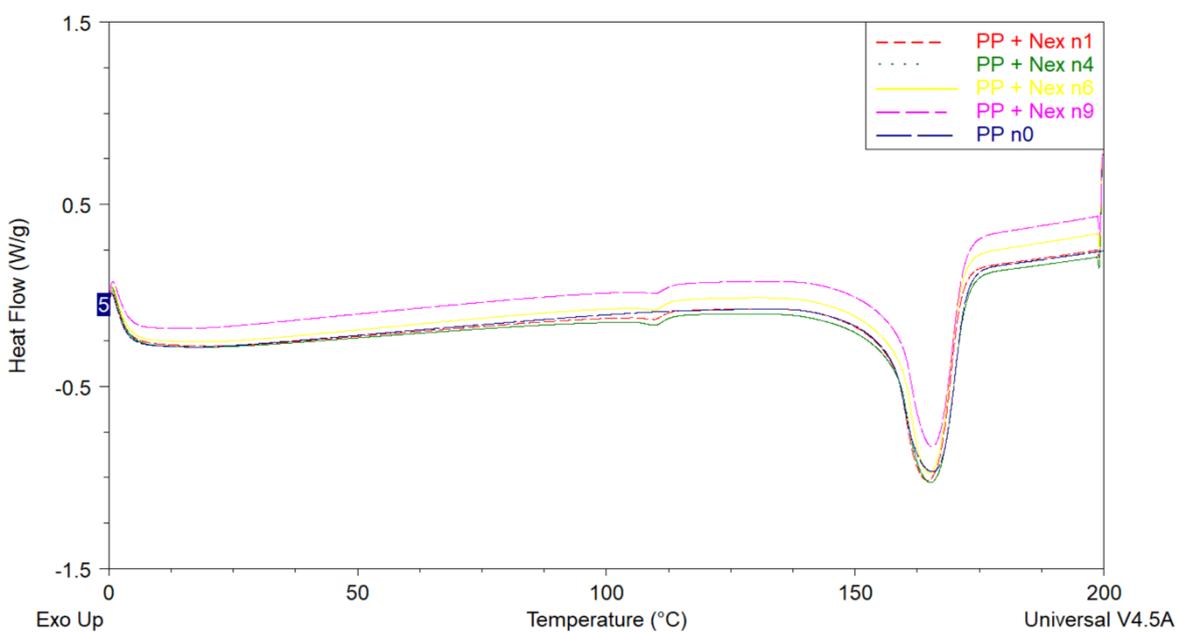


Figura 5.2 - Analisi DSC dei campioni di PP additivati al ciclo 1 (190°C) a confronto

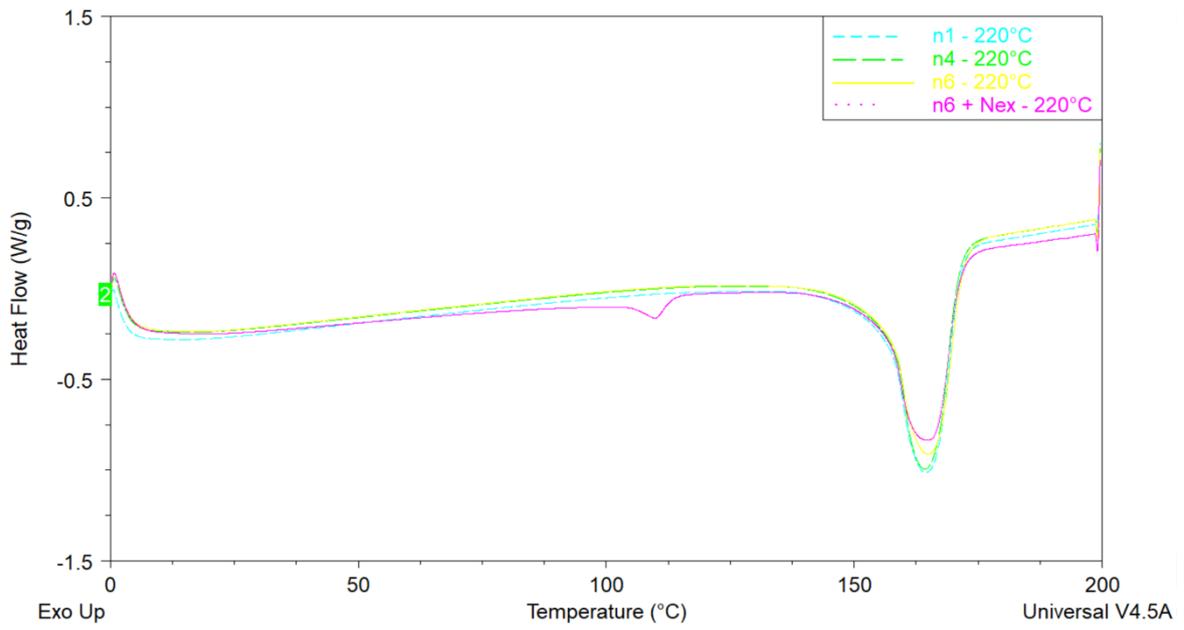


Figura 5.3 - Analisi DSC dei campioni di PP additivati al ciclo 6 (220°C) a confronto

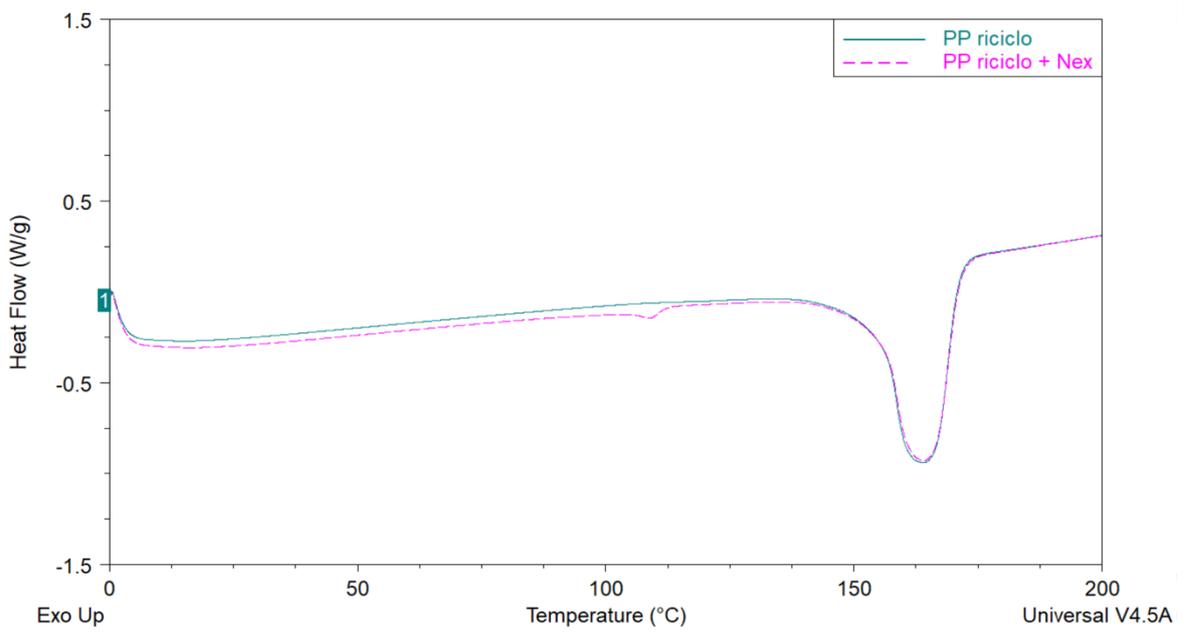


Figura 5.4 - Analisi DSC dei campioni PP riciclo e PP riciclo + Nex a confronto

6. Bibliografia

- [1] Cecon V.S., Da Silva P.F., Curtzwiler G.W., Vorst K.L., *The challenges in recycling post-consumer polyolefins for food contact applications: A review*, Resources, Conservation and Recycling, Volume 167, 2021, ISSN 0921-3449, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105422>
- [2] Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L., *Production, use, and fate of all plastics ever made*, Sci. Adv., 2017 <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- [3] Ahmed T., Shahid M., Azeem F., Rasul I., Shah A.A., Noman M., Hameed A., Manzoor N., Manzoor I., Muhammad S., *Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety*, Environ Sci Pollut Res Int., 2018, doi: 10.1007/s11356-018-1234-9.
- [4] Beghetto V., Sole R., Buranello C., Al-Abkal M., Facchin M., *Recent Advancements in Plastic Packaging Recycling: A Mini-Review*, Materials 2021, 14, 4782. <https://doi.org/10.3390/ma14174782>
- [5] Jubinville D., Esmizadeh E., Saikrishnan S., Tzoganakis C., Mekonnen T., *A comprehensive review of global production and recycling methods of polyolefin (PO) based products and their post-recycling applications*, Sustainable Materials and Technologies, Volume 25, 2020, ISSN 2214-9937, <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00188>.
- [6] <https://www.corepla.it/polimeri-degli-imballaggi>
- [7] <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/PP.aspx>
- [8] <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/HDPE.aspx>
- [9] <https://www.europarl.europa.eu/news/it/headlines/economy/20151201STO05603>
- [10] Arrigo R.. Il riciclo dei polimeri e delle materie plastiche, Lucidi, Torino: s.n.
- [11] Arun Ghosh, *Performance modifying techniques for recycled thermoplastics*, Resources, Conservation and Recycling, Volume 175, 2021, ISSN 0921-3449, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105887>.
- [12] Bell J.N.B., *Plastics, rubber and paper recycling. A pragmatic approach*, Polym. Int. 42, 1997
- [13] <https://www.amcor.com/insights/educational-resources/chemical-recycling-flexible-plastic-packaging>
- [14] <https://www.etichetta-conai.com/faqs/quando-si-puo-dichiarare-volontariamente-la-riciclabilita-di-un-imballaggio-con-il-ciclo-di-mobius/>

- [15] Bolognesi P., *Produzione e caratterizzazione di materiali a partire da mascherine chirurgiche di tipo FFP2*, Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali, Torino: s.n., 2022, Tesi Magistrale.
- [16] <https://www.conai.org>
- [17] Yin S., Tuladhar R., Shi F., Shanks R.A., Combe M., Collister, T., *Mechanical reprocessing of polyolefin waste: A review.*, Polym Eng Sci, 55: 2899-2909, 2015, <https://doi.org/10.1002/pen.24182>
- [18] Oblak P., et al., *Processability and Mechanical Properties of Extensively Recycled High Density Polyethylene*, Polymer degradation and stability, v.114, pp.133-145, doi:10.1016/j.polyimdegradstab.2015.01.012
- [19] Aurrekoetxea J., Sarrionandia M., Urrutibeascoa I., MasPOCH M.L., *Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene*, Journal of Materials Science, 36, 2607-2613, 2001
- [20] Lintell D.T., Smith J.S., *Plastic waste management: a designer's perspective. Part three: designing with recycled plastics*, Prog. Rubber. Plast. Technol. 13, 189–202, 1997
- [21] Araujo L.M.G., Morales A.R., *Compatibilization of recycled polypropylene and recycled poly (ethylene terephthalate) blends with SEBS-g-MA*, Polímeros 28, 84–91, 2018
- [22] Williamson J.B., Lewis S.E., Johnson R.R., Manning I.M., Leibfarth F.A., *C-H Functionalization of Commodity Polymers*, Angew Chem Int Ed Engl., 2019, doi: 10.1002/anie.201810970. Epub 2019 Mar 26. PMID: 30450640.
- [23] *Tensile Properties of 3D Printed Polymeric Pieces: Comparison of Several Testing Setups*, Scientific Figure on ResearchGate, https://www.researchgate.net/figure/Dimensions-mm-of-the-ISO-527-2-5A-specimen-Source-Authors_fig2_350437844
- [24] Grigorescu R.M., Grigore M.E., Iancu L., Ghioca P., Ion R.M., *Waste Electrical and Electronic Equipment: A Review on the Identification Methods for Polymeric Materials*, Recycling 2019, 4, 32, <https://doi.org/10.3390/recycling4030032>
- [25] Spicker C., Rudolph N., Kuehnert I., Aumnate C., *The use of rheological behavior to monitor the processing and service life properties of recycled polypropylene*, Food Packaging and Shelf Life, 174-183, 2019, 10.1016/j.fpsl.2019.01.002.
- [26] *Needleless Melt-Electrospinning of Polypropylene Nanofibres*, Scientific Figure on ResearchGate, Available from: https://www.researchgate.net/figure/FTIR-peak-assignments-for-polypropylene_tbl1_258383942

- [27] Da Costa H.M., Ramos V.D., De Oliveira M.G., *Degradation of polypropylene (PP) during multiple extrusions: Thermal analysis, mechanical properties and analysis of variance*, Polymer Testing, Volume 26, Issue 5, 2007, Pages 676-684, ISSN 0142-9418, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.04.003>.
- [28] <https://www.plasticfinder.it/pet/pet-polietilene-tereftalato>
- [29] Awaja F., Pavel D., *Recycling of PET*, European Polymer Journal, Volume 41, Issue 7, Pages 1453-1477, 2005, ISSN 0014-3057, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005>.
- [30] *Polyolefin Packaging Articles Sink or Float Evaluation*, The Association of Plastic Recyclers, Document O-S-01 2019
- [31] Waldman W.R., De Paoli M.A., *Thermo-mechanical degradation of polypropylene, low-density polyethylene and their 1:1 blend*, Polymer Degradation and Stability, Volume 60, Issues 2–3, Pages 301-308, 1998, ISSN 0141-3910, [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00083-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00083-9).
- [32] Praveen T.A., Sundara R.J., Sailaja R., *Evaluation of thermal and flame properties of HDPE-MWCNT-SiO 2 nanocomposites*, Composite Interfaces, 1-18, 2016
- [33] <https://analyzing-testing.netzsch.com/it/training-know-how/glossario/cristallinita-grado-di-cristallinita>
- [34] Wang S., Ma S., Qiu J., Tian A., Li Q., Xu X., Zhu J., *Upcycling of post-consumer polyolefin plastics to covalent adaptable networks via in situ continuous extrusion cross-linking*, Green Chemistry, 2931–2937, 2021, doi:10.1039/d0gc04337k
- [35] Saikrishnan S., Jubinville D., Tzoganakis C., Mekonnen T.H., *Thermo-mechanical degradation of polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE) blends exposed to simulated recycling*, Polymer Degradation and Stability, Volume 182, 2020, ISSN 0141-3910, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109390>.
- [36] <https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Moplen-HP500N/e8c2d3bb-d271-459f-a439-629a5d85a7da>
- [37] <https://versalis.eni.com/it-IT/portfolio/polimeri-e-intermedi/polietilene/hdpe/eraclene-ms-80-u-ba.html>
- [38] <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/567-7600>
- [39] Zacco C., *Studio degli effetti di diversi ritardanti di fiamma su polietilene con architetture macromolecolari differenti*, Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali, Torino: s.n., 2023, Tesi Magistrale.
- [40] <https://felfil.com/it/shop/felfil-shredder/?v=5ea34fa833a1>