

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali per l'Industria 4.0.

Tesi di Laurea Magistrale

Invecchiamento accelerato e stabilizzazione di film di polietilene a bassa densità riciclato



**Politecnico
di Torino**

Relatrice

Prof.ssa Rossella Arrigo

Candidata

Sofia Lombardi

Correlatore

Prof. Alberto Frache

Marzo 2026

Indice

INTRODUZIONE.....	4
Foto-ossidazione	6
Antiossidanti	8
Invecchiamento accelerato.....	9
Scopo della tesi	11
Presentazione del lavoro di tesi.....	11
1. Materiali e metodi	13
1.1. Materiali.....	13
1.1.1. Polietilene a bassa densità.....	13
1.1.2. Irganox 1010	13
1.2. Strumentazione per la produzione dei film di LDPE vergine e LDPE riciclato contenente lo 0.5wt% di Irganox 1010.....	14
1.2.1. Estrusore di film in bolla monovite.....	14
1.2.2. Estrusore Bivite Co-rotante.....	16
1.2.3. Mini-estrusore	19
1.2.4. QUV	22
1.3. Strumentazione con cui sono stati realizzati i campioni dei film di LDPE riciclato contenente lo 0.5wt% di Irganox 1010 per le caratterizzazioni meccaniche	26
1.3.1. Fustellatrice.....	26
1.4. Strumentazione per la caratterizzazione dei campioni di film di LDPE vergine e LDPE riciclato contenente lo 0.5wt% di Irganox 1010	27
1.4.1. Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR).....	28
1.4.2. Calorimetria a scansione differenziale (DSC)	30
1.4.3. Dinamometro	32
1.4.4. Reometro.....	36
2. Risultati e discussione.....	41
2.1. Caratterizzazioni FTIR.....	41
2.1.1. Caratterizzazioni FTIR per i campioni di film di vLDPE.....	41
2.1.2. Caratterizzazioni FTIR dei campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010.....	47
2.1.3. Confronto caratterizzazioni FTIR dei campioni di film di vLDPE e rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010	52
2.2. Caratterizzazioni DSC.....	60

2.2.1.	Caratterizzazioni DSC per i campioni di film di vLDPE.....	61
2.2.2.	Caratterizzazioni DSC per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010	63
2.2.3.	Confronto caratterizzazioni DSC per i campioni di film di vLDPE e rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010	66
2.3.	Caratterizzazioni meccaniche per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 .	68
2.3.1.	Analisi del modulo elastico per i campioni invecchiati di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010	69
2.3.2.	Analisi della deformazione a rottura per i campioni invecchiati di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010	70
2.3.3.	Analisi dello sforzo a rottura per i campioni invecchiati di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010	72
2.4.	Risultati prove reologiche per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010.....	73
3.	Conclusioni	76
	Bibliografia	79

INTRODUZIONE

L'utilizzo della plastica può essere visto come un'arma a doppio taglio: da un lato la plastica rappresenta la principale materia prima per la produzione di oggetti fondamentali nell'uso quotidiano, come bottiglie, sacchetti, packaging ecc.; dall'altro lato costituisce una delle principali fonti di inquinamento globale. Nel mondo, infatti, vengono prodotte più di 400 milioni di tonnellate di plastica all'anno. Secondo alcune stime, il ritmo con cui si immettono nuove plastiche nel mercato aumenta tanto rapidamente che, entro il 2050, saranno prodotte 26 miliardi di tonnellate di plastica vergine, circa la metà delle quali diventeranno rifiuti. Come si può notare dalle *Figure 1 e 2*, tra il 2018 e il 2024 la produzione mondiale di plastica è cresciuta di oltre 60 milioni di tonnellate, raggiungendo nel 2024 un valore di 430.9 milioni di tonnellate.

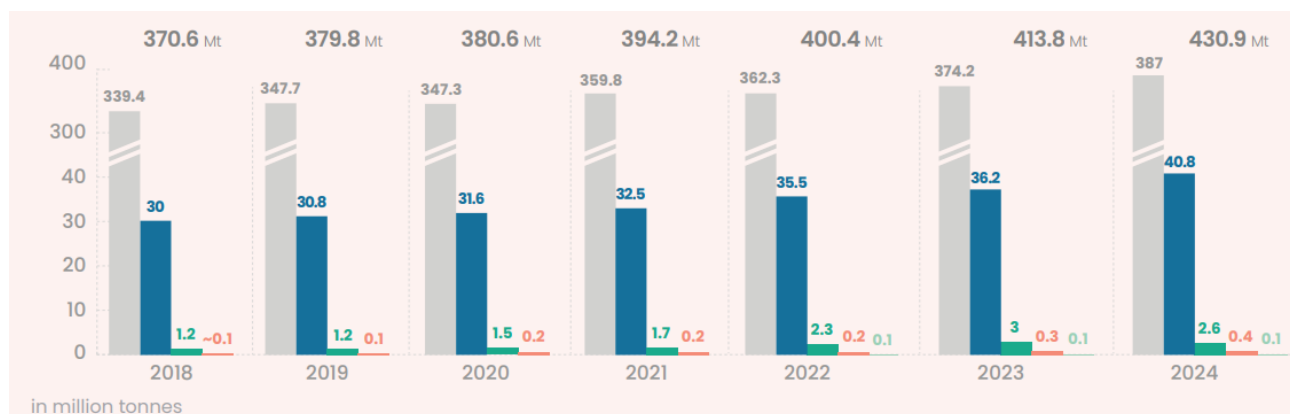


Figura 1 - Istogrammi relativi alla produzione mondiale di plastica dal 2018 al 2024 [1]



Figura 2 - Legenda illustrante la classificazione delle materie prime utilizzate per la produzione della plastica in base all'origine e al percorso di produzione: fossile, riciclato meccanicamente, riciclato chimicamente, di origine biologica e derivato da carbon capture [1]

Nonostante l'aumento delle soluzioni circolari, quasi il 90% della plastica prodotta nel 2024 è ancora di origine fossile. Il riciclo meccanico rappresenta il 9.5% del totale, mentre il riciclo chimico, le plastiche bio-based e le tecnologie di cattura del carbonio restano marginali, rimanendo sotto l'1% (*Figura 3*).

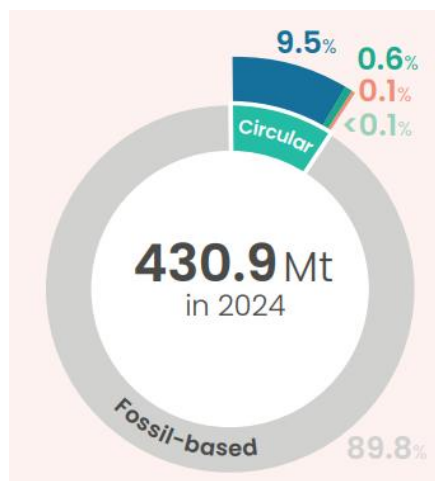


Figura 3 - Diagramma a torta che riporta l'origine delle materie prime utilizzate per la produzione di plastica nel 2024 [1]

Appare pertanto evidente che al giorno d'oggi risulta ancora molto complicato riuscire a riciclare la plastica post consumo al fine di ottenere manufatti ad alto valore aggiunto. Infatti, questo processo rappresenta una delle principali sfide che il mondo deve affrontare per poter salvaguardare l'ambiente e la salute umana. I motivi per i quali risulta ancora difficoltoso sono molteplici. Innanzitutto, le plastiche esistono sottoforma di tantissime tipologie, ognuna delle quali è dotata di parametri di processo differenti, che rendono complicato il processo di riciclo. Infatti, nel momento in cui si vuole raggiungere questo obiettivo, le plastiche devono essere riprocessate. Questo comporta il dover riaffrontare un processo di fusione ma questa volta per un materiale post consumo, potenzialmente degradato durante la vita utile. Ciascuna tipologia di plastica è dotata di una propria temperatura di fusione, di conseguenza non è possibile riprocessare tutte le plastiche insieme ma occorre separarle. Il processo di separazione delle plastiche post consumo rappresenta quindi uno dei principali ostacoli al riciclo.

Un'altra complicazione è dovuta alla cross-contamination: si tratta di un fenomeno che colpisce tutti i manufatti in plastica, e consiste nella contaminazione degli oggetti plastici post consumo dovuta a residui di cibo (nel caso in cui il manufatto plastico, durante la sua vita utile, sia stato a contatto con il cibo), residui di colla (provenienti dall'utilizzo di etichette) e qualsiasi altra forma di contaminazione, tipicamente causata da una non perfetta fase di separazione.

Infine, il riciclo è ulteriormente ostacolato da aspetti di natura economica, che troppo spesso assumono un ruolo prioritario rispetto alle altre variabili in gioco. Seppur esistano diversi metodi consolidati per riciclare determinate plastiche [2], e periodicamente ne vengono proposti di nuovi, la loro azione su larga scala resta ancora limitata da ragioni economiche [3].

Dal punto di vista dei materiali, il mercato è dominato dalle poliolefine come il polipropilene (PP) e il polietilene (PE), che da sole coprono quasi la metà della produzione globale [4]. Nel settore agricolo in particolare, le poliolefine trovano largo impiego grazie alla loro elevata resistenza termica, resistenza a trazione e al loro basso costo di produzione [5]. In questo contesto, il polietilene a bassa densità (LDPE) è diventato uno dei materiali principali per la produzione di film grazie alla sua eccellente processabilità [6].

Poiché i film plastici destinati ad applicazioni agricole sono soggetti ad un'esposizione agli UV prolungata nel tempo, la valutazione del tempo di servizio dei materiali polimerici esposti a

condizioni outdoor sta suscitando un interesse crescente. Questa attenzione nasce dal fatto che è possibile osservare variazioni delle proprietà fisiche e meccaniche dopo l'esposizione alle condizioni naturali esterne, come luce UV, umidità e temperatura. In particolare, la luce UV emessa dal sole o da altre sorgenti artificiali, in combinazione con la presenza di ossigeno, è stata identificata come il principale meccanismo di degradazione responsabile della rottura e frammentazione dei polimeri semicristallini in particelle di dimensioni ridotte, note come microplastiche [7]. L'esposizione ai raggi UV provoca, infatti, un infragilimento del polimero, compromettendone significativamente le prestazioni durante la vita utile [8]. Questo processo, noto come foto-ossidazione, favorisce la formazione di radicali liberi e provoca l'ossidazione delle catene polimeriche, determinando una perdita delle proprietà meccaniche e una riduzione della vita utile del materiale.

Foto-ossidazione

Il meccanismo di degradazione che più colpisce i polimeri esposti al sole e alle condizioni naturali è noto come foto-ossidazione. Questo fenomeno di degradazione si basa sull'interazione tra la radiazione luminosa e il materiale che viene colpito da tale radiazione: se il materiale possiede gruppi cromofori (insaturi e aromatici) è in grado di assorbire la radiazione incidente. Questo processo di assorbimento è responsabile del passaggio degli elettroni appartenenti ai gruppi cromofori del polimero dallo stato fondamentale allo stato eccitato, stato in cui sono molto instabili e posseggono elevata energia. A causa di questa instabilità, per dissipare la fonte energetica il polimero subisce rottura omolitica del legame, trasformandosi in un macroradicale interno P·. Questo macroradicale può facilmente reagire con l'ossigeno presente nell'ambiente esterno dando origine a una serie di radicali che inizieranno il ciclo di foto-ossidazione visibile in *Figura 4*.

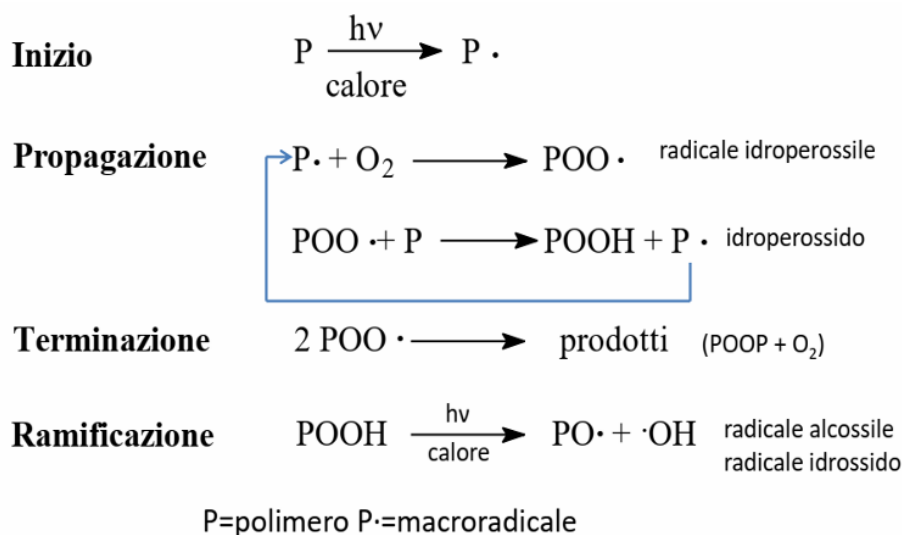


Figura 4 - Ciclo di foto-ossidazione di un generico polimero P

La reazione tra il macroradicale interno e l'ossigeno porta alla formazione del radicale idroperossile POO· che, strappando un idrogeno da una catena polimerica vicina, va a formare una specie chiamata idroperossido e un altro macroradicale interno P· che svolgerà le stesse azioni del precedente. L'idroperossido è la chiave per la comparsa dei gruppi carbonilici in quanto si scinde in

corrispondenza del legame O-O che è molto debole. La scissione di questo legame genera due radicali: il radicale alcossile PO· e il radicale ossidrilico OH·. Il radicale alcossile può:

- strappare un idrogeno a un altro polimero originando un altro macroradicalico interno e un alcool;
- subire rottura in beta rispetto all'ossigeno.

Riferendoci a questo ultimo caso possono originarsi due situazioni:

- se a rompersi è il legame C-CH₃ allora si genera un gruppo carbonilico all'interno della catena mentre CH₃· stacca un nuovo idrogeno da una catena polimerica originando un altro macroradicalico interno che ritorna in circolo;
- se a rompersi è un legame centrale C-C allora si genera nuovamente un gruppo carbonilico e un altro radicale che tornerà in circolo.

In entrambi i casi si sono create nella catena principale delle strutture tipo aldeide o chetone con gruppi carbonilici che alterano profondamente la struttura chimica del materiale, diventando marcatori diretti e quantitativi dell'avanzamento della degradazione. Quindi, è possibile affermare che l'intensità del picco di assorbimento del carbonile, che avviene intorno a 1710-1740 cm⁻¹, aumenta all'aumentare della foto-ossidazione del polimero. Questa intensità viene espressa con un determinato indice, chiamato indice carbonilico. Questo indice ci permette di confrontare campioni con diversi spessori e diverse quantità di materiale, come campioni provenienti da un LDPE vergine o da un LDPE riciclato, in quanto vengono normalizzati rispetto a un valore costante. Infatti, l'indice carbonilico, indicato con la sigla CI, non coinvolge il valore assoluto del picco carbonilico, ma un rapporto (*Formula 1*):

$$CI = \frac{A_{C=O}}{A_{ref}} \quad (1)$$

dove:

- $A_{(C=O)}$ = intensità/area del picco del carbonile;
- $A_{(ref)}$ = intensità/area di un picco del polimero che non cambia durante la fotodegradazione.

Rapportando l'assorbimento del gruppo carbonilico a quella relativa ad un picco che rimane costante, è possibile confrontare qualitativamente l'ossidazione in vari campioni.

In questo contesto, risulta sempre più importante sviluppare strategie innovative per rallentare la degradazione dovuta alla foto-ossidazione dei film plastici aventi applicazioni outdoor, ostacolando l'inquinamento ambientale. Nel campo del settore agricolo, l'aggiunta di additivi specifici ai materiali riciclati e non rappresenta una strategia vincente per contrastare la degradazione termica e foto-ossidativa. Inoltre, tali additivi possono contribuire a ripristinare parte della stabilità persa durante l'uso, aprendo la possibilità a nuove applicazioni [9]. Gli additivi che hanno lo scopo di combattere la foto-ossidazione dei polimeri esposti agli UV sono noti come antiossidanti.

Antiossidanti

Gli antiossidanti rappresentano quelle specie chimiche che vengono introdotte durante il compounding all'interno di un materiale polimerico per contrastare la degradazione foto-ossidativa a cui è soggetto il polimero durante la sua vita utile. Gli antiossidanti si distinguono in quattro categorie a seconda della fase in cui intervengono durante il processo di foto-ossidazione del polimero:

- UV adsorbers e pigmenti: impediscono che i polimeri assorbano la radiazione UV, ostacolando gli elettroni a passare dallo stato fondamentale allo stato eccitato;
- Quenchers o smorzatori degli stati eccitati: riportano il polimero dallo stato eccitato allo stato fondamentale senza generare rottura omolitica del legame;
- Scavengers o catturatori di radicali: bloccano i radicali generati dalla radiazione UV ($P\cdot$, $PO\cdot$ e $POO\cdot$) interrompendo o rallentando la fotodegradazione;
- Decompositori di idroperossidi e disattivatori di metalli: evitano la rottura omolitica del legame O-O dell'idroperossido POOH.

Tra queste categorie, gli scavengers sono comunemente impiegati per stabilizzare i polimeri termoplastici sintetici contro l'ossidazione [9]. Questa classe di antiossidanti comprende una categoria di composti chimici noti come fenoli stericamente impediti. Questi composti sono conosciuti anche con il nome di additivi sacrificali in quanto si immolano al posto del polimero reagendo con i radicali responsabili della fotodegradazione. Dopo aver bloccato per due volte questi radicali, il fenolo stericamente impedito, a causa della sua struttura chimica, non ha più la possibilità di farlo, per cui la degradazione torna a procedere come se l'antiossidante non fosse presente.

I fenoli stericamente impediti sono caratterizzati da un anello aromatico con un gruppo ossidrilico e delle catene polimeriche laterali di carbonio e idrogeno che proteggono stericamente l'additivo. La capacità degli antiossidanti fenolici di ritardare la degradazione ossidativa delle poliolefine dipende dalla loro abilità di interconvertire strutture fenoliche e chinoniche [9]. Durante la loro azione, infatti, sono in grado di bloccare un radicale che sarebbe responsabile della fotodegradazione: il gruppo ossidrilico del fenolo è in grado di donare un atomo di idrogeno, bloccando il radicale che causerebbe foto-ossidazione. Dopo avere donato questo atomo di idrogeno il fenolo si trova in forma radicalica, diventando un radicale fenossilico. Grazie alla presenza dell'anello aromatico si sviluppa il fenomeno di risonanza in cui il radicale si trasferisce all'interno dell'anello stesso, stabilizzandosi. In questo modo il fenolo stericamente impedito passa dalla forma fenolica a quella chinonica in cui l'anello aromatico perde due idrogeni e forma un sistema con doppi legami carbonio-ossigeno ($C=O$) chiamato chinone. Per chiarire e semplificare la comprensione di questi meccanismi è possibile osservare la *Figura 5*.

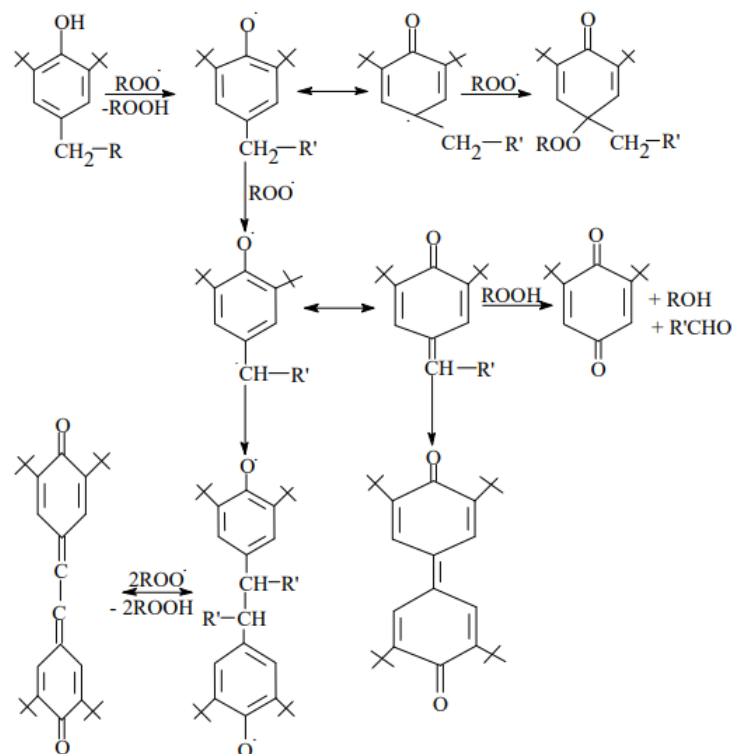


Figura 5 - Meccanismo di funzionamento di un fenolo stericamente impedito [10]

A questo punto, il fenolo non ha più atomi di idrogeno disponibili per bloccare un ulteriore radicale e quindi perde la propria efficacia antiossidante. Da questo concetto, infatti, deriva il termine additivo “sacrificale”. Infine, l’antiossidante può rimanere nella matrice polimerica sotto forma di prodotti ossidati oppure può subire ulteriori processi di degradazione, senza però contribuire ulteriormente alla stabilizzazione del materiale.

Al fine di verificare sperimentalmente l’efficacia di un antiossidante in uno specifico polimero e di valutarne il comportamento in condizioni di esposizione alla radiazione solare e agli agenti atmosferici, quali ossigeno e umidità, è necessario effettuare prove preliminari di stabilità. Poiché i processi di foto-ossidazione si sviluppano su tempi molto lunghi, spesso dell’ordine di anni, non risulta praticabile attendere il naturale invecchiamento del materiale per valutarne la degradazione. Per questo motivo, si ricorre a prove di invecchiamento accelerato, che consentono di riprodurre in tempi ridotti gli effetti dell’esposizione prolungata agli agenti degradanti, permettendo così una valutazione rapida ed affidabile delle prestazioni del sistema polimero-additivo.

Invecchiamento accelerato

L’invecchiamento rappresenta l’insieme dei processi fisici e chimici che nel tempo possono causare una diminuzione delle proprietà di un materiale a causa di fattori esterni come calore, ossigeno, luce e umidità. Esistono due forme diverse di invecchiamento:

- Invecchiamento naturale: tipologia di invecchiamento che avviene in condizioni reali ovvero in ambienti reali;

- Invecchiamento accelerato: tipologia di invecchiamento che consente di valutare lo stato e l'estensione della degradazione esponendo i materiali polimerici a condizioni simulate che risultano correlate all'esposizione outdoor.

Il termine *accelerato* indica che il processo riproduce in tempi ridotti il fenomeno di degradazione dovuto agli UV che, in condizioni reali, richiederebbe anni per manifestarsi. A tale scopo si utilizzano apparecchiature tipo QUV ovvero camere UV a fluorescenza che irradiano il polimero causandone la foto-ossidazione. Le camere UV presentano un'irradiazione e una temperatura superiori rispetto alle condizioni esterne medie e simulano l'effetto della pioggia tramite cicli di spruzzatura e condensazione [8].

Seppure l'invecchiamento accelerato non mostri risultati affidabili al 100% come potrebbe mostrare un invecchiamento naturale, esso rappresenta comunque un'ottima soluzione per poter studiare e monitorare la foto-ossidazione del film di LDPE studiato e risulta senz'altro vantaggioso in termini di tempistiche. Infatti, la degradazione che il polimero mostrerebbe a fine vita dopo anni di esposizione agli UV si può ottenere in soli pochi giorni. Tuttavia, stabilire una relazione tra invecchiamento accelerato ed esposizione naturale non è semplice, poiché le condizioni climatiche possono variare moltissimo a livello locale. Non si può assumere che i risultati siano validi per determinare la durabilità di un materiale in ambienti diversi. L'invecchiamento accelerato può quindi essere considerato rappresentativo solo se viene stabilita una correlazione specifica per ciascun materiale e per ciascun tipo di degradazione. Il fattore di accelerazione stabilisce la correlazione tra condizioni simulate e condizioni reali: esso indica quante ore di esposizione outdoor sono simulate da un'ora di invecchiamento accelerato, ed è espresso come accelerato:naturale. Valori tipici sono 2:1, 5:1 o persino fino a 63:1 [8].

Per chiarire meglio i vantaggi e gli svantaggi dell'invecchiamento accelerato sono stati riassunti i pro e contro di quest'ultimo in *Tabella 1*, confrontati con l'invecchiamento naturale.

Tabella 1 - Vantaggi e svantaggi dell'invecchiamento accelerato e dell'invecchiamento naturale

Tipologia di invecchiamento	PRO	CONTRO
Invecchiamento accelerato	Risultati in tempi brevi	Risultati non perfettamente realistici Costo
Invecchiamento naturale	Risultati realistici Basso costo	Tempi molto lunghi Difficoltà nel replicare gli studi a causa delle condizioni esterne che possono variare continuamente (piogge, venti ecc..)

Scopo della tesi

Il presente lavoro di tesi si pone come obiettivo quello di comprendere se il metodo tradizionale di stabilizzazione impiegato per i film di LDPE vergine, basato sull'aggiunta dell'antiossidante Irganox 1010, appartenente alla famiglia dei fenoli stericamente impediti, risulti efficace anche nel caso di LDPE riciclato post-consumo. In particolare, si intende valutare se un film di LDPE riciclato, opportunamente stabilizzato mediante l'aggiunta dell'antiossidante, sia in grado di raggiungere una durabilità paragonabile a quella di un film di LDPE vergine sottoposto alle stesse condizioni di utilizzo, soprattutto in applicazioni agricole caratterizzate da forte esposizione ai raggi UV. In letteratura sono già ampiamente disponibili studi relativi alla resistenza alla foto-ossidazione di film di LDPE vergine additivati con Irganox 1010 per applicazioni agricole [11], tuttavia, risulta ancora limitata la disponibilità di dati riguardanti l'efficacia di tale strategia di stabilizzazione nel caso di film di LDPE riciclato.

Lo studio, inoltre, si inserisce nel contesto dell'economia circolare, con l'obiettivo non solo di riutilizzare un materiale post-consumo, ma di dimostrare la possibilità di ottenere un prodotto riciclato ad elevate prestazioni, evitando il downcycling verso applicazioni a basso contenuto tecnico. In questo modo, il riciclo non viene inteso semplicemente come recupero di materia, ma come valorizzazione funzionale del materiale, capace di contribuire alla riduzione dei rifiuti plastici e, allo stesso tempo, di mantenere standard prestazionali comparabili a quelli dei materiali vergini.

Presentazione del lavoro di tesi

Per la realizzazione di un film riciclato di LDPE con Irganox 1010 allo 0.5% in peso, protagonista del presente lavoro di tesi, si è partiti con la produzione del film di LDPE vergine, il quale è stato successivamente sottoposto ad invecchiamento accelerato per simularne la degradazione dovuta agli UV e all'ossigeno presente in atmosfera. I pellet di LDPE vergine sono stati processati tramite estrusione di film in bolla, ottenendo un film di LDPE vergine avente spessore di circa 100 micrometri, destinato ad applicazioni agricole e quindi ad applicazioni outdoor. Il polimero è stato sottoposto ad un processo di invecchiamento accelerato al fine di simularne la degradazione dovuta ad anni di esposizione agli UV e all'ossigeno. Per monitorare l'evoluzione del polimero degradato durante l'esposizione agli UV sono stati eseguiti campionamenti a 0, 32, 48, 64, 80, 96, 112 e 128 ore di irraggiamento. Durante ciascun campionamento, per osservare eventuali variazioni strutturali e funzionali del polimero, sono stati applicati diversi metodi sperimentali di caratterizzazione, tra cui la calorimetria differenziale a scansione (DSC) e la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR).

Successivamente, il film di LDPE invecchiato per 128 ore tramite lampada QUV (caratterizzato da un elevato grado di ossidazione) è stato riprocessato in un estrusore bivate co-rotante, al fine di simulare il tipico processo di riciclo meccanico. I granuli così ottenuti sono stati nuovamente sottoposti ad un'operazione di filmatura in bolla per ottenere un film di LDPE riciclato, additivato con l'antiossidante Irganox 1010 allo 0.5% in peso. L'aggiunta dell'additivo è stata possibile mediante la realizzazione di un masterbatch.

Dopo aver ottenuto il film di LDPE riciclato additivato con Irganox 1010 allo 0.5% in peso, questo film è stato sottoposto ad un nuovo ciclo di invecchiamento accelerato con le stesse modalità

dell'invecchiamento precedentemente accennato, per un totale di 240 ore. Anche in questo caso, per monitorare l'evoluzione della foto-ossidazione del film nel tempo e l'effetto dell'additivo Irganox 1010 sono stati eseguiti campionamenti ogni 24 ore, per un totale quindi di undici campionamenti. Questi campioni sono stati caratterizzati mediante spettroscopia FTIR, osservando l'evoluzione dell'indice carbonilico CI nel tempo. Inoltre, sono state effettuate caratterizzazioni DSC per osservare l'evoluzione della cristallinità, meccaniche e reologiche per valutare la variazione delle proprietà meccaniche durante la degradazione e le variazioni in termini di peso molecolare e viscosità.

1. Materiali e metodi

In questo capitolo vengono illustrati i materiali utilizzati durante il presente lavoro di tesi, gli strumenti e i metodi impiegati per la produzione e la caratterizzazione dei manufatti ottenuti.

1.1. Materiali

1.1.1. Polietilene a bassa densità

Per la realizzazione del film destinato ad applicazioni agricole outdoor è stato scelto come materiale un polietilene a bassa densità, noto anche come LDPE. La tipologia specifica di LDPE scelta per questo lavoro di tesi prende il nome di Riblene FC 39, fornito dall'azienda Versalis S.p.A. sottoforma di granuli. È possibile osservare le principali proprietà di questo materiale in *Tabella 2*.

Tabella 2 - Proprietà del LDPE Riblene FC 39

Proprietà	Valore	Unità	Metodo di Test
Melt Flow Rate (190°C/2.16 kg)	0.25	g/10min	ISO 1133
Densità	0.923	g/cm ³	ISO 1183
Temperatura di fusione	110	°C	Metodo interno
Temperatura di infragilimento	< -75	°C	ASTM D 746
Temperatura di rammollimento Vicat (1 kg)	93	°C	ISO 306/A

1.1.2. Irganox 1010

Come accennato precedentemente, è stato utilizzato come antiossidante l'Irganox 1010, la cui struttura è osservabile in *Figura 6*.

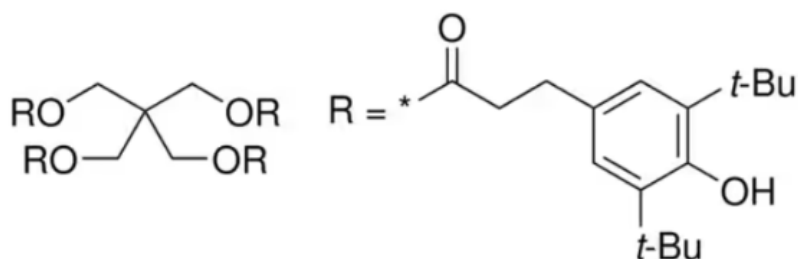


Figura 6 - Struttura chimica Irganox 1010

Si tratta di un antiossidante fenolico, appartenente alla famiglia dei fenoli stericamente impediti, noto anche come Pentaeritritolo tetrakis(3-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenil)propionato). Questo additivo è stato acquistato da Sigma-Aldrich e presenta una purezza del 98%.

1.2. Strumentazione per la produzione dei film di LDPE vergine e LDPE riciclato contenente lo 0.5wt% di Irganox 1010

In questo paragrafo vengono illustrati gli strumenti e i metodi con cui si sono realizzati i film di LDPE vergine e LDPE riciclato contenente lo 0.5wt% di Irganox 1010, protagonisti del lavoro di tesi in questione, riportando i relativi parametri di processo. Inoltre, vengono descritti i metodi di fabbricazione dei campioni che verranno caratterizzati mediante le prove DSC, FTIR, meccaniche e reologiche. Infine, si esaminano anche gli strumenti con cui sono state eseguite le caratterizzazioni dei campioni.

1.2.1. Estrusore di film in bolla monovite

Come accennato precedentemente, per produrre i film di LDPE vergine e LDPE riciclato contenente lo 0.5wt% di Irganox 1010 è stato necessario l'utilizzo di un estrusore di film in bolla monovite a passo quadro. In particolare, è stato scelto il modello prodotto da EUR.EX.MA (Eurotech Extrusion Machinery, Tradate, IT) risalente al 2014 appartenente alla gamma LAB & PILOT, osservabile nelle *Figure 7 e 8*.



Figura 7 - Estrusore di film in bolla prodotto da EUR.EX.MA, lato testa di estrusione



Figura 8 - Estrusore di film in bolla prodotto da EUR.EX.MA, lato sistema di traino

Queste linee sono progettate per la produzione di film tubolari di polimeri e composti con controllo completo dei parametri di processo. Come si può notare dalle immagini sovrastanti, lo strumento è costituito da

- un estrusore monovite con vite a passo quadro;
- una testa particolare a forma di corona a squadra rispetto alla direzione di estrusione;
- un sistema di traino avente lo scopo di stirare e raccogliere il film estruso.

La testa dell'estrusore, costituita dalla sovrapposizione dei due pezzi visibili nelle *Figure 9 e 10*, è costituita da un diametro di 3 cm.

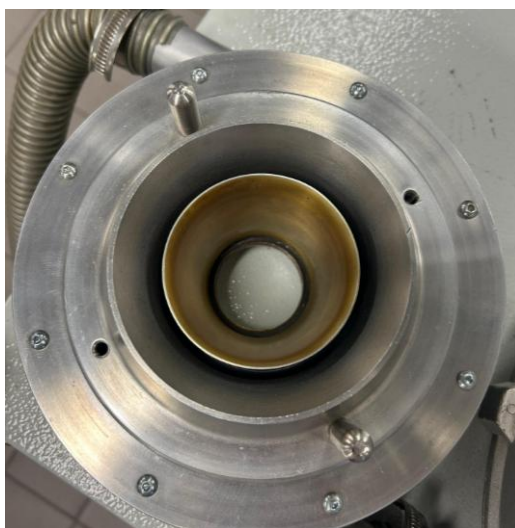


Figura 9 – Parte superiore della testa di estrusione



Figura 10 - Parte inferiore della testa di estrusione

Nel momento in cui il polimero fuoriesce dalla testa di estrusione, viene insufflata aria al suo interno in modo che possa successivamente assumere la configurazione di film. Tale film viene raccolto da un opportuno sistema di traino. Poiché lo strumento prevede l'insufflaggio di aria nel materiale, il film raccolto si presenta come un "tubo appiattito", costituito quindi da due strati di film uniti. I diametri dei film in LDPE vergine e LDPE riciclato contenente lo 0.5wt% di Irganox 1010, necessari per la determinazione del rapporto di stiro (DR) e di soffio (BUR), sono rispettivamente di 7 cm e 6.36 cm.

I parametri di processo utilizzati per l'estrusione del film di LDPE vergine e LDPE riciclato con lo 0.5wt% di Irganox 1010 sono riportati in *Tabella 3*.

Tabella 3 - Parametri operativi del processo di estrusione di film in bolla

Materiale	Raffreddamento esterno	Voltaggio	Spessore e [μm]	DR	BUR	T _{estr.} [°C]	T _{risc.} [°C]	Portata [g/s]	rpm
LDPE vergine	70	3	~100	3.33	2.33	180	190	Cost.	60
LDPE riciclato	40	4	~100	4.68	2.12	180	190	Cost.	40

Il processo di creazione del film in LDPE vergine è iniziato mediante l'estrusione dei pellet di LDPE FC 39. L'ottenimento del film in LDPE riciclato contenente lo 0.5wt% di Irganox 1010 è iniziato con l'estrusione di pellet di LDPE invecchiato, nei quali l'additivo è stato introdotto tramite masterbatch.

1.2.2. Estrusore Bivite Co-rotante

Dopo che il film di LDPE vergine ha subito invecchiamento accelerato per un totale di 128 ore, è stato tagliato manualmente grazie all'aiuto di un taglierino e di semplici forbici. Successivamente, dopo che sono stati ottenuti frammenti di film di LDPE vergine invecchiato delle dimensioni idonee, visibili in *Figura 11*, sono stati inseriti nell'estrusore bivate co-rotante Process 11 di Thermo Fisher Scientific, osservabile in *Figura 12*, per ottenere dei pellet di LDPE invecchiato. Questi pellet

verranno successivamente riprocessati mediante estrusione di film in bolla, nell'ottica di creare un film di LDPE riciclato contenente lo 0.5wt% di Irganox 1010.



Figura 11 - Frammenti di film di LDPE vergine irraggiato per un tempo di 128 h



Figura 12 - Estrusore bivate co-rotante Process 11 di Thermo Fisher Scientific [12]

L'apparecchiatura è costituita da un cilindro riscaldato, suddiviso in sette zone, al cui interno operano due viti co-rotanti di diametro 11 mm e rapporto L/D pari a 40. L'alimentazione controllata del materiale avviene tramite l'impiego di un dosatore. 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.

I parametri di processo per la realizzazione dei pellet di LDPE invecchiato sono visibili *Tabella 4*.

Tabella 4 - Parametri operativi del processo di estrusione bivate co-rotante

Parametri	Valori
Velocità delle viti [rpm]	150
Profilo di temperatura [°C]	Profilo piatto a 190

Una volta raggiunta la testa di estrusione, il materiale fuoriesce da un ugello avente diametro 2.5 mm. Successivamente viene raffreddato e solidificato in una vasca d'acqua, visibile in *Figura 13*.



Figura 13 - Vasca d'acqua situata all'uscita dell'ugello dell'estrusore bivate co-rotante

Dopo lo step di raffreddamento, l'estruso viene asciugato passando attraverso un flusso di aria compressa e tagliato sotto forma di pellet mediante una taglierina, visibile in *Figura 14*.

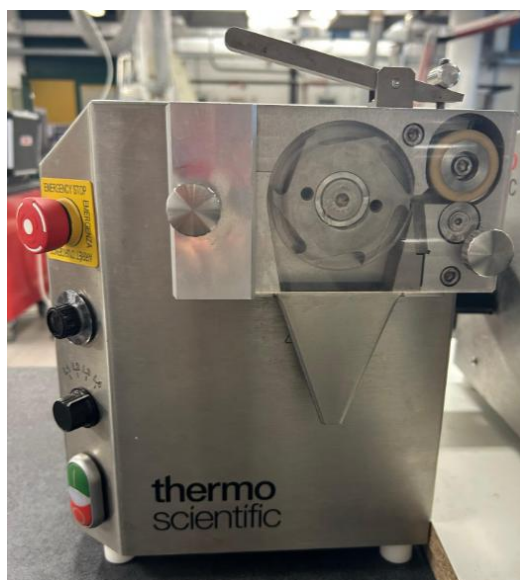


Figura 14 - Taglierina thermo scientific con cui sono stati realizzati i pellet di LDPE riciclato

Nelle *Figure 15* e *16* viene riportato il sistema complessivo e il disegno del profilo vite, visibile in maniera più completa in *Figura 17*. La vite 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 e da un elemento di scarico (EXT).

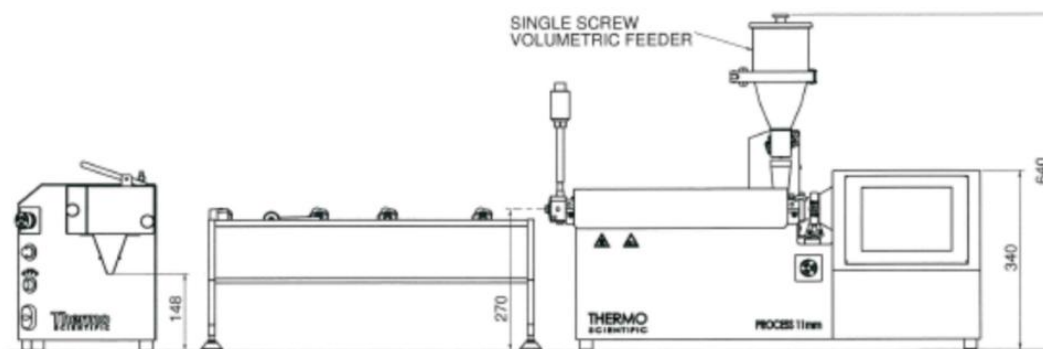


Figura 15 - Sistema complessivo dell'estrusore bi-vite co-rotante Process 11 di Thermo Fisher Scientific

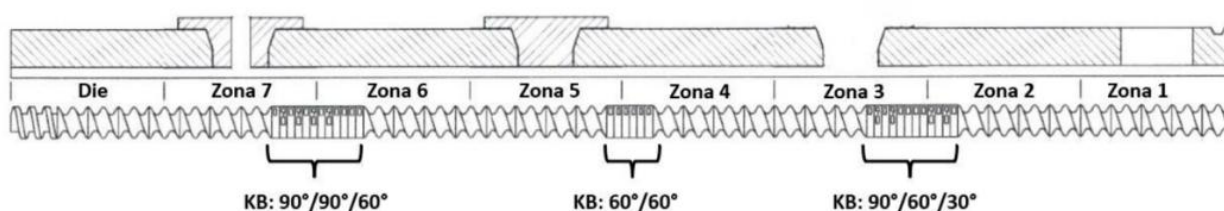


Figura 16 - Profilo vite dell'estrusore bi-vite co-rotante Process 11 di Thermo Fisher Scientific



Figura 17 - Viti co-rotanti appartenenti all'estrusore Process 11 di Thermo Fisher Scientific

1.2.3. Mini-estrusore

In base alla quantità, espressa in grammi, di film ottenuto durante l'estrusione in bolla e dopo l'invecchiamento, per questo lavoro di tesi si è deciso di ottenere una miscela di circa 500 g totali di LDPE (vergine + riciclato) con lo 0.5wt% di Irganox 1010. Per poter ottenere tale miscela e per poter incorporare e disperdere in modo ottimale l'antiossidante Irganox 1010 nel film di LDPE post consumo è stato necessario realizzare un masterbatch di LDPE FC 39 e Irganox 1010 mediante l'utilizzo di un mini-estrusore, i cui dettagli tecnici verranno discussi a breve. Questo masterbatch è stato poi diluito con LDPE vergine e riciclato per raggiungere la percentuale in peso idonea di Irganox 1010. Durante l'invecchiamento QUV del film, ogni ciclo fornisce 85 g di LDPE invecchiato, quindi dopo 3 cicli di invecchiamento si ottengono circa 250 g di LDPE invecchiato. Bisogna successivamente aggiungere 250 g di LDPE vergine per arrivare a 500 g totali da stabilizzare con Irganox 1010.

La realizzazione del masterbatch di LDPE FC 39 da sacco e Irganox 1010 si può articolare in due fasi:

- Fase 1: preparazione del masterbatch con LDPE da sacco (FC 39) + 5wt% di Irganox 1010 al mini-estrusore. Poiché il mini-estrusore può estrudere al massimo 12 g di materiale per ogni ciclo di estrusione, per ottenere un polimero con il 5wt% di Irganox 1010 occorre estrudere 11.4 g di LDPE da sacco + 0.6 g di Irganox 1010.
- Fase 2: diluizione del masterbatch fino allo 0.5 wt% di Irganox 1010. Poiché il totale finale deve essere costituito da 500 g di LDPE (250g di vergine + 250g di riciclato), lo 0.5wt% di Irganox1010 su 500 g di materiale corrisponde a 2.5 g. Poiché il masterbatch contiene 5wt% di Irganox 1010, ogni 100 g di masterbatch contengono 5 g di Irganox 1010. Di conseguenza, per avere 2.5 g di Irganox 1010 servono 50 g di masterbatch che corrispondono a 4 estrusioni al mini-estrusore.

Riassumendo, al termine di queste due fasi sono stati ricavati:

- 50 g di masterbatch con 5wt% di Irganox,
- 450 g di LDPE (verGINE + riciclato),

per un totale di 500 g di LDPE con lo 0.5wt% di Irganox 1010.

Come già accennato, per la realizzazione del masterbatch si è utilizzato il mini-estrusore modello Xplore MC 15, osservabile nelle *Figure 18, 19 e 20*.



Figura 18 - Mini-estrusore Xplore MC 15



Figura 19 - Vista interna del mini-estrusore Xplore MC 15



Figura 20 - Viti del mini-estrusore Xplore MC 15

Questo modello di mini-estrusore presenta due viti co-rotanti coniche, il cui profilo è fisso e non modificabile (Figura 20). Si tratta di un sistema chiuso dotato di un canale di ricircolo che permette di mantenere il materiale all'interno della camera per tutta la durata della lavorazione. Altri dettagli tecnici dello strumento sono osservabili in Figura 21.

Dimensioni	
Altezza	1050 mm
Larghezza	750 mm
Profondità	420 mm
Lunghezza viti	135 mm
Volume totale	16,5 ml
Volume camera	15 ml
Generale	
Peso	+/- 150 kg
Rotazione viti	5 – 250 rpm
Riscaldamento	
Zone regolabili	6
Temperatura massima di esercizio	350°C
Warm-up time	20 min
Raffreddamento	
Tempo Raffr. aria	40 min
Tempo Raffr. aria + acqua	20 min
Consumo acqua	3 l/min

Figura 21 - Dettagli tecnici relativi al mini-estrusore Xplore MC 15

Il polimero viene caricato nell'estrusore per mezzo di una tramoggia e al termine del processo di compounding per la realizzazione del masterbatch, avviene l'estrusione del LDPE con Irganox 1010 mediante l'apertura di una leva manuale. Il masterbatch viene estruso sottoforma di filamenti che vengono raccolti in una teglia di metallo. Successivamente questi filamenti verranno tagliati per ottenere pellet.

È possibile collegare il software DSM Xplore allo strumento in modo da impostare e controllare i parametri di processo. Durante la lavorazione, il software mostra l'andamento della coppia motrice in funzione del tempo, in relazione alle diverse fasi della lavorazione. Le fasi di cui consiste la lavorazione al mini-estrusore sono quattro, e hanno le seguenti caratteristiche:

- Fase 1: fase di pre-riscaldamento in cui lo strumento raggiunge la temperatura stabilita;
- Fase 2: fase di filling in cui avviene il caricamento del materiale;
- Fase 3: fase di processing durante la quale il materiale caricato viene processato per il tempo impostato;
- Fase 4: fase di estrusione del filamento.

I parametri di processo che è necessario fornire in input al software sono la temperatura [°C], la velocità delle viti [rpm] e il tempo di processo [min]. Nella *Tabella 5* sono riportati i valori dei parametri di processo appena citati per le lavorazioni effettuate nel presente lavoro di tesi.

Tabella 5 - Parametri operativi del processo di estrusione al mini-estrusore Xplore MC 15

Parametri	Valori
Velocità delle viti [rpm]	100
Temperatura di processo [°C]	190
Tempo di processo [min]	3

1.2.4. QUV

Dopo che è stato ottenuto il film di LDPE vergine tramite estrusione di film in bolla, tale film è stato sottoposto ad un processo di invecchiamento accelerato per una durata totale di 128 ore, in modo da simularne la degradazione dovuta alla foto-ossidazione. Inoltre, è stato necessario andare ad invecchiare anche il film di LDPE riciclato con lo 0.5wt% di Irganox 1010, per un totale di 240 ore, in modo da comparare l'evoluzione della foto-ossidazione del polimero riciclato con l'evoluzione della foto-ossidazione del LDPE vergine. L'invecchiamento accelerato è stato eseguito utilizzando un QUV tester per invecchiamento accelerato della Q-LAB, visibile nelle *Figure 22 e 23*.

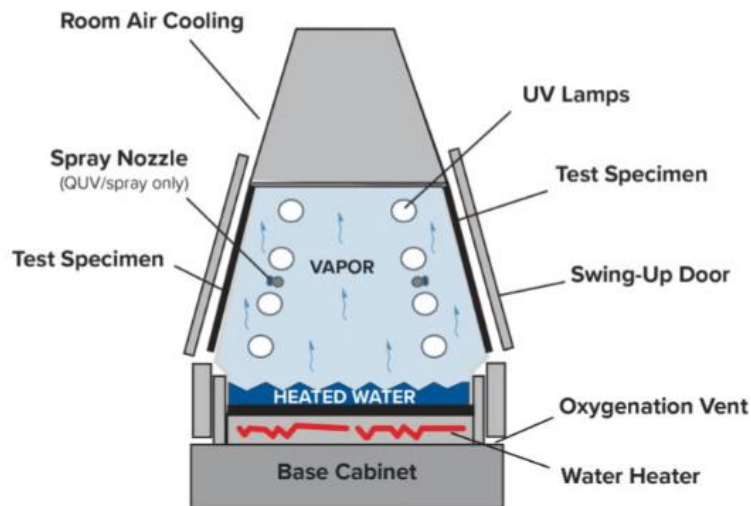


Figura 22 - QUV tester [13]



Figura 23 - QUV tester utilizzato per il presente lavoro di tesi

Per il film di LDPE vergine sono stati eseguiti campionamenti durante l'invecchiamento accelerato ogni 16 h, per un totale di 128 h, ad eccezione del primo campionamento che è avvenuto dopo 32 h, in modo da poter osservare una variazione dovuta alla foto-ossidazione abbastanza significativa.

Per il film di LDPE riciclato con lo 0.5wt% di Irganox 1010 sono stati eseguiti campionamenti ogni 24 h, per un totale di 240 h, con l'obiettivo di monitorare l'evoluzione della foto-ossidazione e delle proprietà del film.

In questo lavoro di tesi, per simulare la degradazione foto-ossidativa del polimero dovuta ad un'esposizione prolungata alla radiazione UV e all'ossigeno è stata adottata una modalità di invecchiamento accelerato basata su un'esposizione continua alla radiazione UV, mantenendo le stesse condizioni di irradianza (0.77 W/m^2) e temperatura del pannello nero ($57 \text{ }^\circ\text{C}$) previste dalla

ISO 4892-3, i cui dettagli sono visibili in *Figura 24*. Un'esposizione continua alla radiazione UV implica l'assenza dei cicli di condensazione.

Lamp type and its output according to standard methods.

Lamp	Output		Standard method
Open and enclosed flame carbon-arc light	Significant levels of short wavelength UV (<260 nm)	Window glass filter to simulate filtered sunlight UV filter transmits shorter wavelength and accelerates test	ISO4892-4 ASTM G152 (open arc) ASTM G153 (enclosed arc)
Fluorescent ultraviolet light	UVA-340 Emission peak at 343 nm and <1% below 300 nm	8 h UV/60 °C ^a - 4 h condensation/50 °C ^a $I = 0.76-0.89 \text{ W m}^{-2}$ 8 h UV/60 °C ^a - 0.25 h water spray - 3.75 h condensation/50 °C ^a $I = 0.76-1.55 \text{ W m}^{-2}$ 8 h UV/70 °C ^a - 4 h condensation 50 °C ^a $I = 1.55 \text{ W m}^{-2}$	ISO 4892-3 ASTM G154
	UVB-313 Emission peak at 313 nm and >10% below 300 nm	8 h UV at 70 °C ^a - 4 h condensation at 50 °C ^a $I = 0.48-0.49 \text{ W m}^{-2}$ 4 h UV at 60 °C ^a - 4 h condensation at 50 °C ^a $I = 0.71 \text{ W m}^{-2}$	
	UVA-351 Emission peak at 351 nm and <1% below 310 nm	20 h UV at 80 °C ^a - 4 h condensation at 50 °C ^a $I = 0.62 \text{ W m}^{-2}$ 24 h UV/50 °C ^a $I = 0.76 \text{ W m}^{-2}$	
Xenon-arc light	Emission > 270 nm		ISO 4892-2 ASTM G155

^a Black panel temperature, I = irradiance.

Figura 24 - Dettagli tecnici sulle modalità di invecchiamento accelerato previsti dalla norma ISO 4892-3 [8]

La scelta di non alternare cicli di irraggiamento a cicli di condensazione è dovuta al fatto che si vuole valutare in modo mirato la risposta del materiale e l'efficacia dell'antiossidante Irganox 1010 nei confronti dei processi di foto-ossidazione. Tale antiossidante, infatti, agisce contro i meccanismi di degradazione dovuti ai raggi UV e non ai meccanismi di idrolisi dovuti alla presenza dell'umidità. Inoltre, poiché il LDPE è un materiale apolare e non igroscopico, l'umidità e i cicli di condensazione non innescano meccanismi di degradazione aggiuntivi rilevanti, né influenzano in maniera significativa l'azione dell'antiossidante. L'eliminazione della fase di condensazione consente pertanto di isolare l'effetto della radiazione UV e di ridurre la presenza di variabili sperimentali secondarie, rendendo più diretto il confronto tra campioni stabilizzati e non stabilizzati.

Come si può notare dalla *Figura 24*, la norma ISO 4892-3 prevede l'utilizzo di una lampada fluorescente UVA-340, con un picco di emissione a 343 nm e < 1% sotto i 300 nm. Il vero ciclo di invecchiamento della norma ISO 4892-3 prevede l'alternanza di 8 h di esposizione UV a 60°C e 4 h di condensazione a 50°C [8]. Tuttavia, come già detto, si è scelto di adottare un ciclo che prevede un irraggiamento continuo del film di LDPE con un'irradianza di 0.77 W/m² nell'ottica di monitorare esclusivamente l'effetto del fenomeno di foto-ossidazione. Il monitor dello strumento utilizzato per seguire questo modello di invecchiamento accelerato si presenta secondo le *Figure 25 e 26*.



Figura 25 - Monitor QUV tester

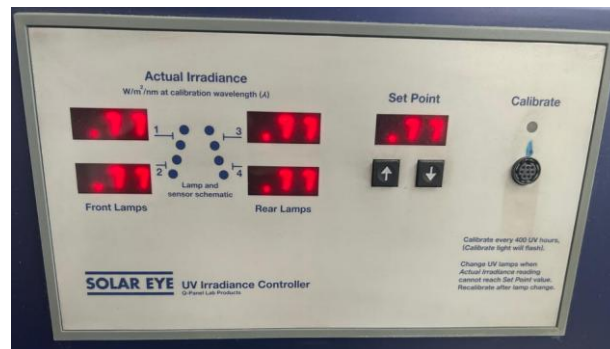


Figura 26 - Monitor QUV tester

Come si può notare, nella *Figura 25* sono riportati diversi parametri:

- Panel Temp: rappresenta la temperatura del pannello di irraggiamento UV;
- Cycle: rappresenta le modalità con cui viene eseguito il ciclo di invecchiamento;
- Step Time: rappresenta la durata temporale di ogni singolo step del ciclo di invecchiamento accelerato;
- Test Time: indica il tempo di esposizione effettiva del campione alle condizioni di invecchiamento, cioè la somma delle durate degli step attivi, escludendo eventuali pause o tempi morti;
- Total Time: rappresenta il tempo totale trascorso, comprensivo di test time, eventuali pause, arresti del macchinario e tempi di standby o manutenzione.

Nella *Figura 26* invece viene riportato il valore di irradianza adottato durante la durata del test di invecchiamento accelerato.

I film di LDPE vergine e di LDPE riciclato con lo 0.5wt% di Irganox 1010 sono stati disposti nel macchinario QUV secondo la configurazione in *Figura 27*.

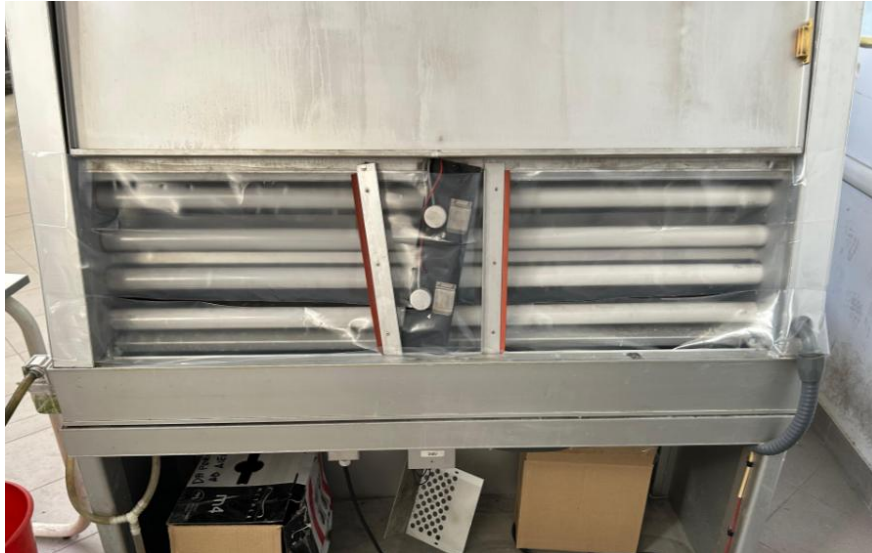


Figura 27 - Disposizione all'interno del QUV tester dei film di LDPE vergine e riciclato

1.3. Strumentazione con cui sono stati realizzati i campioni di film di LDPE riciclato contenente lo 0.5wt% di Irganox 1010 per le caratterizzazioni meccaniche

In questo paragrafo viene analizzata la strumentazione con cui si sono ottenuti i campioni per le caratterizzazioni meccaniche di LDPE vergine e di LDPE riciclato con lo 0.5wt% di Irganox 1010.

1.3.1. Fustellatrice

I campioni per le prove meccaniche sono stati fustellati direttamente dai film usando una fustellatrice pneumatica AMSE, mostrata in *Figura 28*.



Figura 28 - Fustellatrice pneumatica AMSE

La macchina è costituita da una struttura compatta da banco, progettata per il taglio e la sagomatura di materiali polimerici sotto forma di film o di lastre sottili. Il sistema di taglio è azionato pneumaticamente tramite un pistone verticale che applica una forza di compressione controllata sulla fustella. La fustellatrice è stata utilizzata per la realizzazione di provini di forma rettangolare, visibili in *Figura 29*, aventi dimensioni 90×10 mm, mediante l'impiego di una fustella rettangolare opportunamente sagomata, visibile in *Figura 30*.



Figura 29 - Provini rettangolari di film di LDPE di dimensione 90×10 mm realizzati mediante fustellatrice pneumatica AMSE



Figura 30 – Fustella rettangolare con cui sono stati realizzati i provini rettangolari di film di LDPE aventi dimensioni 90×10 mm

1.4. Strumentazione per la caratterizzazione dei campioni di film di LDPE vergine e LDPE riciclato contenente lo 0.5wt% di Irganox 1010

In questo paragrafo verranno analizzati gli strumenti che hanno permesso di caratterizzare il film di LDPE vergine e il film di LDPE riciclato contenente lo 0.5wt% di Irganox 1010.

1.4.1. Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR)

La caratterizzazione spettroscopica dei campioni di LDPE vergine e LDPE riciclato contenente lo 0.5wt% di Irganox 1010 è stata eseguita per mezzo dello spettrofotometro FTIR-ATR Frontier della PerkinElmer, osservabile in *Figura 31*.



Figura 31 - Spettrofotometro FTIR-ATR Frontier della PerkinElmer

Lo strumento è costituito da uno spettrofotometro a trasformata di Fourier (FTIR) equipaggiato con un accessorio ATR (Attenuated Total Reflectance), che consente l'analisi qualitativa e semi-quantitativa dei materiali senza necessità di una preparazione complessa del campione. Il campione, infatti, si presenta sotto forma di film e viene disposto nello strumento grazie all'aiuto di un supporto metallico visibile in *Figura 32*. La parte lasciata scoperta dal supporto metallico è proprio quella che viene colpita dalla radiazione IR.



Figura 32 – Porta-campione metallico per l'analisi di una porzione di film allo spettrometro FTIR-ATR

Si tratta di un'analisi non distruttiva in cui vengono rilevati i principali gruppi funzionali del materiale esaminato mediante lo studio delle vibrazioni dei legami chimici. L'intervallo spettrale tipico ricade nel medio infrarosso (circa $4000-400\text{ cm}^{-1}$).

Prima dell'acquisizione degli spettri FTIR viene effettuata la registrazione del background, necessaria ad eliminare i contributi di assorbimento dovuti all'ambiente e allo strumento. Infatti, la radiazione infrarossa attraversa non solo il campione, ma anche l'aria presente nel cammino ottico, eventuali tracce di umidità e di CO_2 , che presentano proprie bande di assorbimento nell'infrarosso. La scansione di background viene eseguita in assenza di campione e fornisce lo spettro di riferimento delle condizioni sperimentali. Successivamente, lo spettro del campione viene corretto automaticamente

dal software mediante il rapporto con il background, ottenendo così lo spettro di assorbimento attribuibile esclusivamente al materiale analizzato.

In questo lavoro di tesi la spettroscopia FTIR-ATR è stata principalmente impiegata per l'identificazione di specifici gruppi funzionali presenti nei campioni che sono indice di quanto il polimero è stato foto-ossidato. Il film di LDPE vergine ha subito campionamenti durante l'invecchiamento accelerato ogni 16 ore, escluso il primo campionamento che è avvenuto dopo 32 ore. I campionamenti sono stati eseguiti fino al termine della prova di invecchiamento accelerato, avvenuto dopo 128 ore. Di conseguenza, i campionamenti totali sono pari a 8.

Il film di LDPE riciclato con lo 0.5wt% di Irganox 1010, invece, ha subito campionamenti ogni 24 ore di irraggiamento, per un totale di 240 ore. Sono stati eseguiti quindi 11 campionamenti. Ciascun campionamento è stato sottoposto ad analisi FTIR per monitorare l'evoluzione dell'indice carbonilico CI, responsabile della degradazione foto-ossidativa del LDPE.

I campioni sottoposti ad analisi FTIR sono stati disposti secondo le configurazioni presenti nelle *Figure 33 e 34*.



Figura 33 - Porta-campione metallico per l'analisi di una porzione di film allo spettrometro FTIR-ATR



Figura 34 - Porta-campioni metallico per l'invecchiamento di una porzione di film destinata all'analisi allo spettrometro FTIR-ATR

Tutti i campioni caratterizzati mediante FTIR vengono sottoposti a invecchiamento accelerato su un solo lato e non su entrambi i lati in quanto si tratta di una tecnica sensibile alle proprietà superficiali del materiale. Poiché l'invecchiamento UV induce una degradazione prevalentemente superficiale, l'esposizione di un solo lato risulta sufficiente per evidenziare le variazioni delle proprietà meccaniche e chimiche superficiali.

1.4.2. Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

Per la caratterizzazione termica DSC (Calorimetria differenziale a scansione) lo strumento utilizzato è il DSC Q20, prodotto da TA Instruments, riportato in *Figura 35*.



Figura 35 - Strumento DSC Q20

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è una tecnica di caratterizzazione termica che permette di misurare le variazioni di calore associate a transizioni fisiche o chimiche di un materiale in funzione della temperatura o del tempo. Il calorimetro DSC confronta la quantità di calore richiesta per mantenere due campioni alla stessa temperatura mentre entrambi vengono riscaldati o raffreddati con una velocità prefissata. Questi due campioni sono il campione sotto analisi e un riferimento inerte solitamente vuoto.

In questo lavoro di tesi il campione analizzato viene riscaldato secondo una rampa termica di 10°C/min fino ad arrivare a 300°C. Quando il campione subisce una trasformazione termica (es. fusione, transizione vetrosa, cristallizzazione, ossidazione), la quantità di calore scambiata si discosta da quella del riferimento. La DSC misura questa differenza di flusso di calore (heat flow), che è proporzionale all'energia coinvolta nella transizione. Il campione, di peso generalmente compreso tra 6 e 10 mg, è posto all'interno di un crogiolo di alluminio mentre il riferimento è costituito da un crogiolo vuoto. L'analisi DSC fornisce la velocità del flusso di calore (dQ/dt) in funzione della temperatura.

In questo lavoro di tesi si sono caratterizzati mediante DSC sia il film di LDPE vergine che di LDPE riciclato contenente lo 0.5wt% di Irganox 1010. Anche in questo caso sono stati eseguiti campionamenti durante l'invecchiamento e ciascun campionamento è stato sottoposto ad analisi DSC in modo da monitorare in tempo reale l'evoluzione della degradazione. In particolare, per il film di LDPE vergine i campionamenti sono stati eseguiti a 0 h, 32 h, 48 h, 64 h, 80 h, 112 h, 128 h mentre

quelli per il LDPE riciclato contenente lo 0.5wt% di Irganox 1010 sono stati eseguiti a 0 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h, 120 h, 144 h, 168 h, 192 h, 216 h, 240 h. In *Tabella 6* è possibile osservare il peso dei campioni analizzati.

Tabella 6 - Peso [mg] dei campioni analizzati mediante DSC Q20

	Tempo di irraggiamento [h]	Peso [mg]
Campioni di LDPE vergine	0	5.4
	32	6.2
	48	5.8
	64	5.3
	80	6.6
	112	5.5
	128	5.2
	Campioni di LDPE riciclato con lo 0.5wt% di Irganox 1010	0
24		5.8
48		7.0
72		7.1
96		6.4
120		6.1
144		7.9
168		6.9
192		7.5
216		6.2
240		6.3

I campioni che hanno subito caratterizzazione mediante DSC sono stati disposti nel QUV secondo la configurazione illustrata nelle *Figure 36 e 37*.



Figura 36 - Vista frontale della disposizione dei campioni di film di LDPE collocati nel porta-campioni da inserire nel QUV tester



Figura 37 - Vista posteriore della disposizione dei campioni di film di LDPE collocati nel porta-campioni da inserire nel QUV tester

Come si può notare, nella parte inferiore dei porta-campioni si trovano porzioni di film rettangolari. Queste porzioni rappresentano i campioni che subiranno analisi DSC dopo aver subito irraggiamento da entrambi i lati, contrariamente a quanto eseguito per le caratterizzazioni FTIR, poiché in questo caso la DSC fornisce una risposta mediata sull'intero volume del materiale. Di conseguenza, l'invecchiamento su entrambi i lati consente di aumentare la frazione di materiale degradato e di rendere apprezzabili le variazioni delle proprietà termiche e reologiche. Queste porzioni rettangolari di film di LDPE vergine e riciclato sono state opportunamente tagliate e inserite nei crogioli di alluminio.

La percentuale di cristallinità viene calcolata secondo la *Formula 2* [9]:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_c} \cdot 100 \quad (2)$$

dove:

- X_c rappresenta la percentuale di cristallizzazione del materiale analizzato;
- ΔH_f rappresenta l'entalpia di fusione del campione analizzato, espressa in J/g;
- ΔH_c rappresenta l'entalpia ideale di fusione del materiale 100% cristallino, espressa in J/g.

In questo lavoro di tesi il materiale analizzato è il LDPE, per cui ΔH_c vale 293.0 J/g.

1.4.3. Dinamometro

Il dinamometro modello 5966 Instron visibile nelle *Figure 38* e *39* è stato utilizzato per effettuare le prove di trazione sui campioni di LDPE riciclato contenente lo 0.5wt% di Irganox 1010 aventi geometria rettangolare e dimensioni 90×10 mm, precedentemente ottenuti mediante fustellatrice.



Figura 38 - Dinamometro modello 5966 Instron



Figura 39 - Morsetti pneumatici a ganasce laterali del dinamometro modello 5966 Instron

Questo macchinario consente, oltre che lo svolgimento di prove di trazione, anche l'esecuzione di prove di flessione e compressione. Il dinamometro 5966 Instron è costituito da una struttura a doppia colonna ad elevata rigidità, con capacità massima di carico pari a 10 kN. Il sistema è azionato da un motore elettrico a controllo digitale, che consente di impostare con precisione la velocità di spostamento della traversa e di mantenere condizioni di prova riproducibili. Lo strumento è infatti costituito da una tramoggia fissa e mobile. Lo spostamento è misurato tramite il trasduttore di posizione integrato, mentre la deformazione del campione può essere determinata a partire dallo spostamento della traversa o mediante estensimetri dedicati, se richiesto.

Il sistema è controllato tramite software Instron Bluehill®, utilizzato per:

- l'impostazione dei parametri di prova (velocità, carico, corsa),
- l'acquisizione in tempo reale dei dati di forza e spostamento,
- l'elaborazione delle curve sforzo-deformazione e dei principali parametri meccanici ovvero il modulo elastico, la resistenza a trazione e l'allungamento a rottura.

Durante le prove sono impiegati morsetti specifici per materiali polimerici, al fine di garantire un corretto serraggio del provino ed evitare fenomeni di slittamento o danneggiamento prematuro. Il sistema è costituito da un sistema di chiusura ad aria compressa, regolato da una pressione specifica espressa in bar.

Nel caso del lavoro di tesi in esame sono stati utilizzati i morsetti visibili in *Figura 39*, si tratta di morsetti pneumatici a ganasce laterali, aventi campo di carico di 250 N. Questi morsetti vengono tipicamente utilizzati nella serie 5966 per eseguire prove di razione per provini sottili. Nel caso in esame sono particolarmente adatti in quanto in campioni da caratterizzare si presentano sottoforma di rettangoli costituiti da film sottile in LDPE riciclato con lo 0.5wt% di Irganox 1010.

Per l'esecuzione della prova si procede con l'impostazione del metodo di prova, il bilanciamento della forza e lo spostamento zero rispetto alla distanza tra le morse. La cella di carico scelta è da 2 kN e i morsetti da 250 N. Il procedimento della prova consiste inizialmente nel misurare lo spessore e la larghezza di ogni provino per cinque volte e farne una media numerica. Successivamente si va ad inserire le dimensioni reali, date dalla media delle cinque misurazioni, nel software. A questo punto il provino può essere inserito fra gli afferraggi (*Figura 39*) con orientamento il più possibile perpendicolare rispetto alla traversa. Dopo aver impostato i parametri di input la prova può iniziare. La prova termina con la rottura del provino. È ovvio che il provino deve rompersi lungo la sezione compresa tra i due morsetti e non in corrispondenza della chiusura dei morsetti stessi.

Per il presente lavoro di tesi i valori dei parametri di prova sono visibili in *Tabella 7*.

Tabella 7 - Parametri operativi utilizzati durante le prove di trazione mediante il dinamometro modello 5966 Instron

Parametri di processo	Valori
Spostamento zero	30 [mm]
Rampa di velocità tramoggia superiore	Per allungamenti a rottura < 0.25% è di 1 mm/min Per allungamenti a rottura > 0.25% è di 10 mm/min
Pressione di chiusura dei morsetti	4 bar
Larghezza	10 [mm]
Distanza morsetti	30 [mm]
Spessore	Valore fornito dalla media delle 5 misurazioni per ciascun campione

Per il presente lavoro di tesi sono state eseguite cinque prove di trazione per ogni campionamento in quanto si sono ottenuti mediante fustellatrice cinque provini per ogni campionamento. Le prove di caratterizzazione meccanica sono state eseguite esclusivamente per il film di LDPE riciclato con lo 0.5wt% di Irganox 1010. I campionamenti sono stati eseguiti a 0 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h, 120 h, 144 h, 168 h, 192 h, 216 h e 240 h. Quindi, globalmente, sono state eseguite 55 prove di trazione, con una media di 5 prove per ciascun campionamento.

Anche in questo caso, come per l'analisi FTIR, l'invecchiamento dei campioni è stato eseguito da un solo lato. I campioni rettangolari che subiranno le prove di trazione sono stati collocati nel QUV grazie all'aiuto di un apposito porta-campioni visibile nelle *Figure 40 e 41*.



Figura 40 – Vista frontale del porta-campioni contenente i campioni di LDPE riciclato con lo 0.5wt% di Irganox 1010 che subiranno test di trazione al dinamometro modello 5966 Instron



Figura 41 - Vista posteriore del porta-campioni contenente i campioni di LDPE riciclato con lo 0.5wt% di Irganox 1010 che subiranno test di trazione al dinamometro modello 5966 Instron

Come si può notare, nella parte superiore del porta-campioni sono presenti dei rettangolini di dimensioni 90×10 mm che rappresentano proprio i campioni di LDPE riciclato con lo 0.5wt% di Irganox 1010 da caratterizzare al dinamometro.

Al termine della prova lo strumento fornisce come output vari parametri ma per il presente lavoro di tesi sono sufficienti i valori medi del modulo elastico [MPa], della deformazione a rottura [%] e dello sforzo di snervamento [MPa].

1.4.4. Reometro

La caratterizzazione reologica dei provini in LDPE con lo 0.5wt% di Irganox 1010 è stata eseguita per mezzo del reometro rotazionale a piatti paralleli ARES, commercializzato da TA Instruments, riportato in *Figura 42*.



Figura 42 - Reometro rotazionale a piatti paralleli ARES

Il sistema è costituito da due piatti piani paralleli all'interno dei quali viene posizionato il polimero da analizzare. Questi piatti vengono chiusi all'interno di una camera di prova con pareti refrattarie in modo che all'interno si crei un ambiente in cui si mantiene costante la temperatura impostata e permette di ottenere un'atmosfera controllata (aria o azoto). Il piatto inferiore dello strumento è collegato a un motore, il quale, mettendolo in rotazione, impone la deformazione al materiale polimerico in esame. Il piatto superiore è invece connesso a un trasduttore di forza, che consente di misurare lo sforzo generato dalla deformazione del polimero. Lo strumento opera, pertanto, in controllo di deformazione. All'interno della camera, il provino viene riscaldato mediante un flusso di aria compressa (o azoto) preriscaldato; il controllo e la regolazione della temperatura sono garantiti dalla presenza di due termocoppie.

Le prove effettuate con il reometro sono di due tipologie: dynamic strain sweep e dynamic frequency sweep. La prova di dynamic strain sweep si basa sul concetto di far variare la deformazione e mantenere costante la frequenza e la temperatura durante la prova. Questa tipologia di test serve per individuare il campo di viscoelasticità lineare del polimero, determinato dal fatto che i moduli G' e G'' assumono valore costante al variare della deformazione per un certo intervallo, dopodiché la curva comincia a decrescere. Per individuare il campo di viscoelasticità lineare del polimero si fa riferimento all'ultimo valore di G' dopo il quale la curva comincia a decrescere e non ha più

andamento costante al variare della deformazione. La condizione di lavoro scelta per il dynamic strain sweep test prevede di eseguire la prova secondo il massimo valore di frequenza consentito, proprio per individuare il campo di viscoelasticità lineare. Successivamente si ricava un valore di deformazione che rientra nel range di viscoelasticità lineare per poter eseguire il dynamic frequency sweep test. Durante questa prova, si sono ottenute le curve di G' , G'' e della viscosità complessa in funzione della frequenza ω che varia durante la prova.

Le prove reologiche condotte nel presente lavoro di tesi sono state eseguite con l'obiettivo di monitorare l'andamento della viscosità di zero shear η_0 del film di LDPE riciclato contenente lo 0.5wt% di Irganox 1010 durante il processo di foto-degradazione.

Anche in questo caso sono stati eseguiti campionamenti durante l'irraggiamento a 0 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h, 120 h, 144 h e 168 h. I campioni per le caratterizzazioni reologiche hanno subito irraggiamento su entrambi i lati in quanto si tratta di una tecnica di analisi che coinvolge l'intero volume del materiale e non solo la superficie. Per questo motivo bisogna cercare di evitare il più possibile che ci siano eccessive differenze di proprietà lungo la sezione del materiale per garantire una più corretta uniformità nelle misure.

La configurazione di irraggiamento adottata per i campioni successivamente analizzati mediante reometro è analoga a quella utilizzata per le prove DSC, mostrata nelle *Figure 36 e 37*. Dopo il trattamento di irraggiamento, le porzioni di film di forma rettangolare sono state ritagliate in campioni circolari con diametro pari a 3 cm. Il campione sottoposto ad analisi reologica è stato ottenuto mediante la sovrapposizione di tre dischi così preparati, poiché un singolo disco avrebbe presentato una quantità di materiale insufficiente per l'esecuzione della prova.

Per il presente lavoro di tesi le prove reologiche si sono interrotte dopo la caratterizzazione del campione irraggiato 168 h. Ciò è dovuto al fatto che dopo questo tempo di irraggiamento non è stato più possibile osservare un valore di viscosità che permettesse al polimero di svolgere la propria funzione durante la vita utile prevista.

In *Tabella 8* vengono riportati i valori dei parametri utilizzati durante le prove di Dynamic Strain Sweep e in *Tabella 9* vengono riportati i valori dei parametri utilizzati nelle prove di Dynamic Frequency Sweep.

Tabella 8 - Parametri operativi utilizzati durante le prove di Dynamic Strain Sweep al reometro rotazionale a piatti paralleli ARES

Dynamic Strain Sweep Test	Temperatura [°C]	Frequenza [rad/s]	Range di deformazione [%]	Punti per decade
LDPE riciclato +0.5wt% Irganox 1010 (0h, 24h, 48h, 72h, 96h, 120h, 144h, 168h)	190	10	0.1 - 250	10

Tabella 9 - Parametri operativi utilizzati durante le prove di Dynamic Frequency Sweep al reometro rotazionale a piatti paralleli ARES

Dynamic Frequency Sweep Test	Temperatura [°C]	Deformazione [%]	Range di frequenza [%]	Punti per decade
LDPE riciclato +0,5wt% Irganox 1010 (0h, 24h, 48h, 72h, 96h, 120h, 144h, 168h)	190	15	100 – 0.1	10

Per stimare il valore di viscosità a zero shear η_0 dei materiali analizzati, è stato adottato il modello di Cross, impiegato per descrivere il comportamento viscoso dei fusi polimerici. In particolare, i dati sperimentali ottenuti dai test di frequency sweep sono stati interpolati con la seguente equazione (Formula 3):

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

dove

- $\eta(\omega)$ è la viscosità complessa in funzione della frequenza ω ,
- η_0 la viscosità a shear nullo,
- λ è il tempo caratteristico di rilassamento,
- n è l'indice di power-law.

Per rendere più comprensibile quanto enunciato fino ad ora, nelle *Tabelle 10 e 11* sono stati raggruppati tutti i provini invecchiati con le relative specifiche e i relativi campionamenti.

Tabella 10 - Riepilogo delle prove di caratterizzazione, dei relativi tempi di campionamento e delle condizioni di invecchiamento accelerato applicate ai campioni di film di LDPE vergine secondo la norma ISO 4892-3

Prove di caratterizzazione	Campionamenti	Modalità di invecchiamento	Ciclo di invecchiamento impiegato
Analisi FTIR	0h, 32h, 48h, 64h, 80h, 96h, 112h, 128h	Unilaterale	Modalità ciclo invecchiamento accelerato: 24 h UV / 57 °C Irradianza: 0.77 W/m ² Durata totale del ciclo: 128 h Norma: rivisitazione norma ISO 4892-3
Prove DSC	0h, 32h, 48h, 64h, 80h, 112h, 128h	Bilaterale	

Tabella 11 - Riepilogo delle prove di caratterizzazione, dei relativi tempi di campionamento e delle condizioni di invecchiamento accelerato applicate ai campioni di film di LDPE riciclato con lo 0.5wt% di Irganox 1010 secondo la norma ISO 4892-3

Prove di caratterizzazione	Campionamenti	Modalità di invecchiamento	Ciclo di invecchiamento impiegato
Prove reologiche	0h, 24h, 48h, 72h, 96h, 120h, 144h, 168h	Bilaterale	Modalità ciclo invecchiamento accelerato: 24 h UV / 57 °C Irradianza: 0.77 W/m ² Durata totale del ciclo: 240 h Norma: rivisitazione norma ISO 4892-3
Analisi FTIR	0h, 24h, 48h, 72h, 96h, 120h, 144h, 168h, 192h, 216h, 240h	Unilaterale	
Prove DSC	0h, 24h, 48h, 72h, 96h, 120h, 144h, 168h, 192h, 216h, 240h	Bilaterale	
Prove meccaniche	0h, 24h, 48h, 72h, 96h, 120h, 144h, 168h, 192h, 216h, 240h	Unilaterale	

Inoltre, sono state riportate le seguenti *Tabelle 12, 13 e 14* per rendere chiara la nomenclatura dei materiali protagonisti del seguente lavoro di tesi.

Tabella 12 - Nomenclatura dei materiali utilizzati nel presente lavoro di tesi

Materiale	Nomenclatura
LDPE vergine	vLDPE
LDPE riciclato	rLDPE
Film in LDPE riciclato con lo 0.5% in peso di Irganox 1010	rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010

Tabella 13 - Nomenclatura dei provini invecchiati del film di LDPE vergine

Ore di invecchiamento [h]	Nomenclatura dei campioni
0	vLDPE 0h
32	vLDPE 32h
48	vLDPE 48h
64	vLDPE 64h
80	vLDPE 80h
96	vLDPE 96h
112	vLDPE 112h
128	vLDPE 128h

Tabella 14 - Nomenclatura dei provini invecchiati del film di LDPE riciclato con lo 0.5wt% di Irganox 1010

Ore di invecchiamento [h]	Nomenclatura dei campioni
0	rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 0h
24	rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 24h
48	rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 48h

72	rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 72h
96	rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 96h
120	rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 120h
144	rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 144h
168	rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 168h
192	rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 192h
216	rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 216h
240	rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 240h

2. Risultati e discussione

In questo capitolo vengono riportati i risultati ottenuti in seguito alle prove di caratterizzazione FTIR, DSC, meccaniche e reologiche eseguite ai film di vLDPE e rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010. Successivamente i risultati vengono discussi e confrontati.

2.1. Caratterizzazioni FTIR

In questo paragrafo vengono analizzati i risultati ottenuti in seguito alle prove di caratterizzazione FTIR per i film di vLDPE e rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010.

2.1.1. Caratterizzazioni FTIR per i campioni di film di vLDPE

Come accennato precedentemente, per il film di vLDPE si è deciso di eseguire una prova FTIR per ogni campionamento avvenuto durante il periodo di irraggiamento. I dettagli sui campionamenti eseguiti sono riportati in *Tabella 10*. Per quanto riguarda il film di vLDPE, sono stati eseguiti 8 campionamenti, e i relativi spettri FTIR sono riportati in *Figura 43*.

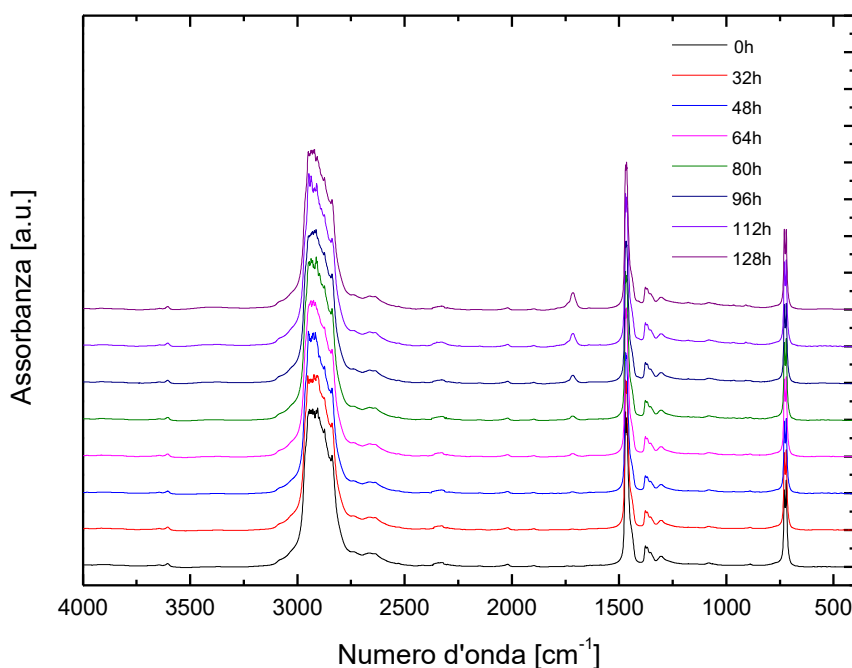


Figura 43 - Spettri FTIR acquisiti sui campioni di film di vLDPE dopo 0, 32, 48, 64, 80, 96, 112 e 128 h di irraggiamento

Lo scopo della prova è osservare la variazione del picco relativo alle specie contenenti gruppi carbonilici, situato tra 1780 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} , all'aumentare del tempo di irraggiamento in quanto la comparsa di tale picco indica che il materiale si sta degradando per foto-ossidazione [5]. Infatti, come espresso dalla letteratura [14], all'aumentare del tempo di irraggiamento l'assorbanza del picco carbonilico aumenta. Ciò è dovuto al fatto che la radiazione UV, irraggiando il polimero per un certo tempo, induce la rottura delle catene e la formazione di nuovi gruppi contenenti ossigeno. Di conseguenza, compaiono nuovi gruppi carbonilici all'interno della catena polimerica [15].

Dato il vasto numero di specie carboniliche che si formano, è possibile considerare la banda di assorbimento carbonilica come una banda composta, ovvero una banda caratterizzata dalla presenza di diverse specie carboniliche [16]. La banda carbonilica, infatti, è il risultato di una sovrapposizione di diverse bande di vibrazione di stretching, includendo quelle di acidi carbossilici ($1705-1715\text{ cm}^{-1}$), chetoni alifatici ($1715-1725\text{ cm}^{-1}$), aldeidi ($1720-1740\text{ cm}^{-1}$) ed esteri ($1735-1750\text{ cm}^{-1}$). Grazie a studi che sono stati eseguiti in letteratura [17] è stato possibile attribuire ad ogni spalla di assorbimento una specie carbonilica specifica, caratterizzata da un numero d'onda preciso. Questi studi si sono basati su un'analisi matematica dello spettro tramite la realizzazione di curve di fitting al fine di deconvolvere le bande carboniliche.

È possibile osservare l'evoluzione del picco carbonilico per ciascun campionamento eseguito al film di vLDPE durante il periodo di irraggiamento in *Figura 44*:

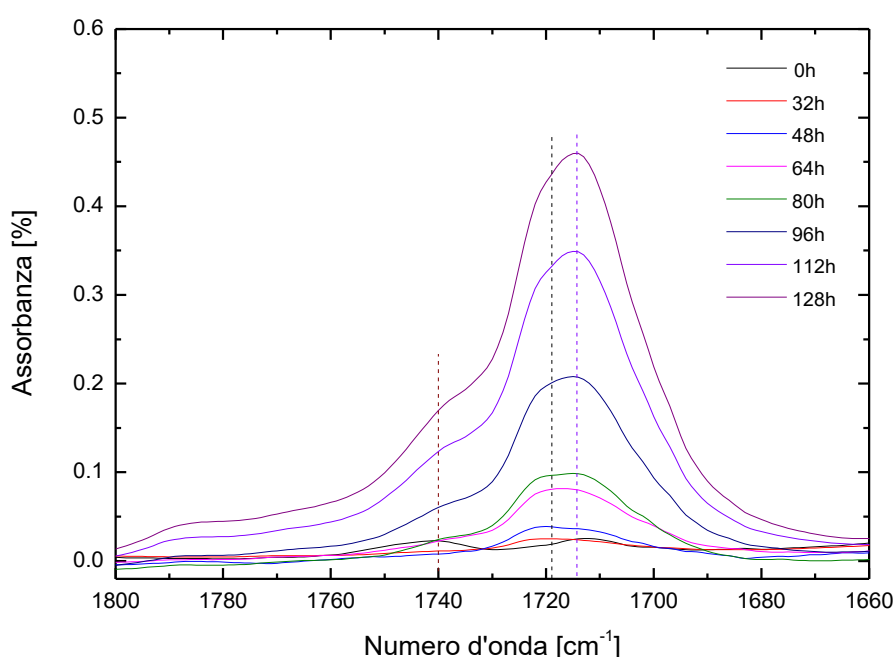


Figura 44 - Porzione dello spettro FTIR focalizzata sulla banda di assorbimento carbonilica per ciascun campionamento del film di vLDPE

Come si può notare dalla *Figura 44*, sono presenti tre rette tratteggiate che evidenziano la formazione di determinate specie carboniliche. Si considerino le due rette più vicine tra loro, ovvero quelle poste a numeri d'onda inferiori: una è stata tracciata in corrispondenza del massimo del picco carbonilico dello spettro del campione che ha subito 32 h di irraggiamento (quella più a sinistra); l'altra è stata tracciata in corrispondenza del massimo del picco carbonilico dello spettro eseguito al campione che ha subito 128 h di irraggiamento (quella più a destra). Come evidenziato da queste due rette, si ha un leggero spostamento del massimo del picco carbonilico verso numeri d'onda inferiori (verso destra) all'aumentare del tempo di irraggiamento. Infatti, il massimo della banda carbonilica si sposta progressivamente da un numero d'onda di 1718 cm^{-1} per il campione di film di vLDPE irraggiato 32 h ad un numero d'onda di 1714 cm^{-1} per il campione di film di vLDPE irraggiato 128 h. È possibile osservare tale shift e i valori di assorbanza corrispondenti ai massimi dei picchi carbonilici degli spettri acquisiti per ciascun campionamento in *Tabella 15*.

Tabella 15 - Valori del numero d'onda a cui corrisponde il massimo assorbimento del picco carbonilico per i campioni di film di vLDPE esposti a 0, 32, 48, 64, 80, 96, 112 e 128 h di irraggiamento, con i relativi valori di assorbanza

Tempo di Irraggiamento [h]	Numero d'onda [cm ⁻¹]	Assorbanza [%]
0	1712.5	1.65×10 ⁻²
32	1718	1.11×10 ⁻²
48	1719.8	3.88×10 ⁻²
64	1714.7	9.86×10 ⁻²
80	1716.9	8.17×10 ⁻²
96	1715	2.08×10 ⁻¹
112	1714.7	3.49×10 ⁻¹
128	1714.4	4.60×10 ⁻¹

La banda di assorbimento intorno a 1714 cm⁻¹ è attribuibile allo stretching C=O dei gruppi chetonici e alla presenza di acidi carbossilici (1705-1715 cm⁻¹) mentre la banda di assorbimento intorno a 1720 cm⁻¹ si sposta verso numeri d'onda maggiori, a cui corrispondono regioni dello spettro in cui si è soliti trovare aldeidi (1720-1740 cm⁻¹). Secondo i dati sperimentali osservabili in *Figura 44* e in *Tabella 15*, durante le prime fasi dell'irraggiamento domina la parte alta della banda, ovvero quella corrispondente a numeri d'onda un po' più alti, a cui è attribuita la presenza di aldeidi. Con l'aumentare del tempo di irraggiamento invece cresce la banda situata a numeri d'onda inferiori, intorno a 1714 cm⁻¹, a cui corrispondono le bande di assorbimento dei gruppi chetonici e carbossilici. Questo spostamento si collega con quanto precedentemente descritto: poiché la banda carbonilica è una banda composta e poiché durante l'irraggiamento si formano nuovi gruppi carbonilici, lo spostamento del massimo del picco carbonilico verso numeri d'onda inferiori conferma il fatto che le specie carboniliche che si formano sono molteplici. Inoltre, a causa della concomitanza di più meccanismi di reazione, tali specie si trasformano durante la fotodegradazione, causando lo spostamento del picco carbonilico. Durante il fenomeno di foto-ossidazione, infatti, oltre all'azione degli UV che causa la comparsa nel film di vLDPE degli idroperossidi che si decompongono portando alla formazione di gruppi carbonilici, prendono piede anche le reazioni di Norrish di tipo I e II. Queste reazioni sfruttano come fonte di innesco i gruppi chetonici presenti nel LDPE. Poiché si tratta di un LDPE foto-ossidato, sicuramente presenta al suo interno tali gruppi già dopo aver subito solo 32 h di irraggiamento, come visibile dal picco carbonilico intorno a 1714 cm⁻¹ per il campione di film di vLDPE irraggiato 32 h (*Figura 44*). Di conseguenza, tali reazioni determinano la formazione nel materiale di ulteriori specie, sia carboniliche sia non carboniliche, tra cui alcoli, doppi legami C=C, chetoni e aldeidi.

Osservando invece la linea tratteggiata posta a 1740 cm⁻¹ (*Figura 44*), si può notare la comparsa di una spalla, la cui intensità aumenta all'aumentare del tempo di irraggiamento. In un'analisi FTIR di un film di LDPE foto-ossidato, le specie che assorbono in corrispondenza di numeri d'onda che si aggirano attorno a 1740 cm⁻¹ sono identificate come esteri [17]. Come è stato riportato in letteratura, la formazione di gruppi esteri in un vLDPE sottoposto ad un fenomeno di ossidazione non è il risultato di una funzionalizzazione primaria della catena polimerica, ma è attribuibile principalmente a reazioni secondarie tra gruppi ossigenati formati durante il processo ossidativo [18]. In particolare, la foto-ossidazione del polietilene porta alla formazione di acidi carbossilici e gruppi alcolici che, soprattutto in condizioni di ossidazione eterogenea allo stato solido, come il caso della foto-ossidazione, possono reagire tra loro mediante reazioni di condensazione dando luogo a strutture estere. Tali reazioni non

richiedono la presenza di catalizzatori acidi e sono favorite dalla vicinanza spaziale dei gruppi funzionali nei domini amorfi, nonché dai lunghi tempi di esposizione all'irraggiamento [18], giustificando l'aumento progressivo del contributo delle specie estere osservato negli spettri FTIR in *Figura 44*.

L'evoluzione del picco carbonilico può essere monitorata calcolando l'indice carbonilico CI per ogni campione di film di vLDPE sottoposto a diversi tempi di irraggiamento, in modo che si possano confrontare film differenti con parametri differenti [11]. Per poter fare ciò, nel monitoraggio della degradazione foto-ossidativa del LDPE mediante spettroscopia FTIR occorre normalizzare gli spettri rispetto a un picco di riferimento interno. La normalizzazione è necessaria per eliminare le variazioni strumentali e sperimentali legate a fattori come differenze di spessore dei campioni analizzati o fluttuazioni sull'intensità della sorgente IR. La si calcola andando a dividere l'intensità (o l'area) delle bande di interesse, per l'intensità (o l'area) di un picco di riferimento.

Il picco di interesse per il presente lavoro di tesi è situato a 1714 cm^{-1} in quanto rappresenta il picco carbonilico più significativo che appare in uno spettro FTIR di un film di vLDPE foto-ossidato. Per quanto riguarda invece il picco di riferimento, per il presente lavoro di tesi è stato scelto un picco situato a 729 cm^{-1} . Si tratta di un picco a cui corrisponde la vibrazione di bending dei gruppi metilenici $-\text{CH}_2-$ sempre presenti nel LDPE, anche quando non è foto-ossidato. Inoltre, queste vibrazioni non cambiano all'aumentare della foto-ossidazione e quindi anche il valore di assorbanza associato a tale picco rimane immutato dopo le ore di irraggiamento. Andando quindi a normalizzare il valore di assorbanza del picco carbonilico rispetto al valore di assorbanza a 729 cm^{-1} è possibile calcolare l'indice carbonilico CI, secondo la *Formula 1*.

Al fine di ottenere una valutazione quantitativa affidabile sull'evoluzione dei gruppi funzionali durante l'invecchiamento del film di vLDPE, ciascuno spettro FTIR acquisito è stato sottoposto ad un'operazione preliminare di correzione della baseline. Per il calcolo dell'assorbanza del gruppo carbonilico e del bending dei gruppi $-\text{CH}_2-$, è stata applicata una baseline locale in corrispondenza delle bande di interesse, con lo scopo di minimizzare l'influenza di eventuali offset o inclinazioni dello spettro.

L'assorbanza effettiva del gruppo carbonilico è stata determinata sottraendo al valore di assorbanza massimo della banda carbonilica un valore di riferimento misurato in un tratto dello spettro caratterizzato da andamento pressoché orizzontale, non interessato da assorbimenti significativi. Nel caso del film di vLDPE, tale valore di riferimento è stato individuato a 1661 cm^{-1} .

Un procedimento analogo è stato adottato per il picco a 729 cm^{-1} : anche in questo caso, l'assorbanza del picco è stata corretta sottraendo al valore di assorbanza massimo della banda a 729 cm^{-1} il valore di assorbanza misurato in un tratto spettrale adiacente e privo di variazioni significative, individuato a 798 cm^{-1} .

È possibile osservare i valori di tali assorbanze e dell'indice carbonilico in *Tabella 16*.

Tabella 16 - Valori di assorbanza registrati in corrispondenza di 1714 cm^{-1} , 1661 cm^{-1} , 729 cm^{-1} , 798 cm^{-1} e valori dell'indice carbonilico CI per ciascun campione di film di vLDPE sottoposto a 0, 32, 48, 64, 80, 96, 112 e 128 h di irraggiamento

Campioni	A 1714 cm^{-1}	A 1661 cm^{-1}	A 729 cm^{-1}	A 798 cm^{-1}	Sottrazione A 1714 cm^{-1} 1	Sottrazione A 729 cm^{-1}	CI
----------	----------------------------	----------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------------------------	---------------------------------------	----

vLDPE 0 h	1.58×10^{-2}	1.06×10^{-2}	2.12×10^0	6.36×10^{-2}	5.16×10^{-3}	2.06×10^0	2.51×10^{-3}
vLDPE 32 h	9.51×10^{-3}	-2.39×10^{-3}	2.10×10^0	5.68×10^{-2}	1.19×10^{-2}	2.04×10^0	5.83×10^{-3}
vLDPE 48 h	3.88×10^{-2}	4.28×10^{-3}	1.97×10^0	5.57×10^{-2}	3.45×10^{-2}	1.91×10^0	1.81×10^{-2}
vLDPE 64 h	8.17×10^{-2}	9.62×10^{-3}	2.09×10^0	5.92×10^{-2}	7.21×10^{-2}	2.04×10^0	3.53×10^{-2}
vLDPE 80 h	9.84×10^{-2}	1.34×10^{-3}	2.11×10^0	5.02×10^{-2}	9.71×10^{-2}	2.06×10^0	4.71×10^{-2}
vLDPE 96 h	2.07×10^{-1}	9.94×10^{-3}	2.14×10^0	5.20×10^{-2}	1.97×10^{-1}	2.09×10^0	9.43×10^{-2}
vLDPE 112 h	3.47×10^{-1}	1.85×10^{-2}	2.28×10^0	6.41×10^{-2}	3.29×10^{-1}	2.22×10^0	1.48×10^{-1}
vLDPE 128 h	4.6×10^{-1}	2.52×10^{-2}	2.18×10^0	6.89×10^{-2}	4.35×10^{-1}	2.11×10^0	2.06×10^{-1}

Dopo aver ottenuto il valore dell'indice carbonilico CI per ciascun campionamento durante l'invecchiamento accelerato del film di vLDPE è stato ottenuto il grafico in *Figura 45*.

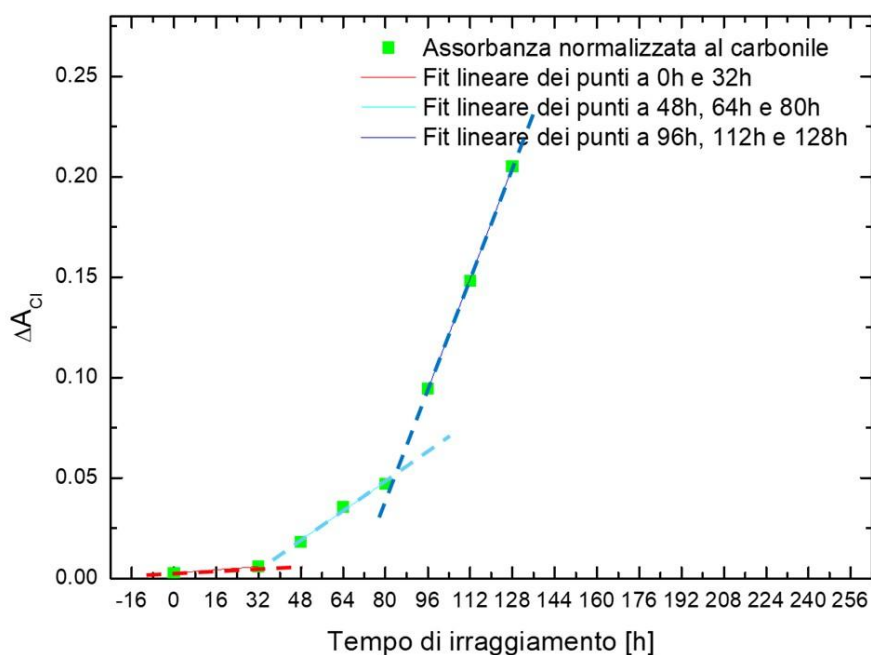


Figura 45 - Grafico riportante i valori di assorbanza normalizzata al picco carbonilico in funzione del tempo di irraggiamento per i campioni di film di vLDPE dopo 0, 32, 48, 64, 80, 96, 112 e 128 h di irraggiamento

In questo modo è possibile monitorare come evolve l'indice carbonilico all'aumentare del tempo di irraggiamento. Come accennato precedentemente, all'aumentare del tempo di irraggiamento il film di vLDPE aumenta il tasso di fotodegradazione, comportando quindi un aumento dell'assorbanza normalizzata a 1714 cm^{-1} . Maggiore è il tempo di irraggiamento maggiore è il tempo in cui il polimero subisce fotodegradazione. Di conseguenza, si formano nuove specie carboniliche nel materiale ed è quindi lecito aspettarsi un incremento (in termini di assorbanza) del picco carbonilico nel tempo, come riportato in *Figura 45*.

Analizzando i dati in *Figura 45*, si può notare come la velocità di crescita dell'indice carbonilico varia in funzione del tempo di irraggiamento. In altre parole, il processo foto-ossidativo del materiale avviene con velocità diverse in funzione del tempo di invecchiamento. In particolare, sono stati individuati tre diversi andamenti (0-32 h, 48-64 h, 80-128 h), e per ciascuno dei quali è stato ricavato un andamento lineare. Di conseguenza, si sono ottenuti tre andamenti lineari differenti, ciascuno caratterizzato da una pendenza diversa. Ogni valore di pendenza può essere considerato come rappresentativo della velocità di foto-ossidazione del polimero durante un arco di tempo specifico di irraggiamento. È possibile notare, osservando i valori in *Tabella 17*, che per i primi campionamenti (0 e 32 h) la retta ha una pendenza molto bassa, di conseguenza la velocità di fotodegradazione risulta abbastanza contenuta: il polimero sta iniziando a degradare per foto-ossidazione ma non in maniera significativa. Per quanto riguarda gli altri due andamenti, le pendenze aumentano notevolmente rispetto alla prima, traducendosi in un incremento nella velocità di fotodegradazione all'aumentare del tempo di irraggiamento. Ciò è in accordo con l'aumento dell'indice carbonilico all'aumentare del tempo di irraggiamento: non solo compaiono più gruppi ossidrilici nel polimero ma la velocità con cui compaiono aumenta all'aumentare delle ore di irraggiamento.

Tabella 17 - Tabella che riporta le rette ottenute interpolando linearmente campioni di film di vLDPE esposti a diversi tempi di irraggiamento, accompagnate dal valore della pendenza di ciascuna retta

Fit lineare	Pendenza [a.u.]
0h, 32 h	1.04×10^{-4}
48h, 64h e 80 h	9.07×10^{-4}
96h, 112h e 128 h	3.47×10^{-3}

Quest'ultima affermazione si collega a quanto detto prima, ovvero che durante la fotodegradazione, oltre all'azione degradativa degli UV, diventano rilevanti anche le reazioni di Norrish di tipo I e II [19]. Poiché l'aumento del tempo di irraggiamento comporta una maggiore concentrazione di gruppi carbonilici nel polimero, è ragionevole attendersi una quantità crescente di gruppi chetonici nel LDPE maggiormente invecchiato. Di conseguenza, le reazioni di Norrish I e II possono svilupparsi in maniera più spinta. Inoltre, queste reazioni determinano la formazione di ulteriori radicali e di nuovi gruppi carbonilici all'interno del materiale. Pertanto, a causa dell'effetto sinergico tra la radiazione UV e le reazioni di Norrish, la velocità di foto-ossidazione risulta incrementata con il progredire del tempo di irraggiamento.

Riferendoci allo stesso grafico riportato in *Figura 45*, è possibile calcolare il punto di inizio di degradazione foto-ossidativa, noto come OIT (oxidation induction time), intersecando la prima e la seconda retta, ovvero le rette corrispondenti ai campionamenti a 0 e 32 h e ai campionamenti a 48, 64 e 80 h. Il valore dell'ascissa del punto di intersezione tra queste due rette rappresenta l'OIT, ovvero il tempo dopo il quale il film di vLDPE inizia a degradare in presenza di ossigeno. Per il film di vLDPE protagonista del presente lavoro di tesi, l'OIT ha un valore approssimativamente di 33.64 h. Ciò significa che il film di vLDPE, esposto ad un invecchiamento accelerato secondo le norme riportate in *Tabella 10*, inizia a mostrare i primi fenomeni di degradazione foto-ossidativa dopo 33.64 h. Questo valore è stato calcolato risolvendo analiticamente la seguente formula (*Formula 4*):

$$x = \frac{q_2 - q_1}{m_1 - m_2} \quad (4)$$

dove:

- q_1 e q_2 rappresentano le intercette dei fit lineari ottenuti negli intervalli temporali 0-32 h e 48-80 h;
- m_1 e m_2 rappresentano i coefficienti angolari dei fit lineari ottenuti negli intervalli temporali 0-32 h e 48-80 h.

I valori delle intercette sono stati ricavati tramite il software OriginPro 8.1, in particolare q_1 ha un valore di 2.51×10^{-3} mentre q_2 ha un valore di -2.45×10^{-2} . I valori dei coefficienti angolari m_1 e m_2 , che rappresentano le pendenze delle due rette, sono visibili in *Tabella 17*.

Riassumendo, l'analisi FTIR del film di vLDPE ha evidenziato come il fenomeno di foto-ossidazione ha portato alla comparsa di gruppi ossigenati nel materiale. Inoltre, all'aumentare delle ore di irraggiamento, la velocità con cui compaiono tali gruppi ossigenati nel polimero aumenta. Tra questi gruppi ossigenati, i principali sono i chetoni (1714 cm^{-1}), le aldeidi (1715 cm^{-1}), gli esteri (1740 cm^{-1}) e gli acidi carbossilici (1710 cm^{-1} circa).

2.1.2. Caratterizzazioni FTIR dei campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010

Come accennato precedentemente, per il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 si è deciso di eseguire una prova FTIR per ogni campionamento avvenuto durante il periodo di irraggiamento. I dettagli sui campionamenti eseguiti sono riportati in *Tabella 11*. Sono stati eseguiti 11 spettri FTIR, visibili in *Figura 46*.

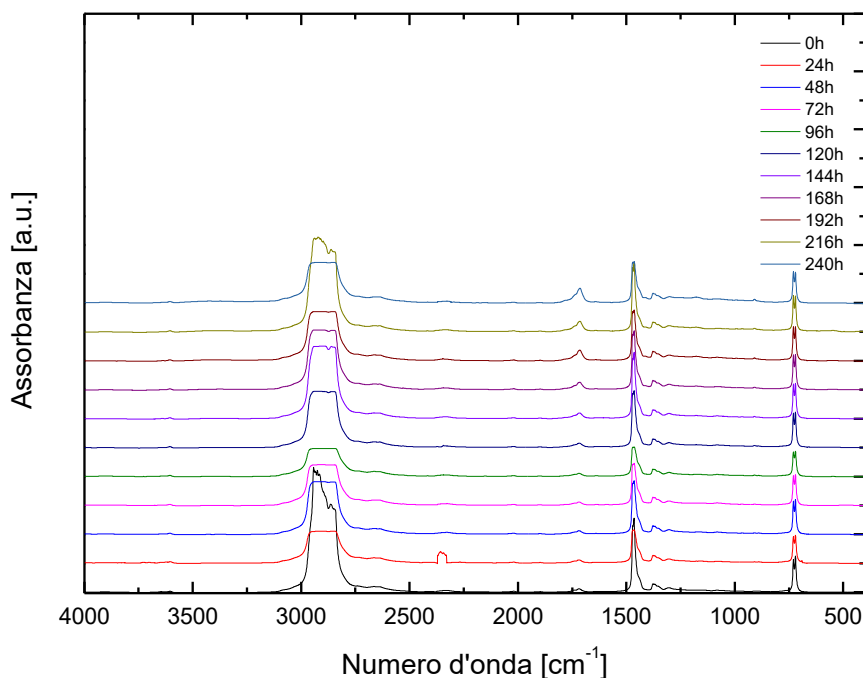


Figura 46 - Spettri FTIR acquisiti ai campioni di film di rLDPE dopo 0, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216 e 240 h di irraggiamento

Anche in questo caso, come per il film di vLDPE, lo scopo della caratterizzazione FTIR è osservare come evolve il picco carbonilico all'aumentare del tempo di irraggiamento. A differenza del caso del film di vLDPE, in questo caso non solo viene analizzato un film di LDPE che è stato riciclato ma si

analizza un film di rLDPE che è anche stato additivato con Irganox 1010, ovvero un antiossidante appartenente alla famiglia dei fenoli stericamente impediti. Come accennato precedentemente, questi additivi hanno l'obiettivo di rallentare il processo di foto-ossidazione del polimero, in quanto sono in grado di bloccare due volte le specie radicaliche che si generano durante la degradazione alternando strutture chinoniche e fenoliche [9]. Dopo essere riusciti a bloccarle per due volte diventano inattivi, rimanendo nella matrice polimerica.

In base a queste considerazioni è lecito aspettarsi che l'aggiunta di Irganox 1010 nel film di rLDPE, più che andare ad inficiare sull'OIT, va a rallentare la velocità di degradazione dopo la formazione dei primi radicali. Una volta che l'additivo ha bloccato due radicali, non risulta più attivo. Di conseguenza, ci si aspetta che la velocità di degradazione torni ad aumentare e raggiunga un valore simile a quello che possedeva prima dell'azione dell'Irganox 1010. A livello teorico, considerando un film di un generico polimero e un altro film dello stesso polimero ma con l'aggiunta di Irganox 1010, l'evoluzione della foto-degradazione, espressa tramite il valore dell'indice carbonilico CI calcolato a diverse ore di irraggiamento, dovrebbe avere un andamento visibile in *Figura 47*:

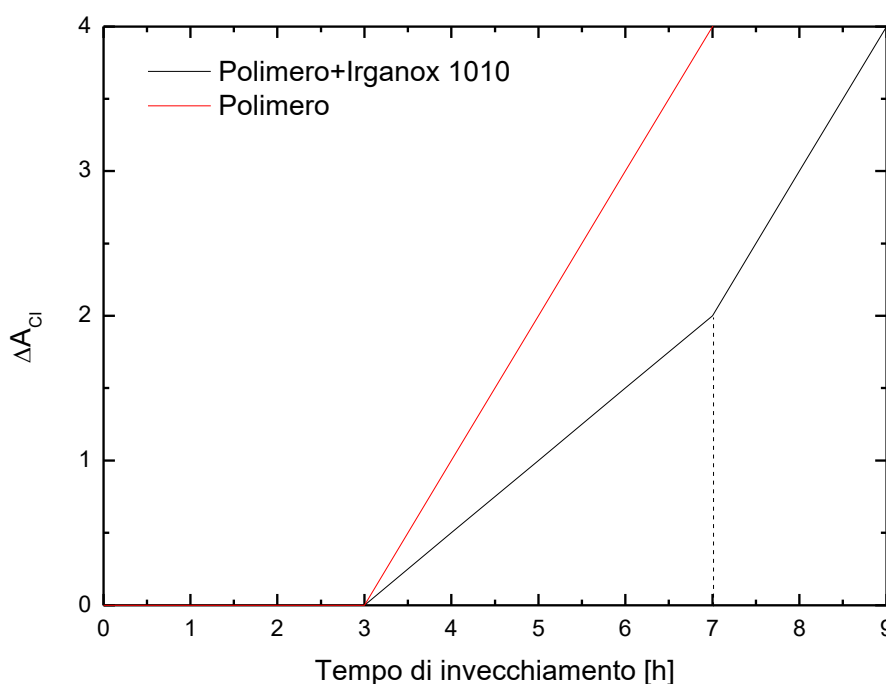


Figura 47 - Andamento ideale del valore dell'assorbanza normalizzata al picco carbonilico in funzione del tempo di invecchiamento per un polimero non additivato (linea rossa) e per un polimero contenente Irganox 1010 (linea nera)

Come si può osservare, in un'ipotesi teorica ideale il polimero non additivato (curva rossa) inizia a degradare dopo un certo tempo di invecchiamento (in questo caso dopo 3 h), con una velocità che rimane pressoché costante fino al termine del processo di foto-ossidazione. Per quanto riguarda invece il polimero additivato con Irganox 1010, si osserva un rallentamento della velocità di degradazione per un intervallo di tempo limitato, in questo caso compreso tra 3 e 7 h di invecchiamento, periodo che coincide con la capacità dell'Irganox 1010 di bloccare due radicali che alimentano il ciclo di foto-ossidazione. Una volta che l'Irganox 1010 ha terminato gli idrogeni disponibili per spegnere i radicali, la velocità di degradazione torna ad assumere un andamento analogo a quello che si osserverebbe in assenza dell'additivo.

Nel presente lavoro di tesi si dovrebbe osservare proprio questo concetto, con la differenza che l'Irganox 1010 viene introdotto in un LDPE riciclato e non vergine. L'obiettivo non è quindi valutare se l'Irganox sia in grado di rallentare la fotodegradazione in senso assoluto, bensì verificare se l'aggiunta di Irganox 1010 al LDPE riciclato sia in grado di conferire al film di rLDPE un comportamento accettabile e confrontabile con quello di un film di vLDPE durante l'esposizione ai raggi UV.

Osservando gli spettri ottenuti per ciascun campionamento in *Figura 46*, analogamente a quanto svolto per i campioni di film di vLDPE, per monitorare come si sviluppa la degradazione foto-ossidativa è stato deciso di osservare l'evoluzione del picco carbonilico all'aumentare delle ore di irraggiamento, riportato in *Figura 48*.

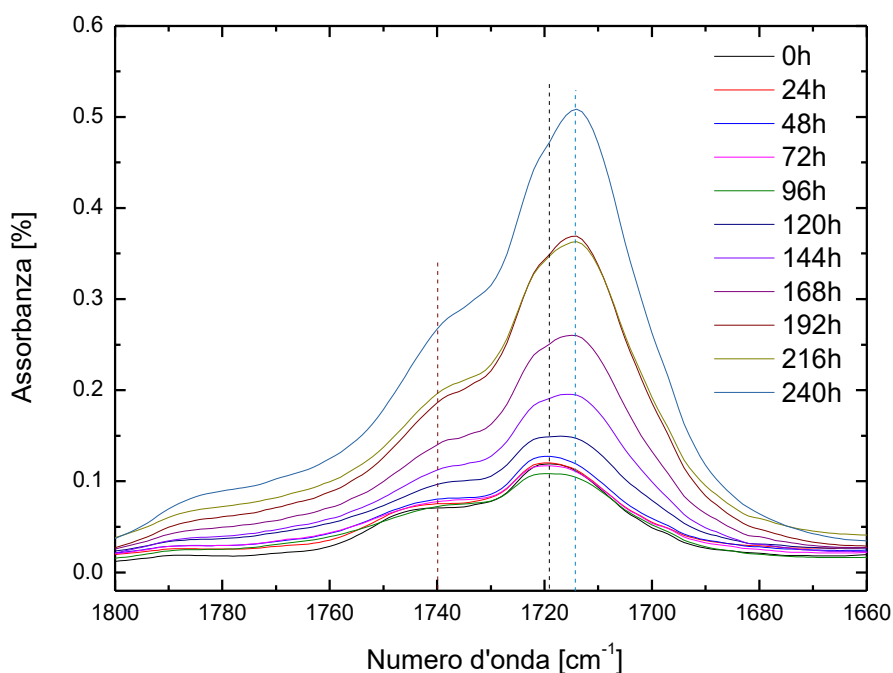


Figura 48 - Porzione dello spettro FTIR focalizzata sulla banda di assorbimento carbonilica per ciascun campionamento del film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010

Anche in questo caso, come si può notare dalla *Figura 48*, si ha uno spostamento del massimo valore di assorbanza del picco carbonilico da numeri d'onda maggiori a numeri d'onda inferiori. Ciò viene anche confermato dai dati sperimentali riportati in *Tabella 18*.

Tabella 18 - Valori del numero d'onda a cui corrisponde il massimo assorbimento del picco carbonilico per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 esposti a 0, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216 e 240 h di irraggiamento, con i relativi valori di assorbanza

Tempo di Irraggiamento [h]	Numero d'onda [cm ⁻¹]	Assorbanza [%]
0	1719	1.19×10 ⁻¹
24	1719.6	1.20×10 ⁻¹
48	1719.4	1.27×10 ⁻¹
72	1719.5	1.17×10 ⁻¹
96	1720	1.08×10 ⁻¹
120	1717.2	1.49×10 ⁻¹
144	1715.5	1.95×10 ⁻¹
168	1714.7	2.60×10 ⁻¹

192	1714.4	3.69×10^{-1}
216	1714.2	3.63×10^{-1}
240	1714	5.12×10^{-1}

Le ragioni per cui avviene lo spostamento del massimo valore di assorbimento del picco carbonilico sono analoghe a quelle affrontate durante l'analisi dei risultati FTIR ottenuti per il film di vLDPE nel precedente paragrafo.

Inoltre, è presente un aumento della banda di assorbimento in corrispondenza di 1740 cm^{-1} , confermando anche per il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 un aumento della concentrazione di gruppi esteri nel materiale all'aumentare del tempo di irraggiamento. Le motivazioni per cui compaiono questi gruppi ossigenati nel materiale all'aumentare del tempo di irraggiamento sono analoghe a quelle citate per il film di vLDPE, con la differenza che in questo caso si ha un polimero additivato con l'antiossidante Irganox 1010 che contiene già gruppi esteri al suo interno, come visibile in *Figura 6*. Di conseguenza, la presenza dei gruppi esteri in un film di vLDPE foto-ossidato dovrebbe essere inferiore a quella osservata per un film di rLDPE contenente Irganox 1010. Questo confronto verrà esaminato nel successivo paragrafo che sarà dedicato proprio al confronto dei risultati FTIR ottenuti per il film di vLDPE e rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010.

Anche per il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 ciascuno spettro FTIR acquisito ai diversi tempi di campionamento è stato sottoposto a un'operazione preliminare di correzione della baseline. L'assorbanza effettiva del gruppo carbonilico del film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010, necessaria per il calcolo dell'indice carbonilico CI, è stata determinata con le stesse modalità del film di vLDPE, enunciate al *paragrafo 2.1.1*. È possibile osservare i valori di tali assorbanze e dell'indice carbonilico per il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 in *Tabella 19*.

Tabella 19 - Valori di assorbanza registrati in corrispondenza di 1714 cm^{-1} , 1661 cm^{-1} , 729 cm^{-1} , 798 cm^{-1} e valori dell'indice carbonilico CI per ciascun campione di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 sottoposto a 0, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216 e 240 h di irraggiamento

Campioni	A 1714 cm^{-1}	A 1661 cm^{-1}	A 729 cm^{-1}	A 798 cm^{-1}	Sottrazione A 1714 cm^{-1}	Sottrazione A 729 cm^{-1}	CI
rLDPE+0.5wt% Irganox 1010 0 h	1.19×10^{-1}	1.83×10^{-2}	1.14×10^0	3.06×10^{-2}	1.00×10^{-1}	1.10×10^0	9.11×10^{-2}
rLDPE+0.5wt% Irganox 1010 24 h	1.20×10^{-1}	2.68×10^{-2}	9.17×10^{-1}	3.89×10^{-2}	9.32×10^{-2}	8.79×10^{-1}	1.06×10^{-1}
rLDPE+0.5wt% Irganox 1010 48 h	1.27×10^{-1}	2.42×10^{-2}	1.15×10^0	3.48×10^{-2}	1.03×10^{-1}	1.11×10^0	9.26×10^{-2}
rLDPE+0.5wt% Irganox 1010 72 h	1.17×10^{-1}	2.13×10^{-2}	1.03×10^0	2.85×10^{-2}	9.58×10^{-2}	1.00×10^0	9.59×10^{-2}
rLDPE+0.5wt% Irganox 1010 96 h	1.08×10^{-1}	1.63×10^{-2}	8.54×10^{-1}	2.57×10^{-2}	9.20×10^{-2}	8.27×10^{-1}	1.11×10^{-1}

rLDPE+0.5wt% Irganox 1010 120 h	1.47×10^{-1}	2.68×10^{-2}	1.19×10^0	4.04×10^{-2}	1.20×10^{-1}	1.15×10^0	1.05×10^{-1}
rLDPE+0.5wt% Irganox 1010 144 h	1.95×10^{-1}	2.28×10^{-2}	1.20×10^0	3.62×10^{-2}	1.72×10^{-1}	1.16×10^0	1.48×10^{-1}
rLDPE+0.5wt% Irganox 1010 168 h	2.60×10^{-1}	2.71×10^{-2}	1.20×10^0	3.93×10^{-2}	2.33×10^{-1}	1.16×10^0	2.00×10^{-1}
rLDPE+0.5wt% Irganox 1010 192 h	3.69×10^{-1}	2.91×10^{-2}	1.18×10^0	3.50×10^{-2}	3.40×10^{-1}	1.14×10^0	2.98×10^{-1}
rLDPE+0.5wt% Irganox 1010 216 h	3.63×10^{-1}	4.12×10^{-2}	1.26×10^0	6.04×10^{-2}	3.22×10^{-1}	1.19×10^0	2.69×10^{-1}
rLDPE+0.5wt% Irganox 1010 240 h	5.08×10^{-1}	3.50×10^{-2}	1.09×10^0	2.83×10^{-2}	4.73×10^{-1}	1.06×10^0	4.46×10^{-1}

Analogamente a quanto eseguito per il film di vLDPE, è stato riportato l'andamento dell'assorbanza normalizzata al carbonile in funzione del tempo di irraggiamento, ottenendo il grafico in *Figura 49*.

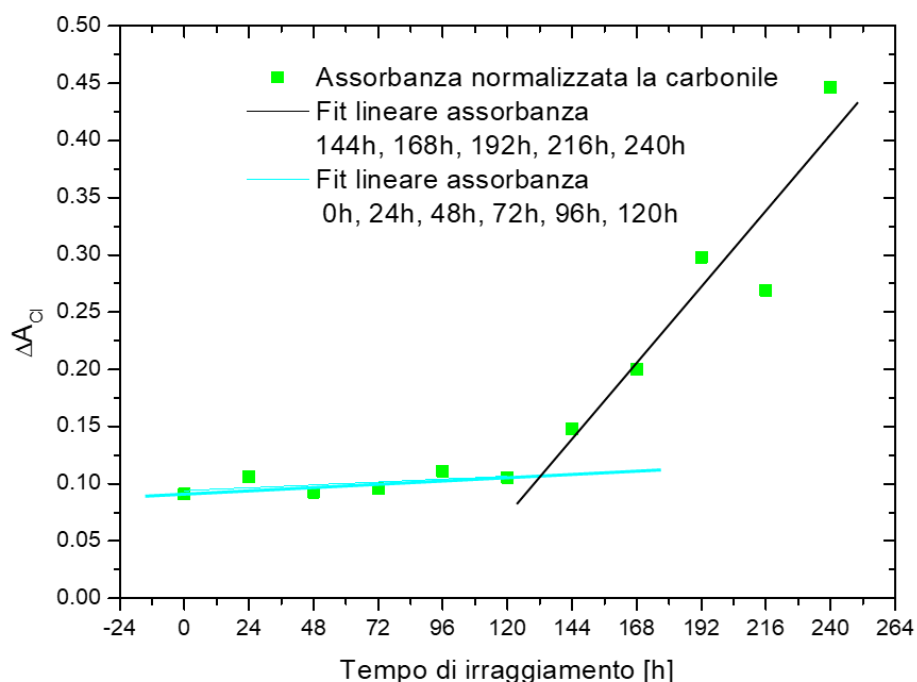


Figura 49 - Grafico riportante i valori di assorbanza normalizzata al picco carbonilico in funzione del tempo di irraggiamento per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 dopo 0, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216 e 240 h di irraggiamento

Come si può notare, anche per il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 è presente un incremento del valore dell'indice carbonilico CI all'aumentare del tempo di irraggiamento. Tuttavia, a differenza del film di vLDPE, in questo caso si parte da un film di LDPE riciclato, quindi già foto-ossidato e già contenete insaturazioni dovute al riprocessamento durante la fase di riciclo. È noto dalla letteratura [19] che una maggiore presenza di insaturazioni nel polimero di partenza, ancora prima di essere

esposto agli UV, porta ad un incremento dei processi foto-ossidativi in quanto alcuni gruppi cromofori, come i chetoni, agiscono da foto-iniziatori assorbendo radiazione UV e generando radicali tramite reazioni di Norrish di tipo I e II, che innescano la degradazione ossidativa a catena. A confermare questa osservazione sono proprio i dati riportati nelle *Tabelle 16 e 19*; infatti, analizzando il film di rLDPE + 0.5wt% di Irganox 1010 a 0 h di irraggiamento, presenta un valore di assorbanza normalizzata al carbonile di un ordine di grandezza in più rispetto al film di vLDPE a 0 h di irraggiamento.

Come si può osservare dal grafico in *Figura 49*, dato il diverso andamento dei valori di CI rispetto al caso del polimero vergine, sono stati interpolati i campionamenti eseguiti a 0, 24, 48, 72, 96 e 120 h (trend azzurro in *Figura 49*) e i campionamenti eseguiti a 144, 168, 192, 216 e 240 h (trend nero in *Figura 49*) con due funzioni lineari. Osservando i valori delle pendenze di tali rette in *Tabella 20*, è possibile affermare che la velocità di degradazione dei campionamenti eseguiti da 144 h in poi aumenta di ben un ordine di grandezza rispetto ai campionamenti eseguiti entro le 120 h. Ciò significa che il film sta degradando più velocemente all'aumentare del tempo di irraggiamento, in accordo con i valori dell'indice carbonilico riportati in *Tabella 19* e con l'evoluzione del picco carbonilico visibile in *Figura 49*.

Tabella 20 - Tabella che riporta le rette ottenute interpolando linearmente campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 esposti a diversi tempi di irraggiamento, accompagnate dal valore della pendenza di ciascuna retta

Fit Lineare	Pendenza
0h, 24h, 48h, 72h, 96h e 120h	1.06×10^{-4}
144h, 168h, 192h, 216h e 240h	2.78×10^{-3}

Anche in questo caso è stato calcolato l'OIT analizzando il valore di tempo corrispondente al punto di intersezione degli andamenti rettilinei appena citati, sempre eseguendo la *Formula 4*, utilizzando quindi i valori delle pendenze riportati in *Tabella 20* per i parametri m_1 e m_2 mentre i parametri q_1 e q_2 sono stati ricavati sempre sfruttando il software OriginPro 8.1, ottenendo un valore di 9.4×10^{-2} per q_1 e di 2.61×10^{-1} per q_2 . Per il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 è stato ottenuto un OIT pari a 132.76 h di irraggiamento.

2.1.3. Confronto caratterizzazioni FTIR dei campioni di film di vLDPE e rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010

Dopo aver analizzato i risultati ottenuti dalle caratterizzazioni FTIR dei film di vLDPE e rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 risulta opportuno confrontarli al fine di valutare l'efficacia dell'additivo Irganox 1010 nei due diversi casi. Inoltre, tale confronto è utile per analizzare il comportamento del film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 e la sua resistenza alla fotodegradazione, in confronto con quella mostrata dal film di LDPE vergine.

Per confrontare i risultati ottenuti dalle caratterizzazioni FTIR dei film di vLDPE e rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 esposti a diverse ore di irraggiamento, occorre precisare che i due film partono da una conformazione differente: il film di vLDPE a 0 h sicuramente presenta un contenuto minore di gruppi contenenti ossigeno rispetto al film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 0 h. Da studi eseguiti in letteratura è possibile affermare che le insaturazioni e i gruppi chetonici rappresentano il principale

punto di innesco della foto-ossidazione [19], di conseguenza, è lecito aspettarsi una banda di assorbimento dei chetoni maggiore per il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 a 0 h rispetto al film di vLDPE a 0 h. Quanto enunciato lo si può osservare nel seguente grafico riportato in *Figura 50* e dai valori di assorbanza normalizzata a 1714 cm^{-1} per i campioni di film esposti a 0 h presenti nelle *Tabelle 16 e 19*.

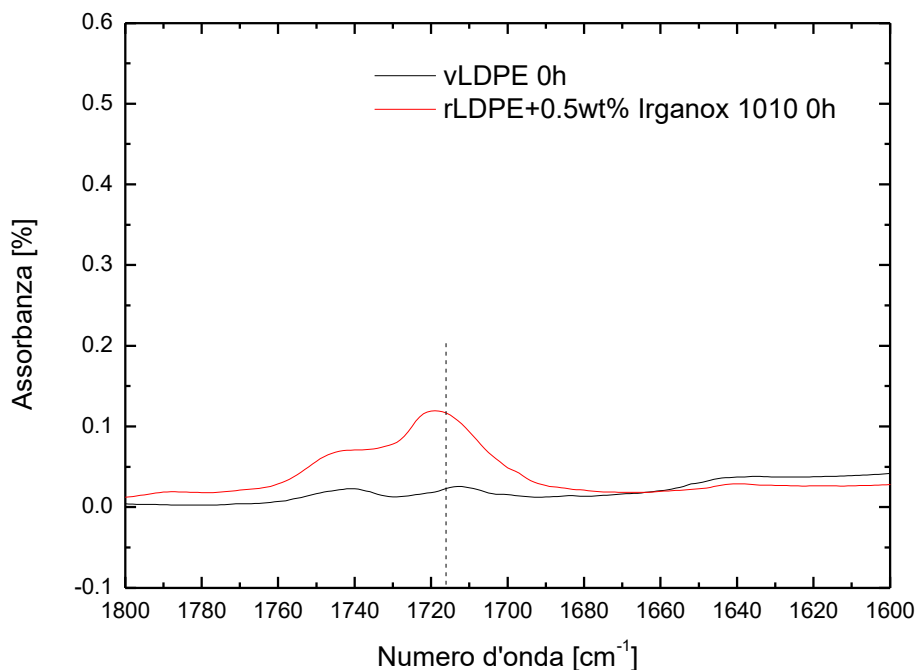


Figura 50 - Spettro FTIR ingrandito sulla banda carbonilica per il campione di film di vLDPE esposto a 0 h di irraggiamento e per il campione di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 esposto a 0 h di irraggiamento, accentuando l'assorbimento in corrispondenza di 1720 cm^{-1} con l'inserimento di una retta tratteggiata

Si noti come il picco relativo alla presenza della banda carbonilica (compresa tra 1800 e 1650 cm^{-1}) del film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 a 0 h risulta più alto rispetto a quello del film di vLDPE a 0 h, soprattutto in corrispondenza di numeri d'onda intorno a 1715 - 1718 cm^{-1} (linea tratteggiata in *Figura 50*) a cui corrisponde l'assorbimento dei chetoni.

È possibile confermare quanto appena detto osservando il grafico in *Figura 51*. Questo grafico rappresenta un confronto chiaro e diretto sull'evoluzione dell'indice carbonilico all'aumentare del tempo di irraggiamento per il film di vLDPE (quadrati neri) e per il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 (cerchi rossi).

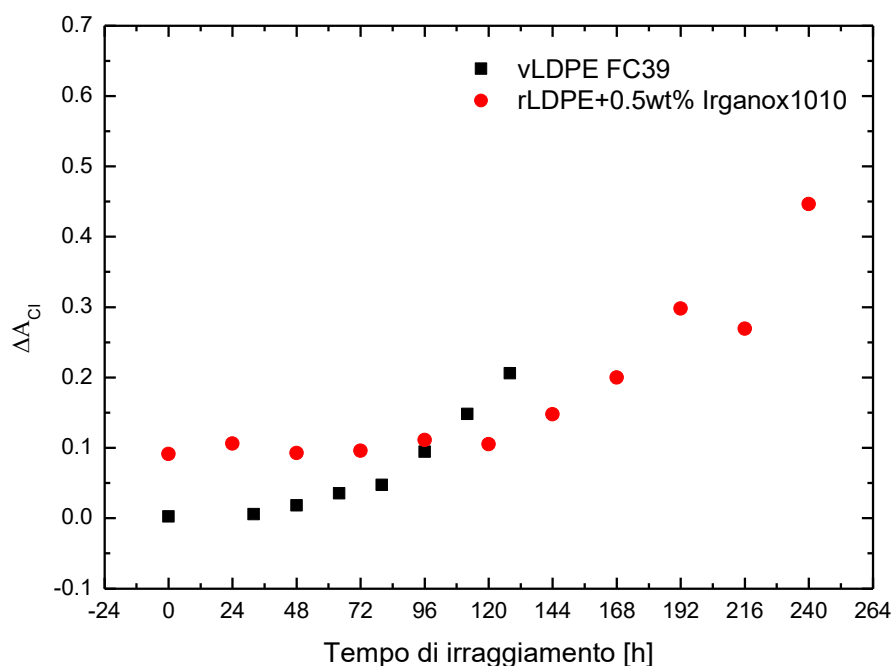


Figura 51 - Confronto sull'evoluzione dell'indice carbonilico all'aumentare del tempo di irraggiamento per il film di vLDPE (quadrati neri) e per il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 (cerchi rossi)

Come si può notare dal grafico (Figura 51), l'assorbanza normalizzata al carbonile per entrambi i film esposti a 0 h di invecchiamento presenta valori differenti: il film di vLDPE presenta un valore di 2.51×10^{-3} mentre per il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 si ha un valore di 9.11×10^{-2} . Ciò si collega a quanto enunciato prima, ovvero sul fatto che partendo da un film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 che ha subito invecchiamento durante la vita utile precedente bisogna considerare una maggiore presenza di gruppi carbonilici nel materiale di partenza. Inoltre, è possibile osservare i valori numerici degli indici carbonilici relativi ai film di vLDPE e rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 esposti a diverse ore di irraggiamento in Tabella 21, confermando che si hanno valori di assorbanza normalizzata a 1714 cm^{-1} maggiori per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 nelle fasi iniziali dell'irraggiamento.

Tabella 21 - Confronto degli indici carbonilici normalizzati al picco di interesse in corrispondenza di 1714 cm^{-1} per i campioni di film di vLDPE e rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010

Tempo di irraggiamento [h]	CI per i campioni di film di vLDPE	CI per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010
0	2.51×10^{-3}	9.11×10^{-2}
24	-	1.06×10^{-1}
32	5.83×10^{-3}	-
48	1.81×10^{-2}	9.26×10^{-2}
64	3.53×10^{-2}	-
72	-	9.59×10^{-2}
80	4.71×10^{-2}	-
96	9.43×10^{-2}	1.11×10^{-1}
112	1.48×10^{-1}	-
120	-	1.05×10^{-1}
128	2.06×10^{-1}	-

144	-	1.48×10^{-1}
168	-	2.00×10^{-1}
192	-	2.98×10^{-1}
216	-	2.69×10^{-1}
240	-	4.46×10^{-1}

Dall'analisi dei risultati riportati in *Figura 51* e in *Tabella 21*, emerge chiaramente che l'Irganox 1010 risulta efficace anche nel sistema riciclato, nonostante la maggiore complessità strutturale del film di rLDPE rispetto al materiale vergine, dovuta al processo di riciclo e alla foto-ossidazione. In particolare, si può notare come il valore dell'OIT risulta significativamente più elevato per il film di rLDPE + 0.5 wt% Irganox 1010 (132.76 h) rispetto al film di vLDPE (33.64 h), evidenziando una maggiore resistenza all'innesco del processo foto-ossidativo. Tuttavia, come espresso al *paragrafo 2.1.2.* e come si può osservare dalla *Figura 47*, l'Irganox 1010 agisce per lo più non sul punto di innesco ma sulla velocità con cui si propaga il fenomeno di foto-degradazione. Di conseguenza, poiché la differenza tra gli OIT dei due diversi film di LDPE risulta molto elevata, è difficile attribuire le cause di questo divario alla sola presenza dell'Irganox 1010. Per questo motivo si è deciso di indagare ulteriormente sul perché l'OIT subisce un cambiamento così grande. È stato trovato in letteratura [20] che portando il polietilene in un range di temperatura compreso tra 150-200 °C si riduce la concentrazione degli idroperossidi in quanto si sviluppano reazioni di termolisi. Durante la ri-estrusione, quindi, una frazione significativa degli idroperossidi accumulati nella fase precedente di invecchiamento accelerato viene decomposta termicamente. Sebbene tale decomposizione genera radicali alcossilici e ossidrilici, questi radicali presentano vita estremamente breve nel fuso polimerico, dove la mobilità molecolare è limitata e l'ossigeno disponibile è ridotto. Inoltre, la presenza dell'Irganox 1010 contribuisce a intercettare efficacemente i radicali perossilici, interrompendo la propagazione della foto-ossidazione. Di conseguenza, al termine del processo di ri-estrusione, il materiale rLDPE stabilizzato si trova in una condizione chimica caratterizzata da una ridotta concentrazione residua di idroperossidi e quindi da una minore densità di gruppi cromofori rappresentativi di fonti di innesco per la degradazione ossidativa. L'effetto combinato di questi fattori determina un aumento significativo dell'OIT del film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 rispetto all'OIT del film di vLDPE esposto a 128 h di irraggiamento, nel quale invece gli idroperossidi accumulati durante il periodo di irraggiamento non sono stati precedentemente rimossi tramite trattamento termico controllato. Concludendo, l'aumento osservato del tempo di induzione è attribuibile soprattutto alla termolisi degli idroperossidi durante il reprocessing del LDPE foto-ossidato, che riduce drasticamente il numero di specie ossidative precursori presenti nel materiale, piuttosto che alla sola presenza dell'Irganox 1010. Questo fatto viene confermato analizzando gli spettri FTIR (*Figura 52*) dei campioni di film di vLDPE a 128 h e di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 a 0 h in corrispondenza di numeri d'onda associati ai picchi relativi alla presenza dei gruppi -OH appartenenti agli idroperossidi, situati in un range tra 3650-3600 cm^{-1} (linee tratteggiate in *Figura 52*). Come si può notare dalla *Figura 52*, per il campione di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 esposto a 0 h di irraggiamento si ha un'assorbanza minore in corrispondenza di numeri d'onda rappresentativi dei gruppi -OH appartenenti agli idroperossidi rispetto al campione di film di vLDPE esposto a 128 h di irraggiamento, indicando che nel film sottoposto a ri-estrusione è avvenuta la termolisi degli idroperossidi.

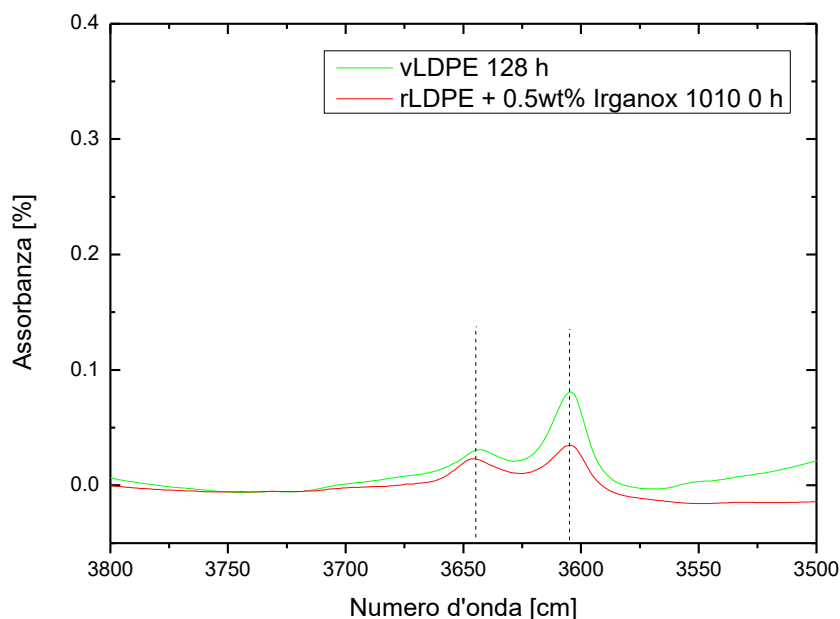


Figura 52 - Confronto tra i valori di assorbanza in corrispondenza di numeri d'onda relativi alla presenza di gruppi -OH appartenenti agli idroperossidi (linee tratteggiate) per i campioni di film di vLDPE 128 h e rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 0 h

Oltre al ritardo dell'innesco, l'andamento riportato in Figura 51 mostra che la velocità di fotodegradazione all'aumentare delle ore di irraggiamento risulta inferiore nel materiale riciclato stabilizzato rispetto al vergine. Infatti, mentre nel vLDPE si osserva un incremento netto della velocità di degradazione già dopo 48 h di irraggiamento, nel rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 tale incremento si manifesta dopo circa 120 h. È possibile osservare meglio questo fenomeno esaminando la pendenza delle rette riportate nella seguente figura (Figura 53):

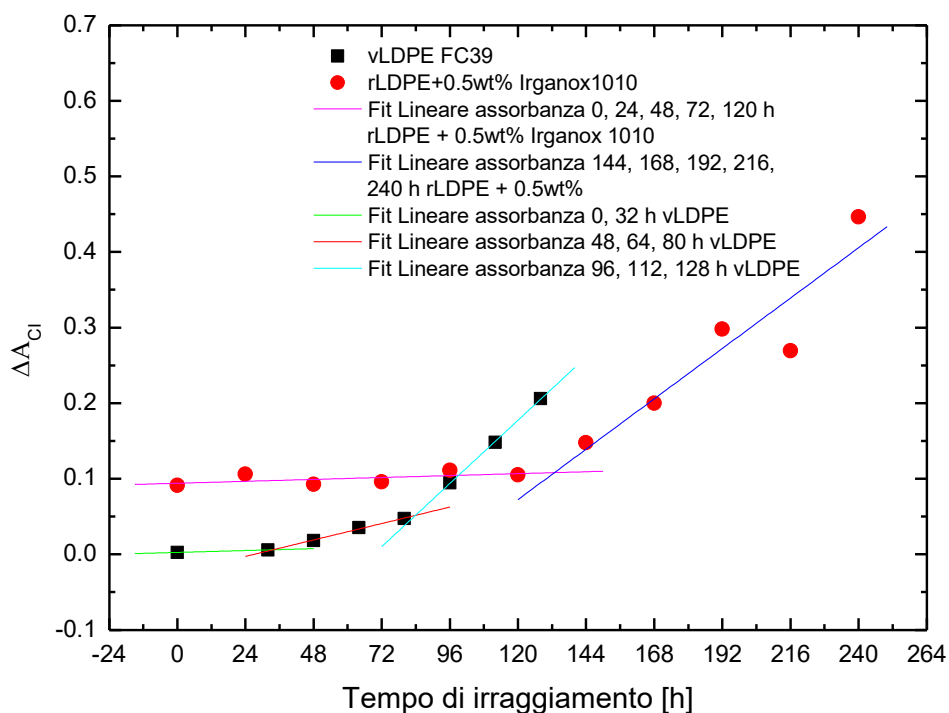


Figura 53 - Confronto sull'evoluzione dell'indice carbonilico all'aumentare del tempo di irraggiamento per il film di vLDPE (quadrati neri) e per il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 (cerchi rossi). Sono riportati inoltre i fit lineari del film di vLDPE (0-32 h, 48-80 h, 96-128 h) e del film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 (0-120 h; 144-240 h)

Questo comportamento è coerente con l'andamento dell'indice carbonilico all'aumentare delle ore di irraggiamento, che nel vLDPE aumenta di un ordine di grandezza già dopo 48 h (passa da un valore di 2.51×10^{-3} per il campione di vLDPE 0 h ad un valore di 1.81×10^{-2} per il campione di vLDPE 48 h), mentre nel rLDPE stabilizzato mostra un incremento analogo a tempi significativamente più lunghi (dopo 120 h). Inoltre, dai valori riportati in *Tabella 21*, si osserva che l'indice carbonilico (CI) dei campioni di rLDPE + 0.5 wt% Irganox 1010, dopo circa 96 h di irraggiamento, risulta inferiore rispetto a quello dei campioni di vLDPE, nonostante presenti valori iniziali molto più elevati

L'analisi delle pendenze delle rette interpolanti (*Figura 53*) riportate in *Tabella 22* conferma ulteriormente questa evidenza: nel vLDPE si osserva un aumento della velocità di degradazione nelle fasi successive all'innescò, ovvero dopo 32 h circa, mentre nel film di rLDPE + 0.5 wt% Irganox 1010 tale incremento risulta più graduale.

Complessivamente, i risultati dimostrano che l'Irganox 1010 non solo mantiene la propria efficacia nel materiale riciclato, ma conferisce al film di rLDPE una resistenza all'ossidazione superiore rispetto al film di vLDPE non stabilizzato, sia in termini di ritardo dell'innescò sia di propagazione del processo degradativo.

Tabella 22 - Confronto tra le velocità di foto-ossidazione del film di vLDPE e rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010

Materiale	Fit lineare	Pendenza [a.u.]
vLDPE	0h, 32 h	1.04×10^{-4}
	48h, 64h, 80 h	9.07×10^{-4}
	96h, 112h, 128 h	3.47×10^{-3}
rLDPE + 0.5wt% Irganox1010	0h, 24h, 48h, 72h, 96h, 120 h	1.06×10^{-4}
	144h, 168h, 192h, 216h, 240 h	2.78×10^{-3}

È quindi possibile affermare che il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 è in grado di resistere alla fotodegradazione, nonostante si parta da un materiale riciclato già foto-ossidato durante la sua precedente vita utile.

Per quanto riguarda il confronto della banda di assorbimento dei gruppi estere in corrispondenza di 1740 cm^{-1} , è possibile osservare i dati sperimentali riportati in *Tabella 23*:

Tabella 23 - Confronto degli indici carbonilici normalizzati al picco di interesse in corrispondenza di 1740 cm^{-1} per i campioni di film di vLDPE e di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010

Tempo di irraggiamento [h]	CI₁₇₄₀ per i campioni di film di vLDPE	CI₁₇₄₀ per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010
0	9.98×10^{-4}	4.65×10^{-2}
24	-	5.46×10^{-2}
32	-3.45×10^{-3}	-
48	-7.20×10^{-4}	5.02×10^{-2}
64	5.44×10^{-3}	-
72	-	5.59×10^{-2}
80	1.09×10^{-2}	-
96	2.35×10^{-2}	6.75×10^{-2}
112	4.71×10^{-2}	-
120	-	6.06×10^{-2}

128	6.80×10^{-2}	-
144	-	7.68×10^{-2}
168	-	9.68×10^{-2}
192	-	1.37×10^{-1}
216	-	1.29×10^{-1}
240	-	2.18×10^{-1}

È possibile osservare i valori di assorbanza normalizzata in corrispondenza di 1740 cm^{-1} per i campioni irraggiati di film di vLDPE e rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010, ottenuti con le stesse modalità con cui si è calcolato l'indice carbonilico del picco a 1714 cm^{-1} , con la differenza che il picco di interesse in questo caso è quello relativo ai gruppi estere, in corrispondenza di 1740 cm^{-1} . Come si può notare esaminando i valori riportati in *Tabella 23*, per i campioni esposti a 0 h di irraggiamento si ha un valore di assorbanza minore per il film di vLDPE, come accennato nel paragrafo precedente. Ciò è dovuto al fatto che la maggiore presenza dei gruppi estere nel campione di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 irraggiato 0 h è dovuta sia a reazioni di condensazione tra gli acidi carbossilici e gli alcoli formati durante il processo di fotodegradazione [18] sia a processi di decomposizione dell'Irganox 1010 che, decomponendosi dopo l'azione antiossidante, assume una struttura in cui compaiono gruppi esteri [9]. Poiché tale additivo, dopo essersi decomposto, rimane nel polimero, è possibile osservare in parte la sua presenza nello spettro FTIR andando a vedere la banda di assorbimento degli esteri, collocata proprio a 1740 cm^{-1} . Inoltre, come si può notare dalla *Figura 6*, l'Irganox 1010 presenta già nella sua struttura chimica naturale il gruppo estere, di conseguenza è lecito aspettarsi una banda di assorbimento maggiore in corrispondenza di 1740 cm^{-1} per il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 dopo 0 h di irraggiamento.

È possibile osservare dai dati riportati in *Tabella 23* che il valore di assorbanza normalizzata a 1740 cm^{-1} aumenta sia per i campioni di film di vLDPE sia per quelli di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010. Tuttavia, per i campioni di vLDPE si ha un aumento di ben due ordini di grandezza dopo circa 120 h di irraggiamento mentre per il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010, dopo le stesse ore di irraggiamento, l'aumento è molto più lieve. Dopo un tempo di circa 125 h il valore di assorbanza normalizzata a 1740 cm^{-1} è circa lo stesso sia per il campione di film di vLDPE che per quello di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010, suggerendo che l'Irganox 1010, nonostante da una parte contribuisce ad aumentare la banda di assorbimento in corrispondenza di 1740 cm^{-1} , dall'altra va a contrastare il fenomeno di foto-ossidazione, riducendo la comparsa di nuove specie carbossiliche e alcoliche. Di conseguenza, se queste specie si riducono in quantità, saranno meno probabili le reazioni di condensazione che portano alla formazione degli esteri nel polimero.

Un'ulteriore considerazione la si può fare calcolando il rapporto CH_3/CH_2 per entrambi i film, indice della quantità gruppi terminali $-\text{CH}_3$ presenti nel LDPE. L'aumento di tale rapporto può significare sia la comparsa di ramificazioni presenti nel polimero [21], in quanto ogni volta che si ha una ramificazione essa è caratterizzata da un gruppo $-\text{CH}_3$ terminale; sia lo sviluppo di fenomeni di scissione di catena, che anch'essi introducono gruppi terminali CH_3 . Poiché questi ultimi possono essere generati dal processo di foto-ossidazione, analizzare l'andamento del rapporto CH_3/CH_2 all'aumentare delle ore di irraggiamento può fornire un'indicazione del grado di fotodegradazione subito dal polimero. Considerando il LDPE, è noto dalla letteratura [22] che durante i processi in cui subisce stress termici e meccanici in presenza di ossigeno, come il processo di riciclo o di estrusione

stessa, entrano in gioco due meccanismi che sono in competizione tra loro: sviluppo di ramificazioni dovute a scissioni di catena e fenomeni di cross-linking ovvero di reticolazione. Inoltre, la comparsa di più ramificazioni può anche essere dovuta al fenomeno di foto-ossidazione che colpisce il polimero durante la sua vita utile [15].

Come riportato dalla letteratura [21], in uno spettro FTIR i picchi registrati a 1351 cm^{-1} sono attribuibili alle vibrazioni di deformazione dei gruppi CH_2 , mentre quelli intorno a 1377 cm^{-1} sono attribuibili alle vibrazioni dei gruppi CH_3 .

Per questo lavoro di tesi è stato deciso di calcolare il rapporto CH_3/CH_2 per il film di vLDPE dopo 0 e 128 h di irraggiamento e per il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 dopo 0, 120 e 240 h di irraggiamento. L'obiettivo è quello di andare a vedere come varia il tasso dei gruppi terminali $-\text{CH}_3$ presenti nel sistema per le due tipologie di film di vLDPE e rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010. Per entrambi i film di LDPE è possibile osservare gli spettri FTIR nelle regioni in cui compaiono i picchi associati ai gruppi CH_3 (1377 cm^{-1}) e CH_2 (1351 cm^{-1}) in *Figura 54*.

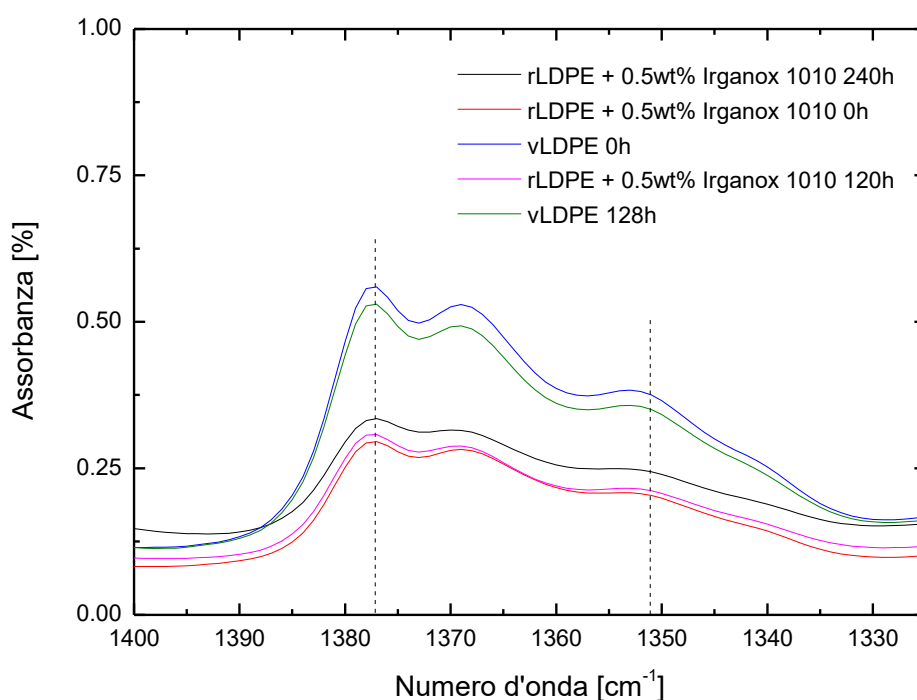


Figura 54 - Spettri FTIR incentrati nella zona in cui compaiono i gruppi CH_2 (1351 cm^{-1}) e CH_3 (1377 cm^{-1}) dei campioni di film di vLDPE irraggiati 0 e 128 h e dei campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 irraggiati 0, 120 e 240 h

Il calcolo di questo rapporto è stato effettuato eseguendo un'operazione di normalizzazione analogamente a quanto eseguito per il calcolo dell'indice carbonilico CI, con la differenza che il picco di interesse in questo caso è dato sia dal picco dei gruppi CH_2 sia dal picco dei gruppi CH_3 . Inizialmente si è partiti sottraendo il valore di assorbanza massimo del picco corrispondente ai CH_3 e del picco corrispondente ai CH_2 ad un valore di assorbanza in cui lo spettro appare costante, identificato a 1393 cm^{-1} . Successivamente tali valori sono stati normalizzati rispetto all'assorbanza di un picco che non cambia all'aumentare del tempo di irraggiamento, identificato a 729 cm^{-1} , lo stesso picco usato per il calcolo dell'indice carbonilico. Dopo aver trovato i valori di assorbanza normalizzata per i gruppi CH_3 e CH_2 appartenenti ai film di vLDPE a 0 h e 128 h e di rLDPE +

0.5wt% Irganox 1010 a 0, 120 e 240 h ne è stato calcolato il rapporto. È possibile osservare i risultati ottenuti in *Tabella 24*.

Tabella 24 - Valori del rapporto CH₃/CH₂ per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 sottoposti a 0, 120 e 240 h di irraggiamento e per i campioni di film di vLDPE sottoposti a 0 e 128 h di irraggiamento

Materiale	$\frac{CH_3}{CH_2}$
rLDPE + 0.5wt% Irganox1010 0 h	1.70
rLDPE + 0.5wt% Irganox1010 120 h	1.77
rLDPE + 0.5wt% Irganox1010 240 h	1.77
vLDPE 0 h	1.68
vLDPE 128 h	1.77

L'analisi dei rapporti di assorbanza CH₃/CH₂ ottenuti dagli spettri FTIR dei campioni di LDPE risulta coerente con le modifiche strutturali indotte dall'invecchiamento e dalla storia del materiale. Monitorare l'andamento del rapporto CH₃/CH₂ all'aumentare del tempo di irraggiamento permette di analizzare l'aumento o la diminuzione delle estremità di catena -CH₃ durante l'irraggiamento stesso. Osservando i valori del rapporto CH₃/CH₂ per i film di vLDPE e rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 a 0 h di irraggiamento, si può notare che il film di vLDPE presenta un valore inferiore rispetto al film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 a 0 h. Questo è dovuto sia al fatto che il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 ha subito una maggiore foto-ossidazione sia al fatto che è stato sottoposto anche ad un processo di riciclo che ha portato nel polimero ulteriori fenomeni di scissione delle catene e un possibile aumento delle ramificazioni. Durante il processo di riciclo, infatti, le catene polimeriche sono esposte a ripetuti stress termici e meccanici, che portano a scissione delle catene, degradazione ossidativa e perdita di peso molecolare [23].

Dopo l'invecchiamento, si osserva per entrambi i film un aumento del rapporto CH₃/CH₂. Per il film di vLDPE irraggiato 128 h si ha un incremento di circa 0.09 rispetto allo stesso film irraggiato 0 h mentre per il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 irraggiato 120 h si ha un incremento di 0.07 rispetto allo stesso film irraggiato 0 h. Da questi due valori si può notare come il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 mostra un incremento del rapporto CH₃/CH₂ e quindi delle estremità di catena nel tempo inferiore rispetto al film di vLDPE, evidenziando l'efficacia dell'additivo nel limitare l'ulteriore fotodegradazione del polimero riciclato. Questo fatto viene confermato osservando il valore del rapporto CH₃/CH₂ del film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 irraggiato 240 h. Tale valore corrisponde a 1.77 che, come si può notare dalla *Tabella 24*, è analogo al valore del rapporto CH₃/CH₂ per il campione di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 irraggiato 120 h. Ciò significa che le estremità di catena non dovrebbero aumentare dopo 120 h di irraggiamento, evidenziando l'efficacia dell'Irganox 1010 nel rallentare i processi di foto-ossidazione.

2.2. Caratterizzazioni DSC

In questo paragrafo vengono analizzati i risultati ottenuti in seguito alle prove di caratterizzazione DSC per i campioni di film di vLDPE e rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010.

2.2.1. Caratterizzazioni DSC per i campioni di film di vLDPE

Come accennato precedentemente, per il film di vLDPE si è deciso di eseguire una prova DSC per ogni campionamento avvenuto durante il periodo di irraggiamento, escluso il campionamento effettuato a 96 h. I dettagli sui campionamenti eseguiti sono riportati in *Tabella 10*.

Lo svolgimento della prova di caratterizzazione DSC per il presente lavoro di tesi ha lo scopo di ottenere in output la percentuale di cristallinità posseduta da ogni campione di film di vLDPE sottoposto a diverse ore di irraggiamento. I campionamenti e le caratterizzazioni DSC sono stati eseguiti durante l'invecchiamento stesso poiché è noto dalla letteratura che più il polimero risulta degradato per foto-ossidazione più presenta una percentuale di cristallinità elevata [7]. Infatti, durante la foto-ossidazione, l'ossigeno si diffonde principalmente nelle regioni amorfe del polimero [15] perché in queste zone le catene polimeriche non presentano una configurazione compatta e ordinata ma sono disposte in maniera intrecciata e irregolare, favorendo così le reazioni di ossidazione. In questo processo si rompono e si formano nuovi legami e ciò permette al polimero di riorganizzarsi in strutture più ordinate. Inoltre, all'aumentare dell'invecchiamento, potrebbero comparire nelle curve DSC picchi multipli e spalle endotermiche a causa della formazione di cristalli secondari [7]. Grazie alle variazioni di calore registrate dalla DSC, associate alla trasformazione di cristallizzazione a cui sono soggetti i campioni durante l'invecchiamento, è possibile misurare la percentuale di cristallizzazione dei campioni stessi, per ogni campionamento, vedendo se tale percentuale aumenta o diminuisce con l'aumento del tempo di irraggiamento e quindi del grado di foto-ossidazione.

Per il film di vLDPE, è stata eseguita una prova DSC secondo le modalità espresse dalla *Tabella 10*. È possibile osservare le curve DSC ottenute in *Figura 55*:

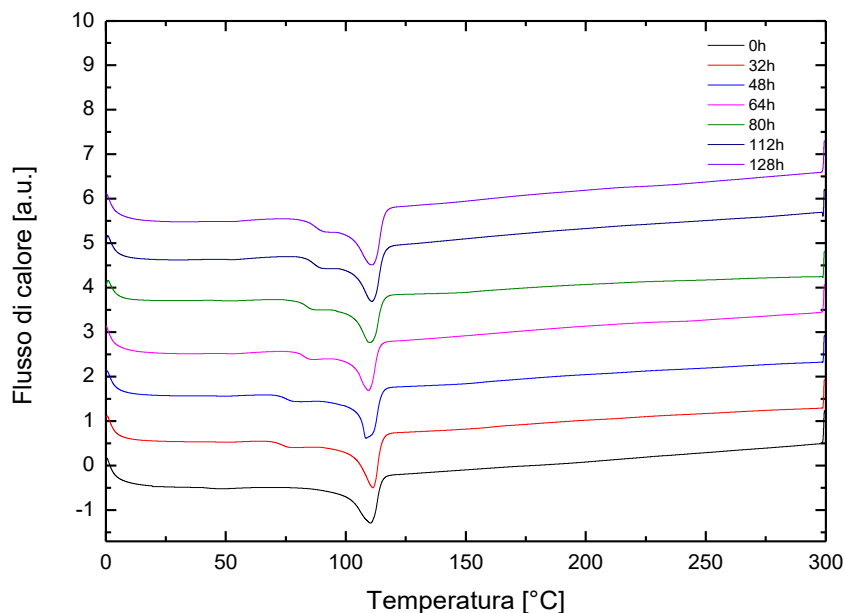


Figura 55 - Analisi DSC dei campioni di film di vLDPE irraggiati 0, 32, 48, 64, 80, 112 e 128 h

Come si può notare dalla *Figura 55*, ogni curva DSC possiede una spalla endotermica netta e, all'aumentare del tempo di irraggiamento, si può osservare la comparsa di ulteriori spalle endotermiche sul lato sinistro delle curve. Come già accennato, queste spalle endotermiche che si formano all'aumentare del tasso di degradazione foto-ossidativa presente nel LDPE sono dovute alla comparsa nel polimero di cristalli secondari dovuti ad una riorganizzazione della struttura del

materiale in seguito al processo di fotodegradazione [7]. Come già accennato, gli effetti della foto-ossidazione avvengono principalmente nei domini amorfi del LDPE. È per questo motivo che all'aumentare del tempo di irraggiamento si osserva un aumento della cristallinità del materiale: i domini amorfi si consumano per generare nuovi domini cristallini [7]. In seguito all'esposizione alla luce UV, i polimeri semicristallini attraversano una fase di scissione delle catene, durante la quale le lunghe catene molecolari nella fase amorfa si rompono. Di conseguenza, segmenti di catene intrecciate nella regione amorfa vengono liberati e, se dotati di sufficiente mobilità, possono riorganizzarsi in una regione cristallina [7]. Questo fenomeno è noto come chemi-cristallizzazione.

Durante le analisi DSC del film di vLDPE protagonista del presente lavoro di tesi, si sono ottenute in output le percentuali di cristallinità, le temperature di fusione e le entalpie di fusione, i cui valori sono riportati in *Tabella 25*.

Tabella 25 - Temperatura di fusione [°C], entalpia di fusione [J/g] e percentuale di cristallinità dei campioni di film di vLDPE irraggiati 0, 32, 48, 64, 80, 112 e 128 h

Tempo di irraggiamento [h]	T_{fpeak} [°C]	ΔH_{fus} [J/g]	X_c [%]
0	110.45	77.22	26.35
32	111.23	104.8	35.77
48	108.44	98.49	33.61
64	109.58	91.39	31.19
80	110.04	96.43	32.91
112	111.03	106.8	36.40
128	111.05	120.3	41.06

Tali percentuali sono state ottenute applicando la *Formula 2*. I valori dei pesi di ciascun campione che ha subito analisi DSC sono riportati in *Tabella 6*. Per applicare la *Formula 2*, è stato necessario ricavare per ciascun campione di film di vLDPE il valore dell'entalpia di fusione, corrispondente all'area del picco endotermico di fusione. È stato possibile ricavare tale dato mediante l'utilizzo del software TA Universal Analysis, integrando il picco di fusione endotermico della curva DSC.

Come si può notare dai valori presenti in *Tabella 25*, la temperatura di fusione si mantiene complessivamente compresa tra 108 e 111 °C, con piccole oscillazioni all'aumentare del tempo di irraggiamento. Le fluttuazioni osservate possono essere attribuite a una redistribuzione della popolazione cristallina: la formazione di nuovi cristalli secondari, tipicamente più sottili, può inizialmente abbassare la temperatura di fusione media, mentre successivi processi di riorganizzazione strutturale e inspessimento lamellare possono contribuire al suo rialzo.

Diversamente da quanto osservato per la temperatura di fusione, l'entalpia di fusione mostra un incremento marcato e complessivamente crescente con il tempo di irraggiamento. Questo aumento indica un progressivo incremento della frazione cristallina totale del materiale, infatti la percentuale di cristallinità visibile in *Tabella 25* e in *Figura 56* assume un andamento non monotono ma tutto sommato crescente all'aumentare delle ore di irraggiamento. Durante l'invecchiamento, le reazioni di reticolazione e di scissione delle catene avvengono simultaneamente in modo competitivo. Tuttavia, l'aumento della percentuale di cristallinità suggerisce che il meccanismo predominante a

lungo termine è quello di scissione delle catene nella fase amorfa, liberando segmenti molecolari sufficientemente mobili da riorganizzarsi in domini cristallini.

Come si può notare dalla *Figura 56*, l'andamento della percentuale di cristallinità in funzione del tempo di irraggiamento non è perfettamente monotono. Il campione di film di vLDPE irraggiato 32 h mostra una percentuale di cristallinità pari a 35.77 %, valore maggiore rispetto a quello dei campioni irraggiati 48, 64 e 80 h. Dopodiché, l'andamento della percentuale di cristallinità torna ad essere crescente all'aumentare del tempo di irraggiamento. La deviazione dall'andamento monotono della percentuale di cristallinità può essere giustificata dalla competizione tra il fenomeno di scissione di catena e di reticolazione (crosslinking). All'inizio (tra 0 e 32 h), la scissione delle catene è predominante, favorendo la ricristallizzazione secondaria, causando un aumento della cristallinità. Tra 32 e 64 h, il fenomeno di reticolazione e l'accumulo di prodotti ossidativi che continuando a formarsi a causa della foto-ossidazione limitano il movimento delle catene, riducendo temporaneamente la cristallinità. Superate le 64 h, la continua scissione delle catene produce segmenti più mobili che possono nuovamente organizzarsi in cristalli, determinando un rialzo della cristallinità (*Figura 56*).

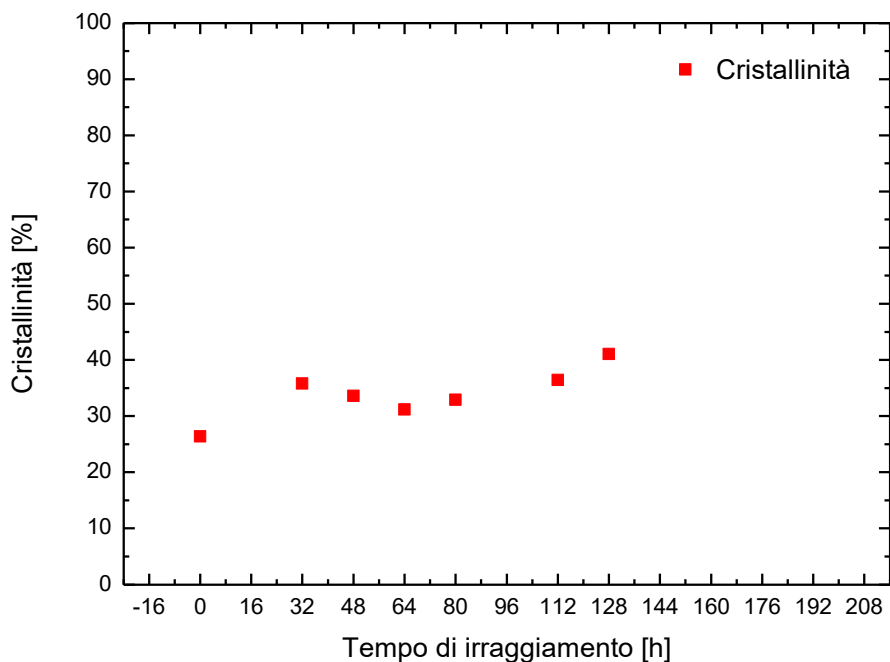


Figura 56 - Percentuale di cristallinità per diversi tempi di irraggiamento relativa ai campioni di film di vLDPE irraggiati 0, 32, 48, 64, 80, 112 e 128 h

L'aumento della cristallinità è particolarmente rilevante dal punto di vista delle proprietà meccaniche, poiché è noto che una maggiore frazione cristallina comporta un incremento della rigidità e, a tempi di invecchiamento elevati, una maggiore fragilità del materiale [7]. Tali considerazioni saranno approfondite al *paragrafo 2.3*.

2.2.2. Caratterizzazioni DSC per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010

Come accennato precedentemente, per il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 si è deciso di eseguire una prova DSC per ogni campionamento avvenuto durante il periodo di irraggiamento. I dettagli sui

campionamenti eseguiti sono riportati in *Tabella 11*. Le prove DSC ottenute per i campioni di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 sono visibili in *Figura 57* mentre i pesi di ciascun campione che ha subito caratterizzazione DSC sono osservabili in *Tabella 6*.

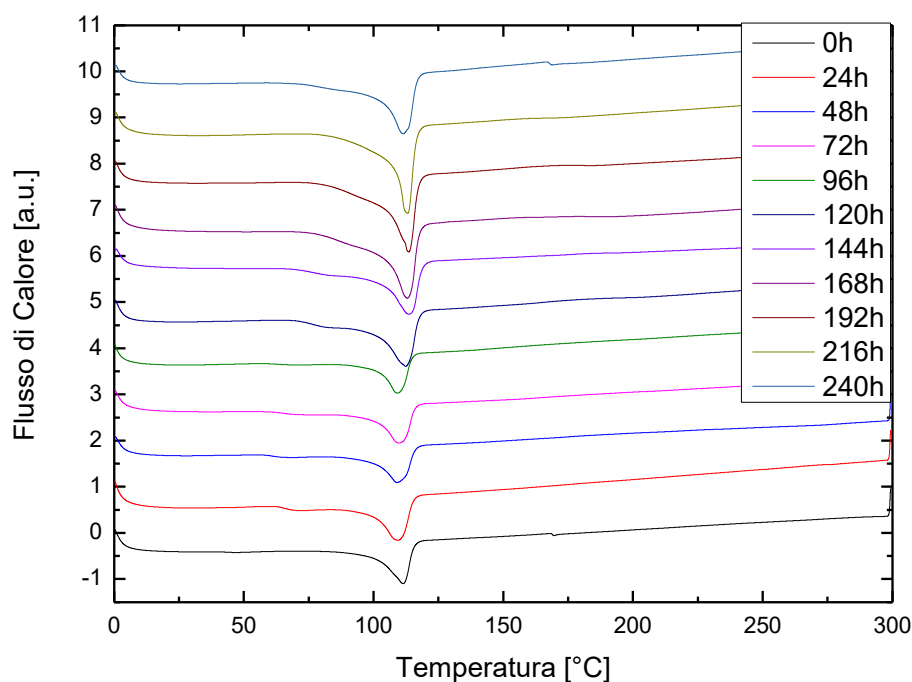


Figura 57 – Analisi DSC per diversi tempi di irraggiamento relativa ai campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 irraggiati 0, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216 e 240 h

Per quanto riguarda lo sviluppo del fenomeno di cristallizzazione, per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 valgono le stesse considerazioni svolte per i campioni di film di vLDPE, con la differenza che il materiale di partenza in questo caso è un LDPE riciclato. Quando un film di LDPE vergine viene sottoposto a utilizzo e successivo riciclo mediante il processo di estrusione, la sua struttura polimerica subisce modifiche dovute principalmente a degradazione termo-ossidativa e meccanica. A causa di questo processo di ri-estrusione, il fenomeno di scissione delle catene colpisce maggiormente il polimero, in quanto è dovuto sia alla foto-ossidazione sia al processo di riciclo stesso. Tuttavia, quando un materiale foto-ossidato viene rifuso e poi raffreddato nuovamente, la cristallinità del materiale appena solidificato dipenderà non solo dal polimero e dalle condizioni di raffreddamento, ma anche dai cambiamenti molecolari avvenuti durante la foto-ossidazione [24]. Le catene più corte prodotte dai fenomeni di scissione di catena cristallizzeranno più facilmente, mentre i frammenti di catena che presentano reticolazioni e difetti molecolari introdotti dalla foto-ossidazione non saranno in grado di cristallizzare e verranno esclusi dai nuovi domini cristallini che si sono formati [24]. Esistono quindi due effetti opposti: uno che favorisce una maggiore cristallizzazione dovuta ai fenomeni di scissione di catena e un altro che la inibisce a causa dei difetti molecolari introdotti dalla fotodegradazione.

Di conseguenza, un polimero riciclato che ha subito foto-ossidazione durante la sua prima vita (prima del riciclo), può presentare una percentuale di cristallizzazione maggiore o minore dopo il riprocessamento, a seconda che prevalga il fenomeno di scissione di catena o l'introduzione di molti gruppi ossigenati che costituiscono i difetti molecolari.

È possibile osservare in *Figura 58* l'andamento della percentuale di cristallinità in funzione del tempo di irraggiamento e in *Tabella 26* i valori della temperatura di fusione, dell'entalpia di fusione e della percentuale di cristallinità. Analogamente al film di vLDPE, le percentuali di cristallinità per ogni campionamento sono state ottenute applicando la *Formula 2*, mentre i valori dell'entalpia di fusione e della temperatura di fusione sono stati ricavati sempre grazie al software TA Universal Analysis.

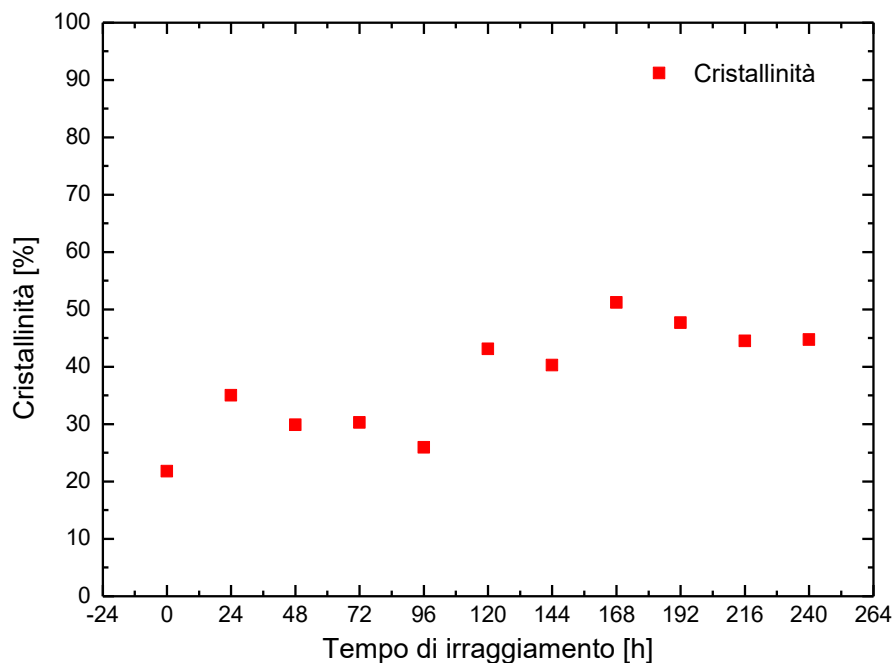


Figura 58 - Percentuale di cristallinità in funzione del tempo di irraggiamento relativa ai campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 irraggiati 0, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216 e 240 h

Anche per i campioni di film di rLDPE+0.5wt% Irganox 1010 è possibile osservare una percentuale di cristallinità abbastanza crescente all'aumentare del tempo di irraggiamento. Osservando la *Figura 58*, è possibile notare un andamento che presenta variazioni cicliche, con fasi di crescita seguite da fasi di diminuzione. Tra 0 e 24 h si ha una crescita della percentuale di cristallinità, partendo da un valore di 21.78 % e arrivando a un valore di 34.98 %. Dopodiché si ha una diminuzione fino ai campioni irraggiati 96 h, arrivando ad un valore di 25.9 % di cristallinità. Successivamente si ha di nuovo un aumento fino a 168 h, raggiungendo il valore massimo della percentuale di cristallinità, pari a 51.19 %. Infine, è presente ancora una diminuzione fino a 240 h, in cui la percentuale di cristallinità è pari a 44.71 %. Questo andamento riflette proprio la competizione tra il fenomeno di scissione delle catene e di reticolazione. Nelle prime fasi di irraggiamento la riduzione del peso molecolare aumenta la mobilità delle catene favorendo la riorganizzazione nelle regioni cristalline e determinando un incremento della cristallinità. Con l'aumentare del tempo di esposizione, la formazione di gruppi ossidati e difetti strutturali ostacola la cristallizzazione e può causare una diminuzione della cristallinità [24]. Infatti, per tempi di esposizione più lunghi, il contenuto di difetti molecolari nelle molecole della fase amorfa è troppo elevato per consentire ulteriore cristallizzazione, anche se i segmenti hanno subito scissione di catena [24].

L'alternanza tra questi due fenomeni porta quindi ad un andamento non monotono e oscillatorio della cristallinità nel tempo.

Tabella 26 - Temperatura di fusione [°C], entalpia di fusione [J/g] e percentuale di cristallinità dei campioni di film di rLDPE+0.5wt% Irganox 1010 irraggiati 0, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216 e 240 h

Tempo di Irraggiamento [h]	T _{fpeak} [°C]	ΔH [J/g]	X _c [%]
0	111.56	63.82	21.78
24	109.62	102.5	34.98
48	109.18	87.56	29.88
72	109.76	88.61	30.24
96	109.29	75.89	25.9
120	112.38	126.3	43.1
144	113.42	118.0	40.27
168	112.66	150.0	51.19
192	113.19	139.7	47.68
216	112.81	130.3	44.47
240	111.45	131.5	44.71

2.2.3. Confronto caratterizzazioni DSC per i campioni di film di vLDPE e rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010

In *Figura 59* e in *Tabella 27* è possibile osservare un confronto sull'evoluzione della percentuale di cristallinità in funzione del tempo di irraggiamento per i campioni di film di vLDPE (cerchi rossi) e di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 (quadratini neri).

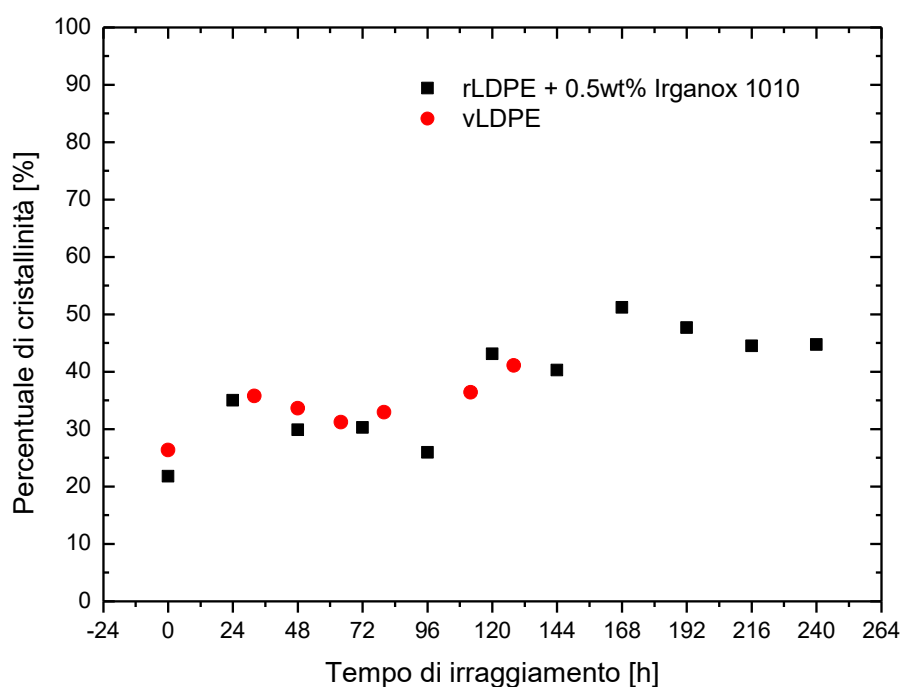


Figura 59 - Confronto della percentuale di cristallinità in funzione del tempo di irraggiamento tra i campioni di film di vLDPE irraggiati 0, 32, 48, 64, 80, 112, 128 h (cerchi rossi) e tra i campioni di film di rLDPE+0.5wt% Irganox 1010 irraggiati 0, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216, 240 h (quadratini neri)

Come si può notare dalla *Figura 59*, l'andamento della percentuale di cristallinità è molto simile per entrambe le tipologie di film: si ha un andamento leggermente crescente e non monotono a causa della competizione tra i fenomeni di scissione di catena e reticolazione.

Partendo dai campioni irraggiati 0 h, è possibile notare che il campione di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 presenta una percentuale di cristallinità leggermente inferiore a quella del campione di vLDPE, si parla di un 21.78 % contro un 26.35 % (*Tabella 27*). Come accennato nel paragrafo precedente, un polimero riciclato è maggiormente soggetto al fenomeno di scissione di catena rispetto allo stesso polimero vergine, e ciò porterebbe a dire che il polimero riciclato irraggiato 0 h possa presentare una percentuale di cristallinità maggiore rispetto al vergine. Tuttavia, i valori appena citati dicono il contrario. I segmenti di catena più corti generati dalla foto-ossidazione e dal processo di ri-estrusione hanno maggiore mobilità e quindi riescono a penetrare facilmente nello spazio tra le catene lunghe vergini. Questo fenomeno può aiutare le catene lunghe vergini a riorganizzarsi meglio, facilitando la loro cristallizzazione. Tuttavia, tali molecole corte presentano spesso difetti ossidativi, come gruppi carbonilici, che ne impediscono l’inserimento nel reticolo cristallino [24]. Di conseguenza, la presenza di numerose molecole difettose non cristallizzabili diventa dominante e la cristallinità complessiva del LDPE riciclato risulta ridotta. Questo fatto viene confermato osservando i valori della percentuale di cristallinità di entrambi i film di LDPE all’aumentare delle ore di irraggiamento (*Tabella 27*).

Tabella 27 - Confronto dei valori della percentuale di cristallinità per i campioni di film di vLDPE irraggiati 0, 32, 48, 64, 80, 112 e 128 h e per i campioni di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 irraggiati 0, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216 e 240 h

Tempo di irraggiamento [h]	Percentuale di cristallinità per i campioni di film di vLDPE	Percentuale di cristallinità per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010
0	26.35	21.78
24	-	34.98
32	35.77	-
48	33.61	29.88
64	31.19	-
72	-	30.24
80	32.91	-
96	-	25.9
112	36.40	-
120	-	43.1
128	41.06	-
144	-	40.27
168	-	51.19
192	-	47.68
216	-	44.47
240	-	44.71

Come si può notare osservando i valori riportati in *Tabella 27*, per il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 si hanno percentuali di cristallinità inferiori rispetto al film di vLDPE, a parità di ore di irraggiamento, o comunque per ore di irraggiamento simili. Questo andamento conferma ulteriormente che all’aumentare delle ore di irraggiamento aumenta il fenomeno di scissione di catena. Inoltre, aumentano anche i gruppi ossigenati nel materiale. Globalmente si ha quindi un aumento di frammenti di catena corti ossigenati. Questi frammenti, se da una parte aiutano le lunghe catene a cristallizzare, dall’altra sottraggono materiale per una potenziale cristallizzazione poiché

sono troppo difettosi per poter cristallizzare. Quindi, il fatto che per il film di rLDPE si abbiano percentuali di cristallinità inferiori rispetto a quelle del film di vLDPE all'aumentare del tempo di irraggiamento potrebbe essere dovuto proprio a questo fenomeno. Inoltre, per le prime 24-30 h di irraggiamento, sia per i campioni di film di vLDPE che per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 si ha un aumento della percentuale di cristallinità, seguito da diminuzioni e ulteriori aumenti. Questo trend, osservato per entrambe le tipologie di campioni, potrebbe essere spiegato dal fatto che inizialmente la foto-ossidazione determina principalmente scissione di catena e chemi-cristallizzazione. Successivamente il grado di foto-ossidazione aumenta sempre di più comportando l'introduzione in maniera più spinta di gruppi ossigenati che ostacolano la cristallizzazione stessa.

2.3. Caratterizzazioni meccaniche per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010

In questo paragrafo vengono analizzati i risultati ottenuti in seguito alle prove di caratterizzazione meccanica di trazione mediante dinamometro per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010. Queste prove sono state eseguite esclusivamente per i campioni di LDPE riciclato in quanto sono già presenti in letteratura abbastanza informazioni per quanto concerne i campioni di vLDPE [7] [25]. Le modalità con cui sono state eseguite le caratterizzazioni meccaniche sono riportate in *Tabella 11*. Come è possibile notare da quanto riportato in tale tabella, le prove di trazione sono state svolte a diversi tempi di irraggiamento, nell'ottica di monitorare l'evoluzione del comportamento meccanico del materiale in funzione del tempo di esposizione agli UV. Infatti, è noto dalla letteratura che i cambiamenti macromolecolari indotti dalla foto-ossidazione inducono significativamente variazioni della risposta meccanica del polimero foto-ossidato [7].

Per il presente lavoro di tesi, si sono testati meccanicamente al dinamometro mediante prove di trazione i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 ottenendo come risultato i valori medi del modulo elastico, di deformazione a rottura e di sforzo a rottura all'aumentare del tempo di irraggiamento, con le relative deviazioni standard. Le modalità di esecuzione dei test meccanici sono riportate nel *paragrafo 1.4.3*. Come accennato nel *paragrafo 2.2.1.*, durante l'invecchiamento avviene comunemente il fenomeno di chemi-cristallizzazione che determina un aumento dei domini cristallini a scapito di quelli amorfi. Questo effetto è da tenere in considerazione, in quanto provoca fenomeni di ritiro nel materiale, causati dalla diversa densità delle zone cristalline e di quelle amorfe. Inoltre, quando il materiale è sottoposto ad irraggiamento UV la foto-ossidazione colpisce prevalentemente la superficie, a causa del fatto che la diffusione dell'ossigeno è limitata alla superficie stessa. Questo provoca una cristallizzazione secondaria non uniforme nello spessore e quindi un ritiro differente tra superficie e interno (maggiore in superficie), con la conseguente formazione di tensioni residue di trazione vicino alla superficie [24]. Queste tensioni residue, in un materiale già indebolito dalla foto-ossidazione, favoriscono la formazione di cricche che determinano un infragilimento del materiale, una maggiore rigidità e una minore duttilità. Le cricche sono quindi originate da un aumento di cristallinità e da possibili reticolazioni. Il risultato è un forte peggioramento delle proprietà meccaniche [24].

Oltre all'aspetto della foto-ossidazione occorre considerare anche il fatto che si tratta di un film di LDPE riciclato. Di conseguenza, durante il processo di ri-estrusione, il materiale subisce

degradazione termo-ossidativa che può anch'essa portare allo sviluppo di reticolazioni, in quanto si instaurano gruppi ossigenati a ponte tra le catene principali del polimero, e a scissioni di catena.

Riassumendo, le proprietà meccaniche sono influenzate sia dalla foto-ossidazione, che causa principalmente scissione di catena e quindi chemi-cristallizzazione, sia dal processo di riciclo, che può portare allo sviluppo di reticolazioni, ramificazioni e scissioni di catena.

Nei paragrafi successivi vengono esaminati i risultati ottenuti dalle prove di trazione mediante dinamometro sui campioni di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 in funzione del tempo di irraggiamento. Ogni paragrafo è dedicato all'analisi dei valori di un parametro specifico. Come già detto, i parametri esaminati sono il modulo elastico medio, la deformazione a rottura media e sforzo a rottura medio. Tutti i campioni (sottoforma di film) sono stati testati nella direzione di stiro.

2.3.1. Analisi del modulo elastico per i campioni invecchiati di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010

Per quanto riguarda i valori del modulo elastico in funzione del tempo di irraggiamento, si ottiene un andamento crescente (*Figura 60 e Tabella 28*), partendo da un valore di 180 MPa per i campioni testati a 0 h e raggiungendo un valore di 233 MPa per i campioni testati a 240 h. Come è possibile notare dalla *Tabella 28*, l'andamento del modulo elastico è crescente ma non in maniera monotona. Infatti, è possibile notare che il massimo valore del modulo elastico si raggiunge per il campione irraggiato 192 h. Questo fenomeno risulta coerente con quanto descritto nel paragrafo precedente: durante l'irraggiamento, le catene polimeriche degradate nelle regioni amorfe tendono a riorientarsi e cristallizzare, aumentando la frazione cristallina complessiva, come evidenziato dai dati sperimentali sulla percentuale di cristallinità riportati nel *paragrafo 2.2.2*. Questo incremento, sebbene non monotono, contribuisce all'aumento della rigidità del film, e quindi del modulo elastico, poiché le regioni cristalline presentano un modulo molto più elevato rispetto a quelle amorfe.

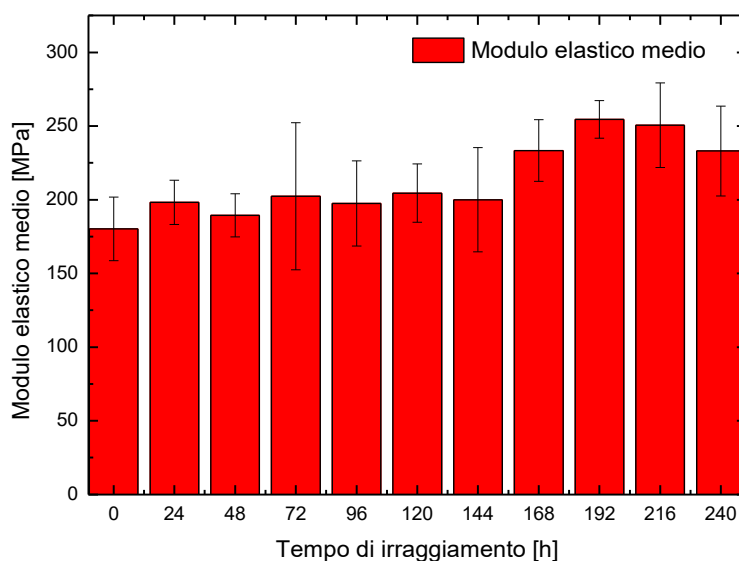


Figura 60 - Modulo elastico medio in funzione del tempo di irraggiamento per i campioni di film di rLDPE+0.5wt% Irganox 1010 irraggiati 0, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216 e 240 h

Di conseguenza, osservando la *Figura 60* e la *Figura 58*, è possibile notare un andamento simile del modulo elastico e della percentuale di cristallinità in funzione del tempo di irraggiamento in quanto si tratta di due proprietà fortemente correlate. La combinazione della chemi-cristallizzazione e della ri-orientazione molecolare spiega quindi l'aumento osservato del modulo elastico nel tempo, nonostante il materiale subisca degradazione.

Tabella 28 - Valori del modulo elastico medio con le relative deviazioni standard dei campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 irraggiati 0, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216 e 240 h

Tempo di irraggiamento [h]	Valore Medio [MPa]	Deviazione Standard [MPa]
0	180.2	21.6
24	198.24	15.04
48	189.4	14.7
72	202.3	50.0
96	197.5	28.8
120	204.5	19.8
144	200.0	35.4
168	233.3	20.9
192	254.5	12.7
216	250.64	28.7
240	233.1	30.5

2.3.2. Analisi della deformazione a rottura per i campioni invecchiati di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010

Per quanto riguarda l'analisi dei valori di deformazione a rottura in funzione del tempo di irraggiamento, si può osservare dalla *Figura 61* un andamento fortemente decrescente, passando da un valore di 181 % per i campioni irraggiati 0 h a un valore di 11 % per i campioni irraggiati 240 h (*Tabella 29*). Analizzando i risultati ottenuti (*Tabella 29*) si può osservare come, fino ad un tempo di invecchiamento pari a circa 120 h, l'allungamento a rottura tende a mantenersi pressoché invariato (o comunque a mostrare una diminuzione non significativa) rispetto a quello del materiale non foto-ossidato. Per tempi di irraggiamento superiori a 120 h, invece, il valore dell'allungamento a rottura crolla in maniera netta, indicando una drastica diminuzione della duttilità del materiale.

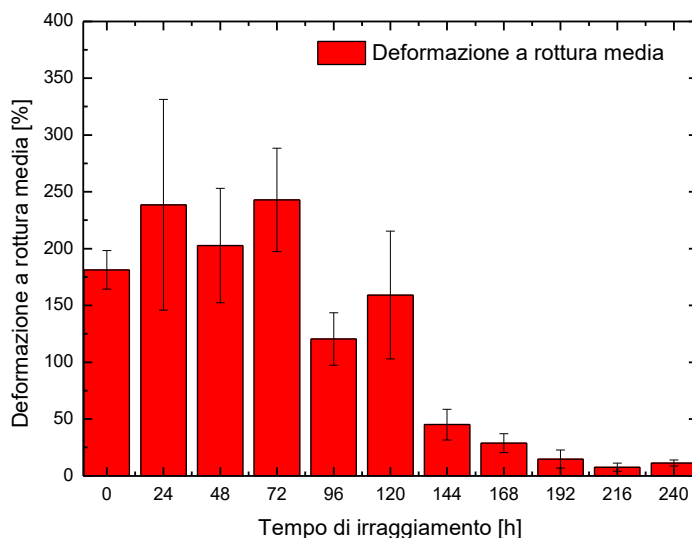


Figura 61 – Deformazione a rottura media in funzione del tempo di irraggiamento per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 irraggiati 0, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216 e 240 h

Tabella 29 – Valori della deformazione a rottura media con le relative deviazioni standard dei campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 irraggiati 0, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216 e 240 h

Tempo di irraggiamento [h]	Valore medio [%]	Deviazione Standard [%]
0	181	17
24	239	93
48	202	50
72	243	45
96	120	23
120	159	56
144	45	13
168	29	8
192	15	8
216	7	3
240	11	2

Anche questo fenomeno è principalmente correlato all'aumento della percentuale cristallina durante il tempo di irraggiamento. Come già detto, la chemi-cristallizzazione causa l'infragilimento del materiale, rendendolo meno duttile all'aumentare del tempo di esposizione agli UV. Per confermare ulteriormente quanto detto è possibile osservare i provini fratturati in *Figura 62*. Come si può notare, il provino irraggiato 0 h, contrassegnato dal numero 2, possiede le caratteristiche tipiche di un materiale duttile in quanto la frattura è avvenuta dopo una certa percentuale di deformazione a rottura (181 %). Per quanto riguarda il provino fortemente invecchiato, contrassegnato dal numero 1, si può notare invece come la superficie di frattura si presenta molto più marcata e definita, quasi come se il provino fosse un pezzetto di vetro che si rompe. Infatti, il campione fortemente invecchiato presenta le tipiche caratteristiche di un materiale fragile, in quanto la superficie di frattura non mostra quasi per nulla allungamento a rottura (11.25 %).



Figura 62 – Provini di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 sottoposti a test di trazione fino a giungere a rottura. Il campione irraggiato 0 h è contrassegnato dal numero 2 mentre il campione irraggiato 240 h è contrassegnato dal numero 1.

Inoltre, il crollo della deformazione a rottura è correlato alla diminuzione del peso molecolare del LDPE riciclato e foto-ossidato [25]. Come accennato precedentemente, la foto-ossidazione può infatti

portare al fenomeno di scissione di catena che determina la formazione di frammenti di catena più corti, comportando un calo del peso molecolare del polimero, limitando la capacità di deformazione plastica. La foto-degradazione e il processo di riciclo danno origine ad un accumulo di difetti nel materiale che agisce come concentratore di stress e favorisce la rottura prematura dei campioni [7].

2.3.3. Analisi dello sforzo a rottura per i campioni invecchiati di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010

Come si può notare dalla *Figura 63* e dalla *Tabella 30*, lo sforzo a rottura non mostra variazioni significative all'aumentare tempo di esposizione. Quello che si osserva è un leggero decremento dello sforzo a rottura medio all'aumentare delle ore di irraggiamento, partendo da un valore di 10.3 MPa per i provini irraggiati 0 h e giungendo ad un valore di 8.9 MPa per i provini irraggiati 240 h. Questo indica che il materiale, nonostante abbia subito foto-ossidazione e riciclo, è ancora in grado di sostenere il carico fino alla rottura.

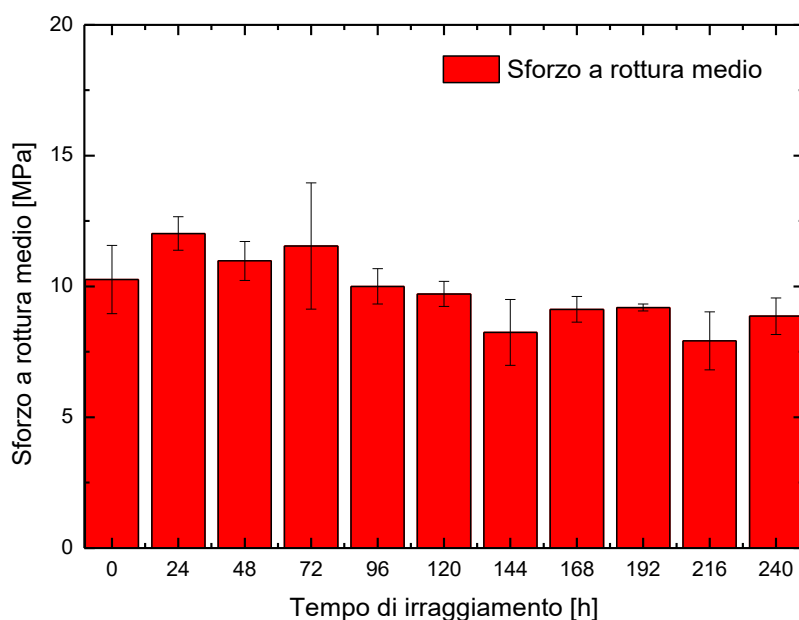


Figura 63 - Sforzo a rottura medio in funzione del tempo di irraggiamento per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 irraggiati 0, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216 e 240 h

Tabella 30 - Valori dello sforzo a rottura medio con le relative deviazioni standard dei campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 irraggiati 0, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216 e 240 h

Tempo di irraggiamento [h]	Valore Medio [MPa]	Deviazione Standard [MPa]
0	10.3	1.3
24	12.0	0.6
48	11.0	0.7
72	11.54	2.4
96	10.0	0.7
120	9.7	0.5
144	8.24	1.3
168	9.1	0.5
192	9.2	0.1

216	7.9	1.1
240	8.8	0.7

Il motivo per cui non si ha una variazione netta del valore dello sforzo a rottura medio all'aumentare del tempo di irraggiamento potrebbe essere dovuto al fatto che il reprocessing dei film invecchiati può omogeneizzare la distribuzione dei difetti all'interno del materiale [25]. Poiché la foto-ossidazione è limitata alla superficie, i difetti che origina (gruppi ossigenati e insaturazioni) si trovano prevalentemente nei primi strati superficiali di materiale. Come già detto, le zone caratterizzate da una maggiore concentrazione di difetti rappresentano punti di concentrazione degli stress [25], di conseguenza rappresentano zone strategiche per l'innescò della frattura. Una ridistribuzione omogenea dei difetti lungo tutto lo spessore del film può migliorare la resistenza a trazione finale e, di conseguenza, contribuisce a non far sì che si abbia un crollo netto dello sforzo a rottura. Allo stesso tempo, la chemi-cristallizzazione e la riorientazione molecolare sono fenomeni che aumentano la capacità del materiale di sopportare carichi anche dopo degradazione [7].

In conclusione, l'analisi dei risultati delle prove di trazione evidenzia un comportamento meccanico dominato da tre fenomeni interconnessi: la chemi-cristallizzazione, che causa un incremento della rigidità, della percentuale di cristallinità e quindi un infragilimento del materiale; la degradazione meccanica causata dal processo di riciclo che può portare a fenomeni di scissione di catena o reticolazione e infine un'omogeneizzazione dei difetti causata dal reprocessing che stabilizza parzialmente la resistenza a trazione.

Il comportamento non monotono osservato per tutti e tre i parametri analizzati all'aumentare delle ore di irraggiamento può essere attribuito alla competizione tra i diversi fenomeni appena descritti. In particolare, a seconda del tempo di irraggiamento, uno di questi meccanismi può prevalere sugli altri: in alcune fasi dominano i processi che favoriscono l'aumento del parametro considerato, mentre in altre prevalgono quelli che ne determinano la diminuzione. Questa alternanza di meccanismi concorrenti comporta quindi variazioni non monotone dei parametri meccanici al variare del tempo di esposizione UV.

Per quanto riguarda le deviazioni standard associate ai risultati delle prove di trazione, si osserva come, in particolare per i valori medi del modulo elastico e della deformazione a rottura, esse risultino in alcuni casi piuttosto elevate. Tale variabilità può essere attribuita allo spessore estremamente sottile dei campioni analizzati, e agli inevitabili difetti e cricche superficiali che si formano durante il trattamento foto-ossidativo. Infatti, nei film polimerici sottili, lo spessore può essere correlato anche a differenze locali di cristallinità, orientazione molecolare e grado di degradazione.

2.4. Risultati prove reologiche per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010

In questo paragrafo vengono analizzati i risultati ottenuti in seguito alle prove di caratterizzazione reologiche mediante reometro per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010. Queste prove sono state eseguite esclusivamente per i campioni di LDPE riciclato in quanto risulta interessante per

tale lavoro di tesi la valutazione dell'eventuale evoluzione della viscosità (e quindi del peso molecolare del polimero) in funzione del tempo di invecchiamento. Le modalità con cui sono state eseguite le caratterizzazioni reologiche sono riportate in *Tabella 11*. Per quanto riguarda invece i dettagli sull'esecuzione delle prove di strain e frequency sweep test occorre fare riferimento al *paragrafo 1.4.4*. Anche le prove reologiche sono state svolte a diversi tempi di irraggiamento, nell'ottica di monitorare come evolve la viscosità di zero shear (e quindi il peso molecolare del polimero) all'aumentare delle ore di irraggiamento. In base a questa evoluzione è possibile determinare sia se il polimero sta subendo degradazione sia quale meccanismo di deterioramento colpisce maggiormente il materiale (scissione di catena o reticolazione).

Dalle prove di frequency sweep test si sono ricavati i valori di G' (modulo elastico conservativo), di G'' (modulo dissipativo) e di η^* (viscosità complessa) in funzione della frequenza. Successivamente, i dati reologici sono stati fittati con il modello di Cross per determinare la viscosità di zero shear (η_0). È proprio questo il parametro interessante per determinare le proprietà reologiche del film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 protagonista del presente lavoro di tesi: la viscosità di zero shear è infatti collegata direttamente al valore del peso molecolare del polimero e al numero di entanglements. Di conseguenza, il suo andamento consente di monitorare i fenomeni di scissione di catena o di reticolazione indotti dall'invecchiamento UV e dal processo di riciclo.

Come accennato precedentemente, il processo di riciclo per un LDPE comporta sia un aumento del peso molecolare in quanto il polimero tende a reticolare o a formare ramificazioni a catena lunga sia una diminuzione a causa dei fenomeni di scissione di catena. Anche con il processo di foto-ossidazione è possibile osservare tutti e tre i fenomeni; tuttavia, all'aumentare delle ore di irraggiamento tendono a prevalere i fenomeni di scissione di catena in quanto l'aggressività della foto-ossidazione è prevalente. Di conseguenza, se il polimero presenta un aumento del peso molecolare all'aumentare del tempo di irraggiamento allora la viscosità di zero shear aumenta, indice del fatto che a prevalere è il fenomeno di reticolazione e di sviluppo di ramificazioni; al contrario, se il polimero presenta una diminuzione del peso molecolare la viscosità di zero shear diminuisce, e ciò significa che si ha prevalenza del fenomeno di scissione di catena all'aumentare del tempo di irraggiamento. Monitorando quindi l'andamento della viscosità di zero shear in funzione delle ore di esposizione agli UV è possibile determinare qual è il meccanismo che prevale. Inoltre, ancora più importante, è possibile osservare fino a quanto il polimero riciclato può essere foto-ossidato senza mostrare un crollo netto delle proprietà reologiche e meccaniche.

Una volta eseguito il fitting delle curve di viscosità complessa con il modello di Cross, si sono ricavati i valori della viscosità di zero shear per ciascun campionamento eseguito riportati in *Tabella 31*. Tali dati sono stati rappresentati in un grafico visibile in *Figura 64*.

Tabella 31 - Valori della viscosità di zero shear η_0 in funzione delle ore di irraggiamento per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010

Tempo di irraggiamento [h]	Viscosità di zero shear η_0 [Pa·s]
0	21498
24	24956.7
48	27261
72	22361
96	20227
120	15092

144	11895
168	Non determinabile

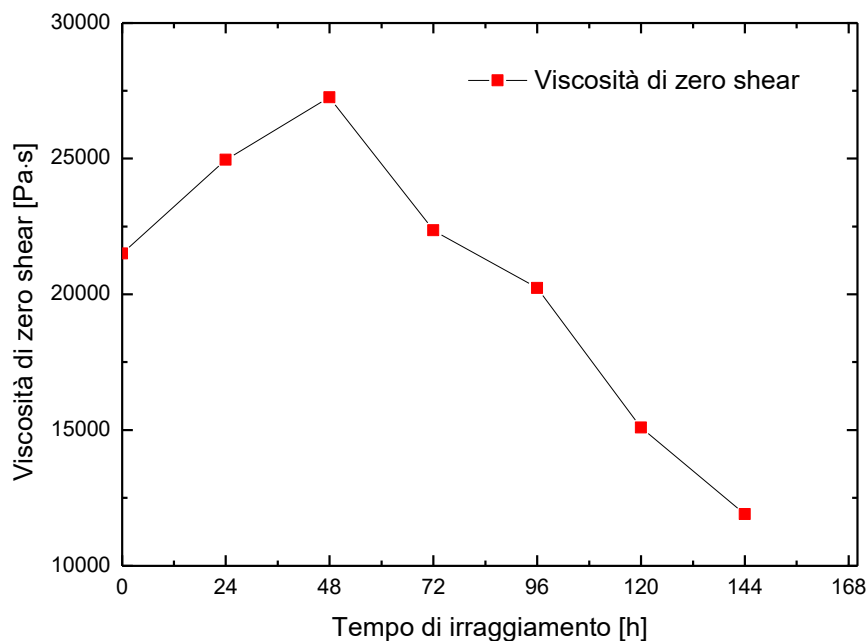


Figura 64 - Grafico riportante l'andamento della viscosità di zero shear η_0 in funzione delle ore di irraggiamento per i campioni di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 irraggiati 0, 24, 48, 72, 96, 120, 144 e 168 h

Come si può osservare, nelle prime ore di irraggiamento (da 0 a 48 h) η_0 aumenta, indicando un aumento del peso molecolare del polimero. In questa fase iniziale la foto-ossidazione genera radicali macromolecolari che possono non solo subire scissione di catena, ma anche ricombinarsi dando origine a ramificazioni secondarie o a strutture a ponte tra catene, che possono causare fenomeni di reticolazione. Ciò risulta coerente con quanto enunciato prima: durante le prime fasi di irraggiamento, gli effetti del fenomeno di scissione di catena indotti dalla foto-ossidazione non sono ancora così rilevanti, nonostante si tratti di un polimero riciclato che ha già subito foto-ossidazione durante la sua vita passata. Questo fatto osservato sembra coerente con alcuni dati riportati in letteratura per quanto concerne la foto-ossidazione di un film di vLDPE [26].

Osservando invece il periodo tra le 48 e le 144 h di irraggiamento (Figura 64) η_0 diminuisce in maniera significativa. Tale risultato indica chiaramente una forte diminuzione del peso molecolare del polimero, che diventa il meccanismo di degradazione prevalente. Ciò risulta coerente con quanto espresso al *paragrafo 2.3.2.* in cui viene sottolineato il fatto che un crollo della percentuale di deformazione a rottura viene accompagnato da una diminuzione del peso molecolare dei campioni. Infatti, ad alti tempi di irraggiamento, a prevalere è il fenomeno di scissione di catena, che determina quindi un crollo delle proprietà reologiche, rendendo il polimero sempre più difficile da processare. Come si può notare dalla tabella, infatti, per il campionamento eseguito dopo 168 h di irraggiamento non è stato possibile determinare un valore di viscosità di zero shear, a causa dell'elevata fluidità del materiale dovuta al suo basso peso molecolare.

È possibile affermare che il trend osservato della viscosità di zero shear all'aumentare delle ore di irraggiamento è proprio quello tipico di un polimero stabilizzato mediante un fenolo stericamente impedito: l'Irganox 1010 è efficace nel rallentare i processi foto-ossidativi nelle fasi iniziali, ma non

è sufficiente a prevenire la degradazione del materiale per tempi di esposizione prolungati. Infatti, come enunciato precedentemente, l'antiossidante Irganox 1010, dopo aver bloccato due radicali, si immola, venendo meno alla sua funzione antiossidante. Una volta che l'Irganox 1010 si è sacrificato, la comparsa di specie radicaliche indotta dalla foto-ossidazione causa in maniera sempre più netta fenomeni di scissione di catena.

È importante anche considerare l'effetto delle ramificazioni sul comportamento reologico del LDPE. Esse, infatti, rappresentano un fattore determinante, in particolare nel processo di estrusione di film in bolla, dove il materiale fuso è sottoposto a flusso elongazionale e deve manifestare fenomeni di strain hardening per garantire la stabilità della bolla.

L'analisi del rapporto CH_3/CH_2 (Tabella 24) evidenzia che, dopo circa 120 h di invecchiamento, il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 mostra un incremento meno marcato rispetto al film di vLDPE. Tale andamento suggerisce che nei campioni di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 la formazione di gruppi terminali $-CH_3$, indotta dai fenomeni foto-ossidativi, all'aumentare delle ore di irraggiamento risulta meno accentuata rispetto ai campioni di vLDPE. Come accennato in precedenza, il rapporto CH_3/CH_2 può essere considerato un indice della presenza di ramificazioni nel LDPE. Di conseguenza, è possibile affermare che per il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 il contenuto di ramificazioni aumenta ma in maniera minore rispetto al film di vLDPE, conferendo quindi una minore processabilità al film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 rispetto al film di vLDPE. Inoltre, il rapporto CH_3/CH_2 può rappresentare anche lo sviluppo di scissioni di catena che introducono gruppi terminali CH_3 e che, a lungo andare, causano la degradazione del polimero. L'andamento della viscosità di zero shear evidenzia un incremento tra 0 e 48 h di esposizione, seguito da una netta diminuzione nelle ore successive. Tale comportamento può essere attribuito ad una fase iniziale dominata da fenomeni di ricombinazione radicalica e formazione temporanea di strutture più complesse, dovute ad una possibile fase di reticolazione e ramificazione iniziale. Successivamente, con l'aumentare del tempo di irraggiamento, prevalgono i meccanismi di scissione ossidativa della catena, come confermato dalla progressiva riduzione della viscosità e dall'aumento del rapporto CH_3/CH_2 , indicativo della formazione di nuove estremità di catena.

Nel complesso, la combinazione tra il comportamento reologico e l'evoluzione del rapporto CH_3/CH_2 suggerisce che nei campioni di rLDPE prevalgano progressivamente fenomeni di degradazione per scissione rispetto a eventuali contributi di reticolazione. Tale evoluzione comporta un peggioramento delle proprietà reologiche e, di conseguenza, una riduzione della stabilità e della processabilità del materiale durante eventuali operazioni di reprocessing mediante estrusione in film in bolla.

3. Conclusioni

Come già precedentemente affermato, l'obiettivo del presente lavoro di tesi consiste nel valutare se un film di LDPE riciclato, opportunamente stabilizzato mediante l'aggiunta dell'antiossidante Irganox 1010 allo 0.5wt%, sia in grado di raggiungere una durabilità paragonabile a quella di un film di LDPE vergine sottoposto alle stesse condizioni di utilizzo, soprattutto in applicazioni agricole caratterizzate da forte esposizione ai raggi UV. In particolare, si vuole porre l'attenzione sul fatto che l'antiossidante Irganox 1010 non è mai stato inserito in un LDPE riciclato, per cui il presente lavoro

di tesi si propone di esaminare se il suo effetto anti-UV funziona anche in un manufatto riciclato. Per rispondere a questo quesito è stato necessario svolgere più prove di caratterizzazione contemporaneamente durante il periodo di invecchiamento stesso. In questo modo è stato possibile raccogliere risultati provenienti da prove di caratterizzazione differenti, in modo da avere una panoramica più ampia sui risultati ottenuti.

Dai risultati ottenuti tramite spettroscopia FTIR si osserva che, sia per il film di vLDPE sia per il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010, l'aumento delle ore di irraggiamento comporta una crescita del picco centrato a 1714 cm^{-1} , attribuibile alla banda carbonilica. Questo incremento indica la progressiva formazione di gruppi ossigenati nei film, dovuta ai fenomeni di foto-ossidazione. Tuttavia, per il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 si osserva un comportamento differente all'aumentare delle ore di irraggiamento: pur presentando un indice carbonilico iniziale (a 0 h di esposizione) superiore rispetto al film di vLDPE non irradiato, la velocità di crescita della banda carbonilica risulta inferiore. Ciò conferma l'efficacia dell'Irganox 1010 nel rallentare il processo foto-ossidativo anche in un film di LDPE riciclato. Inoltre, è stato osservato che il tempo di innesco della foto-ossidazione (OIT) è significativamente più elevato nei campioni di rLDPE additivati. Questo risultato indica non solo che l'Irganox 1010 mantiene la propria efficacia anche nel polietilene riciclato, ma anche che durante il processo di ri-estrusione si verifica la termolisi degli idroperossidi, con conseguente riduzione della loro concentrazione nel film di rLDPE ancora non irradiato. La diminuzione degli idroperossidi comporta un minor numero di siti di innesco per la foto-ossidazione; infatti, il film di rLDPE a 0 h di irraggiamento presenta una quantità di gruppi -OH (appartenenti agli idroperossidi) inferiore rispetto al film di vLDPE dopo 128 h di esposizione.

Dai risultati DSC è invece emerso che la percentuale di cristallinità all'aumentare delle ore di irraggiamento mostra un andamento simile sia per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 sia per quelli di vLDPE. Tale andamento si è mostrato tutto sommato crescente ma in maniera non monotona a causa della competizione tra i fenomeni di scissione di catena, sviluppo di ramificazioni e reticolazione. Questi fenomeni hanno infatti effetti opposti sulla cristallizzazione: il fenomeno di scissione di catena la aumenta, a causa della chemi-cristallizzazione mentre lo sviluppo di ramificazioni e di reticolazioni la diminuisce in quanto si va a ridurre la mobilità delle catene che quindi non possono riorganizzarsi in una struttura ordinata. Tuttavia, per i campioni di film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 si hanno percentuali di cristallinità inferiori rispetto ai campioni di vLDPE, per ore di irraggiamento simili. Ciò viene giustificato dal fatto che nei campioni di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 si ha un tasso di foto-ossidazione maggiore, soprattutto per le prime ore di irraggiamento, indicando che i frammenti di catena corti ossigenati, causati dalla foto-ossidazione, se da una parte aiutano le lunghe catene a cristallizzare, dall'altra sottraggono materiale per una potenziale cristallizzazione poiché sono troppo difettosi per poter cristallizzare.

Dal punto di vista delle proprietà meccaniche è stato osservato che il film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010 da una parte aumenta la sua rigidità mentre dall'altra diventa molto più fragile, mostrando un crollo della deformazione a rottura all'aumentare delle ore di irraggiamento e un andamento non monotono crescente del modulo elastico. Ciò è in accordo con i risultati ottenuti sia dagli spettri FTIR sia dalle analisi DSC: la foto-ossidazione causa scissione di catena che dà origine a una riduzione del peso molecolare del polimero e alla chemi-cristallizzazione. Questi fenomeni causano un aumento

della rigidità del film ma anche una fragilizzazione del materiale a causa dei gruppi ossigenati introdotti e del crollo del peso molecolare.

Infine, dal punto di vista reologico, è stato ottenuto che nelle prime fasi di irraggiamento prevale il fenomeno di reticolazione nel film di rLDPE + 0.5wt% Irganox 1010. È stato possibile affermare ciò in quanto l'andamento della viscosità di zero shear nelle prime 48 h di irraggiamento si è mostrato crescente, indicando che il peso molecolare del polimero è in aumento. Dopo 48 h però la viscosità di zero shear diminuisce, indicando un crollo del peso molecolare del polimero, suggerendo che dopo 168 h di esposizione il polimero non è più processabile a causa del fatto che non è stato possibile ricavare un valore di viscosità di zero shear idoneo ad un processo di ri-estrazione. Ciò risulta coerente con l'andamento della percentuale di deformazione a rottura all'aumentare delle ore di irraggiamento: anch'essa, dopo alcune ore di esposizione, mostra un crollo netto, indicando che si ha perdita di peso molecolare nel materiale.

Dopo aver analizzato tutti questi risultati, è possibile affermare che la fabbricazione di un film di LDPE riciclato contenente Irganox 1010 allo 0.5wt% destinato ad applicazioni outdoor è possibile. Inoltre, grazie all'analisi dei risultati delle prove di caratterizzazione svolte durante il processo di irraggiamento, si può affermare che la funzione primaria del manufatto riciclato viene svolta correttamente, in quanto le proprietà del film di LDPE riciclato si mostrano idonee e confrontabili con quelle del film di LDPE vergine, indicando quindi l'efficacia dell'antiossidante Irganox 1010 anche in un film di rLDPE riciclato.

Bibliografia

- [1] P. Europe, «Plastics the Fast Fact,» 2025. [Online]. Available: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2025/>.
- [2] R. C. S. Timmy Thiounn, «Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste,» *Journal of Polymer Science*, vol. 58, n. 10, pp. 1347-1364, 2020.
- [3] B. B. Xiaoli Jiang, «A systematic review of plastic recycling: technology, environmental impact and economic evaluation,» *Sage journals*, vol. 43, n. 8, p. 1159–1178, 2025.
- [4] P. europe, «Plastics Europe,» [Online]. Available: <https://plasticseurope.org/>.
- [5] S. M. M. K. a. A. C. Balasubramanian Suresh, «Mechanical and surface properties of low-density polyethylene film modified by photo-oxidation,» *Polymer Journal*, vol. 43, pp. 398-406, 2011.
- [6] Y. M. a. X. Z. Tingting Shen, «Urea–Formaldehyde Strengthened by Polyvinyl Alcohol: Impact on Mulch Film Properties and Cucumber Cultivation,» *Polymers*, vol. 17, n. 9, p. 1277, 2025.
- [7] Z. X. G. L. Z. L. C. G. L. A. R. E. M. S. Aimane Najmeddine, «Physics and chemistry-based constitutive modeling of photo-oxidative aging in semi-crystalline polymers,» *International Journal of Solids and Structures*, 2022.
- [8] A. S. M. d. C. J. R. R.-O. M. A. A. A. P.-F. Martín Esteban González-López, «Accelerated weathering of poly(lactic acid) and its biocomposites: A review,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 179, p. 109290, 2020.
- [9] S. K. Nadejzda Haider, «Loss and transformation products of the aromatic antioxidants in MDPE film under long-term exposure to biotic and abiotic conditions,» *Journal of Applied Polymer Science*, pp. 974-988, 2002.
- [10] A. B. L. Traian Zaharescu, «Stability Improvement of Irradiated Polymer Composites by Inorganic Compounds—A Pertinent Solution with Respect to Phenolic Antioxidants,» *Journal of Composites Science*, vol. 9, n. 1, 2025.
- [11] s. C. M. k. M scoponi, «Photo-stabilisation mechanism under natural weathering and accelerated photo-oxidative conditions of LDPE films for agricultural applications,» *Polymer*, vol. 41, n. 22, pp. 7969-7980, 2000.
- [12] T. F. Scientific, «Thermo Fisher Scientific,» [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/567-7600>.
- [13] Q-Lab, «QUV – Accelerated Weathering Tester,» [Online]. Available: <https://www.q-lab.com/it-ch/products/quv-weathering-tester/quv>.

- [14] T. L. C. Z. W. Y. X. Z. R. C. J. C. E. M. P. T. C. S. Y. T. J. H. D. M. Y. L. M. D. Z. C. Shuqing Zhang, «Analysis of Accelerated Weathering Effect on Polyethylene With Varied Parameters Using a Combination of Analytical Techniques,» *ChemistrySelect*, vol. 9, n. 41, p. e202404334, 2024.
- [15] J. K. I. F. Sharbel Luzuriaga, «Degradation of pre-aged polymers exposed to simulated recycling: Properties and thermal stability,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, n. 6, pp. 1226-1232, 2006.
- [16] P. S. C. R. S. C. V. C. P.K. Roy, «Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised polyethylene,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, n. 6, pp. 1151-1160, 2007.
- [17] A. A. M. S. S. C. W. Yagoubi, «Identification of carbonyl species of weathered LDPE films by curve fitting and derivative analysis of IR spectra,» *Polymer Testing*, vol. 44, pp. 37-48, 2015.
- [18] F. Gugumus, «Formation of ester functional groups in oxidizing polymers,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 65, n. 1, pp. 5-13, 1999.
- [19] A. D. G. P. B. B. J. C. s. T. J.-L. G. Emma Mazeau, «Influence of chemical structural defects on the photostability of low-density polyethylene,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 228, p. 110921, 2024.
- [20] F. Gugumus, «Thermolysis of polyethylene hydroperoxides in the melt: 1. Experimental kinetics of hydroperoxide decomposition,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 69, n. 1, pp. 23-34, 2000.
- [21] P. J. H. H. L. A. J.V Gulmine, «Polyethylene characterization by FTIR,» *Polymer Testing*, vol. 21, n. 5, pp. 557-563, 2002.
- [22] A. S. C. W. K. J. F. Alexander Felgel-Farnholz, «Comparative study on the degradation of HDPE, LLDPE and LDPE during multiple extrusions,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 216, p. 110486, 2023.
- [23] M. H. M. P. L. K. C. S. J. T. Cee Kee Lim, «Enhancing sustainability in extrusion blow molding: effect of recycled and re-recycled low-density polyethylene on the physical, flow behaviour, mechanical, structural and thermal properties,» *Materials Research Express*, vol. 12, n. 9, p. ADF708, 2025.
- [24] J. W. P. C. K. I.H. Craig, «Crystallization and chemi-crystallization of recycled photo-degraded polypropylene,» *Polymer*, vol. 46, n. 2, pp. 505-512, 2005.
- [25] J. G. F.P La Mantia, «Improvement of the mechanical properties of photo-oxidized films after recycling,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 75, n. 1, pp. 1-7, 2002.

- [26] K. Djakhdane, A. Dehbi, M. Aouinet, P. Picuno, K. Rakrak e M. H. Meliani, «Experimental creep test sensibility of mechanical properties of LDPE films used as greenhouse roof,» *INTEGRITET I VEK KONSTRUKCIJA*, vol. 24, n. 1, pp. 93-97, 2024.
- [27] V. H. Rolón-Garrido e M. H. Wagner, «Photo-oxidation of LDPE: Effects on Elongational Viscosity,» in *AIP Conference Proceedings*, 2013.

RINGRAZIAMENTI

Questi cinque anni e mezzo trascorsi a Torino non sarebbero andati allo stesso modo senza la presenza dei miei amici e della mia famiglia. Ci sono veramente troppe persone che vorrei ringraziare perché ho ricevuto veramente tanto affetto e supporto da parte di un grandissimo numero di gente.

In particolare, vorrei ringraziare la mia famiglia. Mi ricordo da piccola un giorno in cui, a seguito di un litigio con i miei fratelli, sono corsa da mia cugina Matilde dicendole “vorrei essere figlia unica!”. Adesso, invece, non potrei essere più felice di avere a fianco a me due fratelli come quelli che ho, Pietro ed Eva. Senza di loro sarei davvero in difficoltà, costituiscono davvero un enorme supporto per me e sono felicissima del rapporto che abbiamo.

Un grazie immenso va anche a mia madre Carlotta, una delle persone che stimo di più in assoluto. Nonostante l’immensa diversità che ci separa, mia madre costituisce la colonna portante della mia vita, senza di lei sarei veramente persa. È la donna più forte e autonoma che conosca, e sono profondamente grata di avere accanto una figura così, a cui poter guardare e aspirare ogni giorno.

Grazie anche a mio papà Paolo, una delle persone più intelligenti e in gamba che conosco. Mi ha sempre lasciata di stucco con le sue perle di cultura, e mi sono sempre chiesta come facesse a ricordarsi tutto nel minimo dettaglio, ho sempre desiderato prendere da lui questa bellissima capacità.

Un grazie infinito va anche a mia nonna Lidia, che nonostante sia cresciuta in una realtà completamente diversa dalla mia mi è sempre stata a fianco supportandomi. Il rapporto che ho sviluppato con lei è davvero speciale, è come se fosse una seconda mamma per me.

Grazie a tutte le mie amiche e i miei amici di Albisola e Savona, che fin dall’asilo o dalle superiori sono sempre stati al mio fianco, nonostante la distanza e i miei ottocento impegni. Vi voglio tanto bene.

Grazie a tutti i miei amici conosciuti a Torino, sia all’università che non, che nonostante sono arrivati nella mia vita più tardi rappresentano per me un tesoro enorme. Ormai lo sanno tutti che sono innamorata di Torino, ma quello che pochi sanno è che in realtà sono innamorata della vita che mi sono costruita qui, una vita che senza gli amici che ho incontrato lungo il cammino non sarebbe nemmeno lontanamente la stessa: fatta di risate, momenti condivisi e di tutte quelle piccole cose che hanno trasformato questa città in casa.

Grazie, infine, a tutti i miei parenti, soprattutto ai miei zii e ai miei cugini di Roma, che fin da piccola mi hanno arricchito le vacanze estive e natalizie facendomi visita. Sono davvero importanti per me, i ricordi di infanzia più belli me li hanno regalati loro. Vorrei anche citare Anna e Cristina, le mie babysitter di infanzia. Anche se sulla carta non sono mie parenti, è come se lo fossero: sono due persone molto importanti per me e parte della mia educazione la devo a loro.

Per ultime, ma non per importanza, vorrei ringraziare davvero tanto le mie coinquiline, Giulia ed Elisa. Ormai sono ben cinque anni e mezzo che viviamo insieme, non mi sembra vero. Sono stati i cinque anni e mezzo più belli della mia vita, e questo lo devo in grandissima parte a loro. Sono state due ottime compagne di vita, due persone splendide con cui mi sono trovata bene fin dal primo giorno, auguro davvero a tutti di trovare due persone così. Sono state senza dubbio il tesoro più grande che

ho trovato qui a Torino. Ormai per me sono come delle sorelle, ho sviluppato un legame fortissimo con loro, un legame che sono convinta che durerà per tutta la vita.