

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

## **Valorizzazione di PE da riciclo contenente Al (EcoAllene<sup>®</sup>): stabilità termica e comportamento a combustione**



**Relatore**

Prof. Alberto Frache

**Candidato**

Fulvia Cravero

Marzo 2020



# Indice

Parte bibliografica	1
1. Introduzione	2
1.1. Riciclo dei polimeri	3
1.1.1. Lo sviluppo delle materie plastiche	3
1.1.2. I volumi di produzione	4
1.1.3. Gestione del post-consumo	6
1.1.4. Gestione del post-consumo in Europa	10
1.1.5. Gestione del post-consumo in Italia	13
1.1.6. Economia circolare	17
1.2. I Poliaccoppiati	20
1.2.1. Tetra Pak®	20
1.2.2. Il problema dello smaltimento	23
1.2.2.1. Come riciclare i poliaccoppiati	25
1.2.3. EcoAllene® AA00 BASE	28
1.3. Ritardo alla fiamma	35
1.3.1. Generalità sul meccanismo di combustione	35
1.3.2. Ritardanti di fiamma	39
1.3.3. Approcci utilizzati per il PE (letteratura)	42
1.3.3.1. Additivo intumescente	44
1.3.3.2. Idrossido inorganico	45
1.3.4. Formulazioni selezionate	49
1.3.4.1. Additivo intumescente	49
1.3.4.2. Idrossido inorganico	50
Bibliografia CAPITOLO 1	51
Parte Sperimentale	57
2. Materiali e metodi	58
2.1. Materiali	58
2.2. Strumentazioni e metodi	60
Bibliografia CAPITOLO 2	71
3. Discussione risultati	72
3.1. Caratterizzazione PEAL	72
3.1.1. Spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (IR-ATR)	72
3.1.2. Termogravimetria a scansione (TGA)	75
3.1.3. Calorimetria a scansione differenziale (DSC)	77
3.1.4. Analisi morfologiche (SEM; EDX)	79
3.1.5. UL-94	82
3.1.6. Cono calorimetro	82

3.1.7. Proprietà meccaniche	86
3.2. Caratterizzazione formulazioni intumescenti	89
3.2.1. PEALAPP30	89
3.2.1.1. Termogravimetria a scansione (TGA)	89
3.2.1.2. UL-94	92
3.2.2. PEALIFR3031	94
3.2.2.1. Termogravimetria a scansione (TGA)	94
3.2.2.2. UL-94	97
3.2.3. PEALIFR4031	99
3.2.3.1. Termogravimetria a scansione (TGA)	99
3.2.3.2. UL-94	101
3.2.3.3. Cono calorimetro	104
3.2.3.4. Spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (IR-ATR)	107
3.2.3.5. Calorimetria a scansione differenziale (DSC)	114
3.2.3.6. Analisi morfologiche (SEM; EDX)	116
3.2.3.7. Proprietà meccaniche	121
3.3. Caratterizzazione formulazioni a base di idrossido di magnesio	124
3.3.1. PEAL50MH	124
3.3.1.1. Termogravimetria a scansione (TGA)	124
3.3.1.2. UL-94	126
3.3.2. PEAL60MH	126
3.3.2.1. Termogravimetria a scansione (TGA)	127
3.3.2.2. UL-94	129
3.3.2.3. Cono calorimetro	129
3.3.2.4. Spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (IR-ATR)	133
3.3.2.5. Calorimetria a scansione differenziale (DSC)	137
3.3.2.6. Analisi morfologiche (SEM; EDX)	139
3.3.2.7. Proprietà meccaniche	141
3.4. Confronto intumescente – idrossido inorganico	143
3.4.1. Termogravimetria a scansione (TGA)	143
3.4.2. UL-94	144
3.4.3. Cono calorimetro	144
3.4.4. Proprietà meccaniche	146
3.4.5. Morfologia (SEM)	147
Bibliografia CAPITOLO 3	148
4. Conclusioni	150
Ringraziamenti	153



# **Parte Bibliografica**

# 1. Introduzione

L'attività di tesi ha avuto come oggetto il materiale composto in prevalenza da polietilene ed alluminio, derivante da riciclo di poliaccoppiati a base cellulosica. Il lavoro svolto presso i laboratori della sede di Alessandria del Politecnico di Torino, ha visto la stretta collaborazione con l'Ecoplasteam S.p.a., il cui impianto produttivo è a Spinetta Marengo (AL). L'azienda è specializzata nella rivalorizzazione del sottoprodotto di cartiera ottenuto dall'estrazione della cellulosa dai poliaccoppiati ed ha fornito il materiale PEAL (nome commerciale EcoAllene® AA00 BASE) oltre ad importanti informazioni relativamente al processo produttivo.

L'obiettivo finale riguarda il possibile impiego futuro del PEAL in applicazioni per cui è richiesta la caratteristica di ritardo alla fiamma, come ad esempio nella componentistica elettrica. Il progetto ha pertanto previsto il confronto delle proprietà fisico-chimiche del materiale tal quale con miscele opportunamente additivate, prestando particolare attenzione al comportamento a combustione e alla stabilità termica. Sebbene il costituente principale del PEAL sia il polietilene, pochi sono gli studi che lo riguardano e, in particolare, non sono pervenuti documenti relativi al ritardo alla fiamma. Per questo motivo il materiale tal quale è stato prima di tutto oggetto di uno studio dettagliato da un punto di vista chimico (ATR), fisico (DSC, TGA, prova a trazione), morfologico (SEM, EDX) e di comportamento al fuoco (UL-94, cono calorimetro). È stato inoltre confrontato con un LDPE vergine preso come riferimento. Attingendo alla letteratura relativa al polietilene vergine, quindi, sono stati selezionati gli approcci in termini di ritardo alla fiamma, nello specifico con additivi intumescenti ed idrossidi inorganici. All'interno di queste due classi sono state scelte alcune miscele tenendo in considerazione che la presenza di flakes di alluminio (nell'ordine del 12-15% in peso) e la provenienza da riciclo del materiale oltre che la diversa morfologia delle catene polimeriche avrebbero potuto modificare il comportamento al fuoco rispetto a quanto atteso. Per entrambi gli approcci, i materiali additivati sono stati confrontati tra loro e con il PEAL tal quale al test UL-94. Infine, le miscele più performanti sono state caratterizzate (cono calorimetro, ATR, DSC, TGA, SEM, EDX, prova a trazione) ed i risultati ottenuti paragonati per poter apprezzare il diverso effetto introdotto delle due tipologie di additivi sul PEAL di partenza.

Il presente elaborato è strutturato in tre parti. La prima è focalizzata su aspetti più teorici. Infatti, sono stati analizzati il problema dell'accumulo dei rifiuti da materie plastiche e quali contromisure sono state messe in atto a livello europeo ed italiano per gestire questa problematica nell'ottica di raggiungere un modello di economia circolare. Segue un approfondimento focalizzato sulla struttura dei poliaccoppiati a base cellulosica, vantaggi e problematiche ad essa correlate rispetto al riciclo; sono quindi state analizzate le diverse tipologie di riciclo disponibili, prestando particolare attenzione al processo dell'Ecoplasteam S.p.a per l'ottenimento dell'EcoAllene® AA00 BASE. La parte teorica si conclude con quanto riguarda il ritardo alla fiamma, i meccanismi di combustione e i principali ritardanti presenti in commercio. In ultimo è riportato lo stato dell'arte relativo al polietilene ritardato alla fiamma e la descrizione degli approcci selezionati per il PEAL.

Nella seconda parte dell'elaborato sono indicati i materiali e le strumentazioni utilizzate. Infine nella terza ed ultima parte sono riportati e discussi i risultati delle prove eseguite, organizzati come segue. Prima la caratterizzazione del PEAL tal quale, quindi il confronto tra i materiali a comportamento intumescente, poi tra quelli additivati con idrossido ed infine il paragone tra le due classi.

## 1.1. Riciclo dei polimeri

Nell'ultimo decennio è fortemente aumentata la consapevolezza dell'opinione pubblica riguardo la necessità di salvaguardare l'ambiente dai rifiuti derivanti dall'attività umana, di cui, tra i principali costituenti ci sono i materiali plastici. Gli oggetti in materiale polimerico sono ormai insostituibili nello stile di vita raggiunto dall'uomo, tuttavia la loro introduzione, diffusione e largo consumo sono relativamente recenti, così come le contromisure adottate per arginare il loro effetto sugli ecosistemi.

### 1.1.1. Lo sviluppo delle materie plastiche

Sintetizzando brevemente l'ascesa di questi materiali, si fa risalire l'inizio della crescita della loro importanza a livello globale alla prima metà del diciannovesimo secolo, quando Goodyear e Parkes hanno sviluppato il processo di vulcanizzazione della gomma naturale. Questo materiale, noto con il nome di caoutchouc, è stato importato in Europa a partire dal 1500, tuttavia solo dopo la vulcanizzazione ha assunto caratteristiche di stabilità dimensionale, soprattutto in temperatura, che l'hanno resa interessante per la richiesta di innovazioni tecnologiche della società dell'epoca [1].

I materiali polimerici che si andavano a sviluppare, in particolare, sono andati incontro alla richiesta delle aziende di trovare soluzioni a minor costo rispetto a quelle naturali reperibili all'epoca. Un primo esempio di questa tendenza è stato lo sviluppo del Nitrato di cellulosa (o Parkesite) in sostituzione all'avorio per le palle da biliardo [1-2], sebbene presentasse importanti limitazioni, tra cui la tendenza ad esplodere.

Il primo vero polimero di sintesi, la Bachelite, è stato anch'esso sviluppato in risposta alla gommalacca, materiale naturale di origine animale molto raro e, conseguentemente, costoso. La reazione tra la formaldeide ed il fenolo per ottenere questo polimero termoindurente ha dominato il mercato dal primo decennio del ventesimo secolo fino agli anni '60 - '70, quando altri materiali sintetici non contenenti formaldeide presentavano finalmente caratteristiche paragonabili. Essa infatti ha dato evidenze di cancerogenicità. La Bachelite ha, comunque, rappresentato una pietra miliare per l'ottenimento di un grande assortimento di oggetti a basso costo e resistenti, grazie anche alla grande libertà di design, limitata solamente dalla geometria degli stampi [1].

A partire dagli anni '30 del ventesimo secolo, inoltre, l'innovazione tecnologica ha permesso di ottenere una gamma completamente nuova di polimeri, provenienti dal processo di raffinazione del petrolio. A partire da questo decennio sono introdotti materiali come il polietilene (PE), la poliammide (PA) ed il polimetilmetacrilato (PMMA) (oltre al polistirene – PS –, di origine vegetale), i quali sono stati ampiamente sfruttati sia per beni di largo consumo e a basso costo sia per migliorare le prestazioni di oggetti a maggior valore aggiunto. Ad esempio, un contributo notevole hanno rivestito l'introduzione del PA nell'industria dei paracadute e del PMMA negli schermi protettivi [2].

A metà del ventesimo secolo, poi, sono stati sviluppati il polipropilene (PP) isotattico, il polivinilcloruro (PVC) oltre al polietilentereftalato (PET).

Dagli anni '60, inoltre, sono stati introdotti sul mercato materiali come il policarbonato (PC), le polimmidi (PI) e i polimeri aramidici; questi ultimi molto sfruttati in forma di fibre e conosciuti, ad esempio, con il nome commerciale di Kevlar® [3].

Infine, un trend relativamente nuovo ed in crescita è quello delle bioplastiche, ossia di polimeri provenienti da fonti rinnovabili oppure che sono biodegradabili e compostabili. Questi materiali sono stati introdotti a partire dagli ultimi decenni del ventesimo secolo e sono tuttora in via di sviluppo soprattutto per quanto riguarda il miglioramento delle proprietà meccaniche. A questa

nuova famiglia di polimeri appartengono, ad esempio, quelli ottenuti da amido, da acido polilattico oppure i poli-idrossi-alcanoati [2].

### 1.1.2. I volumi di produzione

Le materie plastiche sopra citate, sebbene siano le classi di polimeri maggiormente richiesti nell'Unione Europea considerando anche la Norvegia e la Svizzera (EU28+NO/CH) in termini di quantità, sono solo una parte dei polimeri sul mercato (Figura 1.1). Le proprietà che contraddistinguono i materiali plastici sono strettamente dipendenti dal polimero in esame, ma tendenzialmente sono tutti accomunati da una densità pari a circa  $1 \text{ g/cm}^3$ , durabilità, resistenza agli agenti atmosferici, costi di produzione inferiori rispetto a materiali alternativi, libertà di design, rapporto costo/proprietà tendenzialmente basso, capacità isolante termica ed elettrica, bassi costi di manutenzione e durabilità. Tutte queste proprietà ed altre ancora rendono i polimeri particolarmente adatti a moltissimi ambiti d'uso (Figura 1.1).

In Figura 1.1 è riportata la richiesta delle industrie lavoratrici delle materie plastiche nella zona EU28+NO/CH nell'anno 2018, suddivisa per tipo di polimero e destinazione d'uso. I dati presentati sono stati elaborati dalla PlasticsEurope, associazione dei produttori e convertitori di materie plastiche a livello europeo, che annualmente emette un documento nominato "Plastics – The Facts 20xx" relativamente alla situazione di richiesta, produzione, consumo e smaltimento dei polimeri nell'area EU28+NO/CH. I valori presentati, tuttavia, non si riferiscono alla totalità dei polimeri, ma escludono quanto riguarda le fibre di PET, PA e poliacriliche [4].

In particolare, i 51,2 milioni di tonnellate richiesti dal mercato europeo nel 2018 sono suddivisi tra packaging, edilizia, automotive, elettronica, agricoltura, tempo libero/oggettistica per la casa e altri utilizzi. Di queste, le prime due classi citate richiedono oltre il 60 % del totale, con una netta prevalenza degli imballaggi (39,9 %). Dal grafico (Figura 1.1), inoltre, è possibile apprezzare che i polimeri maggiormente richiesti sono le poliolefine (PE e PP), il PVC ed il PET [4].

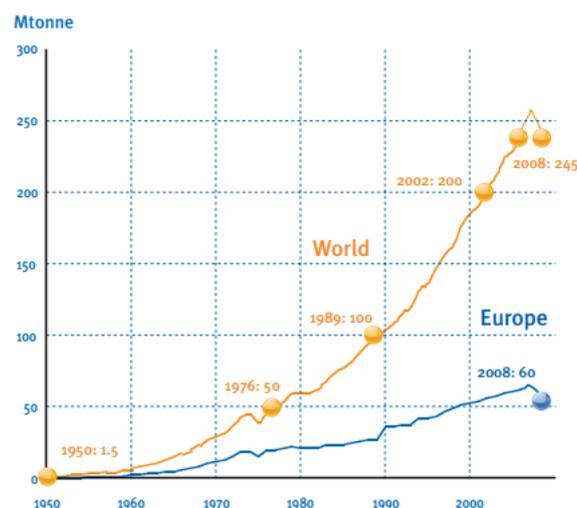


**Figura 1.1** – Richiesta di materie plastiche da parte delle aziende convertitrici nell'anno 2018. Le tipologie di polimero sono suddivise per famiglie e destinazione d'uso [4].

Il contributo delle materie plastiche alla società odierna, tuttavia, va molto oltre i 51,2 milioni di tonnellate analizzati nell'immagine precedente (Figura 1.1). Secondo il resoconto annuale "Plastics – The Facts 2019", infatti, la produzione mondiale di plastica nel 2018 è ammontata a 359 milioni di tonnellate, in cui i maggiori protagonisti risultano essere la Cina con il 30 %, la NAFTA (North American Free Trade Agreement) con il 18 % e l'Europa (EU28+NO/CH) con il 17 % [4].

Confrontando questi dati con quelli relativi all'anno precedente [5] emerge che, sebbene nell'area EU28+NO/CH la richiesta in termini di aziende convertitrici sia rimasta costante e che la produzione europea sia diminuita da 64,4 milioni di tonnellate a 61,8 milioni di tonnellate, la produzione di materie plastiche a livello mondiale è cresciuta di oltre 10 milioni di tonnellate (nel 2017, infatti, ammontava a 348 milioni di tonnellate).

La produzione, in particolare, è stata monitorata a partire dalla metà del ventesimo secolo. Quanto emerge è la costante tendenza all'aumento dei volumi di produzione sin dal 1950 (Figura 1.2), anno in cui sono stati registrati 1,5 milioni di tonnellate prodotte a livello mondiale [6]. Il tasso medio di aumento di produzione da allora è stato pari al 9 % annuo, che ha portato al raggiungimento di 100 milioni di tonnellate prodotte nel 1989 e al superamento dei 300 milioni di tonnellate tra il 2013 e il 2014 [7]. L'unico rallentamento registrato in questi settant'anni è corrisposto alla crisi economica a livello globale del 2008 [6].



**Figura 1.2** – Andamento della produzione di materie plastiche a livello globale (giallo) ed europeo (azzurro) tra il 1950 ed il 2008. Sono escluse le fibre in PET, PA ed aramidiche [6].

In particolare, l'impiego di materie plastiche ha interessato soprattutto il settore del packaging, il quale, in Europa, ha richiesto in media il 38 % annuo dei polimeri lavorati nell'ultimo decennio [4, 6-9].

I polimeri sono particolarmente idonei a questa destinazione d'uso perché possono essere usati sia in forma di pellicola sia massivi (ad esempio il polistirene espanso per ridurre gli urti) e possono quindi essere usati come imballaggi primari (contenitori di prodotti), secondari (confezione che contiene più imballaggi primari) e terziari (confezione che contiene una grande quantità di prodotti da imballaggio primario oppure secondario e richiede movimentazione con macchinari). Inoltre, uniscono una bassa densità ad una buona resistenza a rottura e alla penetrazione di punte, ad un'ottima flessibilità, mantenuta anche alle basse temperature; essi sono anche resistenti agli agenti atmosferici (ad esempio non arrugginiscono né ammuffiscono ed alcuni proteggono dalla luce UV) ed hanno buona inerzia chimica, possono essere saldati,

stampati con inchiostri, ricoperti da uno strato metallico, assicurando contemporaneamente la protezione e l'aspetto estetico desiderato [10].

Nel caso degli imballaggi per il cibo, inoltre, i polimeri permettono di avere un'atmosfera controllata, impedendo il passaggio di ossigeno, vapore acqueo e odori dall'ambiente esterno senza, allo stesso tempo, rappresentare un rischio in termini di alterazione delle proprietà organolettiche della pietanza o per la formazione di schegge in caso di rottura dell'imballaggio. In ambito alimentare, quindi, l'introduzione degli imballaggi polimerici ha permesso di prolungare notevolmente la conservazione dei cibi senza dover ricorrere a tecniche più tradizionali come l'affumicatura o la salamoia, oppure a materiali quali il vetro o i metalli i quali non presentano contemporaneamente tutte le proprietà concesse dai polimeri ed allo stesso tempo richiederebbero più energia per essere movimentati, avendo una densità maggiore. [10]

### *1.1.3. Gestione del post-consumo*

Oltre a tutti i vantaggi sinora descritti, tuttavia una delle criticità principali riguardante i materiali polimerici è rappresentata dalla gestione del loro fine vita. Questo problema è legato a diverse cause che si sommano tra di loro.

In primo luogo, grazie alle loro caratteristiche, alla versatilità e al basso costo questi materiali hanno assunto negli anni un ruolo prevalente rispetto ai metalli, alle ceramiche ed ai materiali naturali in applicazioni quali il packaging e la moda definita "fast fashion". Ciò perché permettono di avere risultati che non sono invece ottenibili con materiali tradizionali. Questi ambiti di utilizzo, tuttavia, sono contraddistinti da un tempo di vita molto breve (che spazia da alcuni giorni o settimane nel caso degli imballaggi, ad alcuni mesi nel caso dei vestiti) al termine del quale sono posti in discarica o dispersi nell'ambiente. Le loro caratteristiche intrinseche, tuttavia, fanno sì che siano resistenti agli agenti atmosferici e, pertanto, non si dissolvano, ma tutt'al più vadano a ridursi in pezzi di dimensioni inferiori ai 5 mm, che prendono il nome di microplastiche [11]. Queste ultime vanno a disperdersi nell'ambiente, entrando a far parte degli ecosistemi e della catena alimentare, senza tuttavia che ci siano ancora pareri univoci sulla loro inerzia o dannosità per gli esseri viventi.

Il problema dell'accumulo di materiali polimerici nell'ambiente è sorto a causa della cattiva gestione del fine vita di queste risorse. Infatti, sin dai loro albori, lo smaltimento è stato demandato principalmente alle discariche o all'abbandono incontrollato (si pensi che i rifiuti raccolti sulle spiagge dell'Unione Europea sono costituiti per l'80-85 % di plastica e, di questi, l'86 % è sostituito da oggetti monouso [12]). Solamente verso la fine del secolo scorso, quando lo spazio a disposizione per le discariche non era più sufficiente a coprire la richiesta, si è iniziato a prevedere altri tipi di smaltimento. Le tecnologie demandate alla rivalorizzazione delle materie plastiche, quindi, sono relativamente giovani ed affette da limitazioni che ancora ostacolano la piena efficienza del sistema di riciclo.

Le alternative principali alla deposizione in discarica sono il riciclo meccanico, il recupero energetico, il feedstock ed il riuso. Prima di approfondire quali siano le possibilità alternative alla dispersione nell'ambiente (e conseguente accumulo) nella gestione del fine vita delle materie plastiche, è importante capire quali siano i limiti principali.

In primo luogo, le materie plastiche hanno una diversa vita utile a seconda dell'ambito in cui sono utilizzate. L'intelaiatura delle finestre in PVC, ad esempio, ha un tempo di vita nell'ordine dei 20 – 30 anni; al contrario, un PE per imballaggio ha una vita utile che varia tra qualche giorno e una settimana. Ciò comporta che, dal momento della produzione, sarà necessario prevedere lo smaltimento del materiale in dipendenza dell'oggetto che lo costituisce più che per il tipo di polimero. Sotto questo punto di vista, quindi, sarà più urgente affrontare il fine

vita dei materiali da imballaggio piuttosto che quelli per edilizia oppure per l'automotive (tempo di vita di circa una decina d'anni).

Allo stesso tempo, è necessario anche prestare attenzione al tipo di polimero con cui si sta avendo a che fare. Questo dettaglio è importante su più livelli. Le diverse tipologie di materia plastica dovranno essere sottoposte a differenti processi di riciclo a causa delle loro caratteristiche intrinseche. I polimeri, infatti, possono essere termoplastici oppure termoindurenti, inoltre variano le temperature di fusione e transizione vetrosa (ove presenti), le proprietà meccaniche, la risposta del materiale alle sollecitazioni esterne. Ciò comporta che sia necessario operare una selezione del polimero in ingresso all'impianto di riciclo. Questa operazione, tuttavia, è solitamente eseguita con un sistema a raggi infrarossi, il quale esamina puntualmente gli oggetti, ma, trattandosi di un'analisi superficiale, risulta inefficace a distinguere i materiali al di sotto del primo strato. Ciò diminuisce l'efficienza del processo. Una soluzione alternativa è quella di utilizzare vasche di flottazione per separare i materiali in base alla densità, tuttavia i polimeri hanno generalmente densità simili ed anche nel caso in cui ci sia un'effettiva differenza (come, ad esempio per PE e PET), è spesso necessario prevedere l'uso di tensioattivi al fine di velocizzare il processo.

Inoltre, nel caso del riciclo, il processo di rivalorizzazione è fortemente legato alla forma degli oggetti, oltre che alla tipologia di polimero. Una tubatura in PVC ed un'intelaiatura da finestra in PVC, ad esempio, dovranno essere lavorate separatamente a causa della diversa geometria e dei diversi contaminanti presenti. Questo implica che sia necessario prevedere diverse tipologie di impianto per diversi oggetti fatti con lo stesso materiale. Una conseguenza di ciò è che gli impianti andranno a lavorare in base al tempo di vita dell'oggetto di interesse, quelli destinati alla rivalorizzazione delle bottiglie in PET avranno un volume di materiale in ingresso molto maggiore e molto più costante nel tempo rispetto agli impianti di riciclo dei tubi in PVC da edilizia, per esempio.

In più, sebbene di alcuni prodotti si abbia una sufficiente quantità per fornire un input continuo all'impianto, limitazioni di livello tecnologico rendono molto difficile riciclare certi oggetti. Questo è il caso, ad esempio, dei film molto sottili, i quali sono complicati da lavorare a causa della tendenza ad aderire alle lame durante il processo di sminuzzatura.

Inoltre, anche se l'oggetto risultasse idoneo in termini di geometria e tipo di polimero, tutte le materie plastiche sono inevitabilmente oggetto di degradazione durante la vita in uso ed i processi di riciclo, pertanto il numero di volte cui un polimero può essere oggetto di rivalorizzazione è limitato e nell'ordine delle 5-10 volte. Al termine di questo ciclo, quindi, bisogna comunque prevedere una via alternativa di smaltimento.

Possibili soluzioni a questo problema sono la rivalorizzazione energetica oppure il feedstock. Nel primo caso, tuttavia, permangono molti ostacoli alla costruzione di impianti a causa di problemi legati al processo se non correttamente gestito, come l'emissione di sostanze tossiche, di odori sgradevoli e lo stoccaggio dei residui, che spesso inducono l'opinione pubblica ad opporsi. Nel caso del feedstock, invece, le sostanze chimiche usate per riportare allo stato monomero il polimero devono essere correttamente smaltite, e ciò potrebbe comunque causare dei danni a livello ambientale. Inoltre, non tutti i tipi di polimero possono essere trattati secondo questo tipo di rivalorizzazione ed il prezzo delle materie ottenute risulta essere mediamente superiore a quello delle alternative vergini ottenute da fonti fossili, rendendo il mercato non concorrenziale.

La non concorrenzialità del mercato è un fattore limitante che affligge anche il settore del riciclo meccanico. Al termine del processo, infatti, il materiale ottenuto, oltre ad essere di qualità inferiore rispetto a quello vergine a causa della degradazione da vita utile e rivalorizzazione, ha anche un costo superiore a causa proprio del processo di riciclo subito. Ciò ne limita fortemente l'acquisto in quegli ambiti dove può essere impiegato. Infatti, quando il polimero è in forma di

materia prima seconda, non è detto che possa essere utilizzato al pari del materiale vergine. Nel caso dei packaging per alimenti, ad esempio, il riciclato non può essere messo a diretto contatto con il contenuto per questioni igieniche e di sicurezza. Anche nel caso di polimeri contenenti additivi (ad esempio antinfiamma) o cariche, la seconda vita potrebbe essere fortemente limitata a causa di incompatibilità con i costituenti inseriti nella miscelazione del polimero vergine per la prima vita utile.

Inoltre, per quanto riguarda la possibilità del riuso di un oggetto in materiale polimerico, anche questa alternativa risulta fortemente limitata da più fattori. L'oggetto va inevitabilmente incontro a degradazione durante la vita utile, quindi anche questa soluzione non è definitiva; inoltre deve essere previsto un processo che ne ripristini le condizioni iniziali in termini di funzionalità, geometria, igienicità, per avere un prodotto finale del tutto equivalente a quello iniziale. Infine, dovendo subire tale processo di rivalorizzazione, l'oggetto avrà un costo aggiuntivo rispetto a quello ottenuto da materiale vergine.

Oltre a quanto sinora descritto, infine, è necessario considerare che rifiuti come gli pneumatici, il residuo di materiali misti e imbottiture derivanti dalla demolizione delle automobili, i poliaccoppiati e i polimeri termoindurenti sono oggetto di difficili processi di riciclo, che, tuttavia non stanno ancora mostrano la loro piena efficienza.

Dopo aver esposto le principali criticità negli approcci alla gestione del fine vita diversi dallo stoccaggio in discarica, si procede a dettagliare come questi processi sono condotti. In primo luogo, si distinguono il riciclo open loop e closed loop. Nel primo caso la materia prima seconda sarà utilizzata per oggetti diversi da quelli di partenza e che, solitamente, richiedono caratteristiche meno performanti. Questo approccio è molto utilizzato per quei polimeri che tendono a degradare in modo più importante durante il processo di riciclo. Nel secondo caso, invece, la materia prima seconda è utilizzata per ottenere la stessa tipologia di oggetto di partenza ed è anche lavorato con le stesse tecnologie di formatura. Tale approccio è tipico dei materiali che non degradano troppo durante il riciclo. Un esempio è il cosiddetto "bottle to bottle", ossia la trasformazione di PET oppure HDPE derivante da bottiglie, in altre bottiglie.

All'atto pratico, le principali tecniche di riciclo utilizzate per i polimeri termoplastici sono quattro: primario (o meccanico di sfridi); secondario (o meccanico post vita utile); terziario (anche feedstock o chimico); quaternario (energetico). Da queste si escludono il riuso ed il riciclaggio organico. L'ultimo, in particolare, è demandato al trattamento delle sole materie plastiche biodegradabili [13].

Il riciclo primario o meccanico di sfridi è quello attraverso il quale si reimmettono nella catena produttiva gli sfridi di lavorazione dovuti, ad esempio, all'eccesso di materiale dovuto alla materozza in caso di stampaggio a canale freddo. Questo materiale è particolarmente pregiato in quanto non ha ancora subito una vita utile, inoltre, essendo lo stesso materiale utilizzato per i prodotti finiti, non è contaminato ed è già adeguatamente additivato ed omogeneizzato. Il processo produttivo subito lo può degradare un po', tuttavia questo fenomeno è limitato. Ciò garantisce che, una volta macinati e nuovamente immessi nella catena produttiva, le proprietà del materiale finale non subiranno modifiche fino ad una concentrazione di riciclato prossima al 20 % in massa rispetto al vergine.

Il riciclo secondario è una delle tecniche più utilizzate per ottenere la materia prima seconda con procedimenti di tipo meccanico, da polimeri che hanno già subito una vita utile. Il processo di riciclo, in questo caso, è fortemente determinato dalla tipologia di oggetto e di polimero che si stanno trattando. Inoltre, la rivalorizzazione può essere fatta su materiali plastici in miscela o separati. Il primo caso è preferibile quando la separazione tra le diverse specie polimeriche risulta difficile da ottenere, sebbene si debba considerare che si otterrà una materia prima

seconda con proprietà inferiori a causa dell'immiscibilità tra le diverse specie polimeriche. Per diminuire questo effetto, spesso si introducono compatibilizzanti nella miscelazione.

In generale, gli step principali che accomunano ogni tipologia di riciclo meccanico iniziano con la selezione del polimero ed il suo lavaggio, per separarlo da altre materie plastiche e dai contaminanti presenti. La selezione può essere fatta per via ottica con un sistema ad infrarossi oppure sfruttando la diversa densità, in vasche di flottazione, idrocycloni, tavoli con flusso d'aria (o di fluido) oppure tavoli vibranti, in base alla dimensione dei pezzi di polimero ed alla sensibilità di questo all'acqua. Questi sistemi possono anche essere utilizzati per la separazione di taglia. Nel caso della presenza di contaminanti metallici, inoltre, è previsto il passaggio del flusso in un separatore magnetico oppure elettrostatico (in base alla natura magnetica o meno del metallo in questione).

Durante il processo, inoltre, avviene la riduzione della taglia, ottenuta con macchinari diversi in base alla dimensione finale desiderata ed alla fase del processo in cui la si sta eseguendo. Solitamente l'ottenimento di taglie più grossolane avviene per mezzo di lame disposte a coltello sul flusso di materiale (sistema a ghigliottina), con lame posizionate su un tamburo (granulatori o trinciatori) oppure mediante l'utilizzo di mulini ad impatto; le taglie nell'ordine delle decine di millimetri o inferiori, invece, prevedono il solo uso di macinatori ad impatto.

Nel caso in cui il particolare polimero in lavorazione sia soggetto a degradazione per presenza di umidità residua durante le lavorazioni, inoltre, è necessario introdurre uno step di essiccazione. Questo è indispensabile, ad esempio, per il PET, mentre non è richiesto per le poliolefine.

Tutti i passaggi sopra descritti sono eseguiti con macchinari diversi in relazione del prodotto che si sta trattando e possono essere ripetuti anche più di una volta durante lo stesso processo.

La materia prima seconda che si ottiene dal riciclo secondario può essere nuovamente commercializzata tal quale oppure sottoposta a condizionamento. Con questo processo il polimero è portato a rammollimento per azione di temperatura oppure pressione (in alcuni casi applicate contemporaneamente), quindi trafilato, in modo tale da ottenere pellet compatti di dimensione simile. In alcuni casi questi possono essere ulteriormente standardizzati a livello di taglia mediante granulazione.

Altre variabili relative alla materia prima seconda riguardano la separazione di taglia e la separazione per colore. Quest'ultimo passaggio è tipico dei processi per il riciclo del PET o HDPE da bottiglie, per i quali i polimeri trasparenti oppure azzurri sono tipicamente venduti a parte rispetto a quelli colorati.

Il riciclo terziario, chiamato anche feedstock o chimico, si basa invece sulla decomposizione delle catene polimeriche con l'ottenimento di oli utilizzabili come carburanti oppure come reagenti. In alcuni casi, come per il PS e il PMMA, si raggiunge la completa depolimerizzazione. I monomeri ottenuti possono quindi essere utilizzati per l'ottenimento di polimeri aventi proprietà paragonabili a quelli da materia prima vergine.

I processi sono condotti per azione del calore oppure con agenti chimici e catalizzatori in relazione al tipo di polimero di partenza oppure dai prodotti che si vogliono ottenere. I principali sono la gassificazione, la depolimerizzazione chimica, il cracking catalitico, l'idrogenazione e la decomposizione termica.

Il riciclo quaternario o recupero energetico è la tipologia di rivalorizzazione più usata, insieme al riciclo meccanico. Questo approccio sfrutta il potere calorifico contenuto nei polimeri, che possono quindi essere sfruttati come combustibili, andando a sostituire in parte o del tutto i combustibili fossili. Questo tipo di riciclo, tuttavia, non rappresenta il modo migliore per valorizzare le materie plastiche, in quanto, di fatto, vanifica tutte le lavorazioni subite dal polimero che lo hanno reso una risorsa a maggior valore aggiunto rispetto agli idrocarburi di

partenza.

Le metodologie possibili per recuperare energia dai materiali polimerici post consumo sono tre: trattamento a seguito dello stoccaggio in discarica al fine di ottenere metano; combustione in inceneritore con conversione in energia elettrica; trasformazione in combustibile da rifiuti.

#### *1.1.4. Gestione del post-consumo in Europa*

Il problema del fine vita dei rifiuti in generale e, più in particolare delle materie plastiche, è stato affrontato a livello di Unione Europea a partire dalla seconda metà del ventesimo secolo. Risale, infatti al 1975 la prima direttiva [14] relativa alla gestione, in cui la comunità esorta gli stati membri alla prevenzione della produzione di rifiuti e ad adottare misure per lo smaltimento che non siano nocive per l'uomo e per l'ambiente. Anche nel caso dei rifiuti di tipo polimerico, quindi, la gestione del fine vita è demandata ai singoli stati dell'Unione, che devono preventivamente comunicare agli organi comunitari competenti quali azioni intendono attuare, in modo tale che queste siano approvate.

L'ufficializzazione di questo approccio nello specifico della gestione dei rifiuti da imballaggio è avvenuta con l'emanazione della Direttiva europea 94/62/CEE del 20 dicembre 1994 [13], che si riferisce a tutti i tipi di imballaggio e non solamente a quelli di natura polimerica. La necessità di emanare una specifica direttiva relativa agli imballaggi deriva dall'aver riconosciuto la loro insostituibile funzione economica e sociale e dalla consapevolezza che per ottenere la riduzione di questa tipologia di rifiuti sia necessario agire sulla loro quantità in commercio.

A tal proposito la comunità europea ha stabilito che la gestione dei rifiuti da imballaggio dovesse seguire un approccio integrato, ossia secondo il quale tutti coloro che entrassero in contatto con l'imballaggio dovessero partecipare al suo corretto smaltimento. I protagonisti della riduzione dei rifiuti da imballaggio, quindi sono i produttori, gli utilizzatori, ma anche i consumatori. Gli stati membri, inoltre, hanno il dovere di incentivare il corretto smaltimento con politiche adeguate e di informare correttamente i consumatori relativamente ai sistemi di raccolta e recupero. Gli imballaggi, poi, devono essere progettati in modo tale da utilizzare il minimo quantitativo di materiale possibile e facilitare il riciclo, ad esempio, con l'esplicita indicazione del polimero con cui sono fatti.

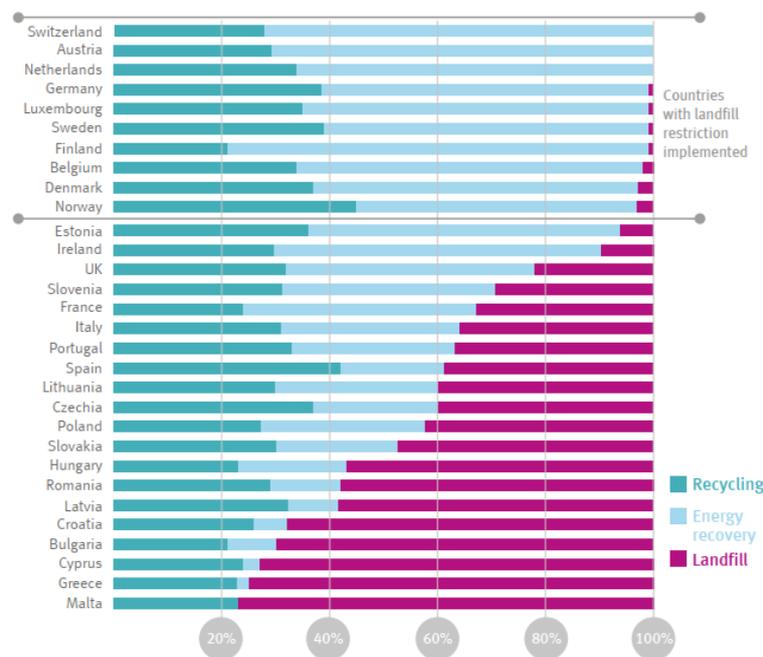
Infine, la Direttiva 94/62/CEE pone dei limiti minimi in termini di quantità di imballaggi che devono essere recuperati entro cinque (50 % in peso) e dieci anni dal suo recepimento, senza tuttavia distinguere in base alla tipologia di materiale. Tali valori sono stati aggiornati con la Direttiva 2018/852 dell'Unione Europea del 30 maggio 2018 [15], in cui i limiti sono stati anche distinti in base al materiale. Gli obiettivi attualmente vigenti per le materie plastiche, sono del recupero di una quantità pari al 50 % entro il 31 dicembre 2025 e del 55 % entro il 31 dicembre 2030.

Non sono state, invece, imposte delle linee guida a livello comunitario relativamente alla modalità della raccolta e dello smaltimento.

Relativamente ai risultati raggiunti nell'Unione Europea in termini di raccolta e smaltimento delle materie plastiche i dati relativi al 2018 sono riportati nel già citato documento rilasciato dall'associazione PlasticsEurope e denominato "Plastics – the Facts 2019" [4].

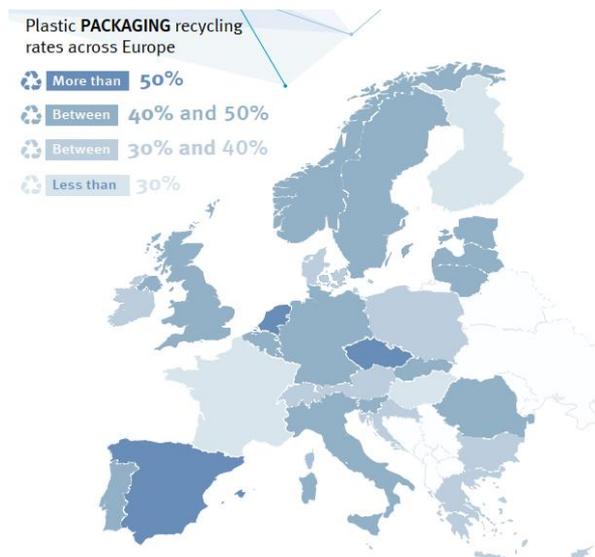
In particolare, complessivamente nella zona EU28+NO/CH sono stati raccolti 29,1 milioni di tonnellate di rifiuti plastici, di cui il 24,9 % è stato stoccato in discarica, il 42,6 % è stato utilizzato per la produzione di energia e il 32,5 % è andato incontro a riciclo. Tuttavia, sebbene la quantità di rifiuti destinati al deposito nel terreno sia inferiore a quella per cui sarà invece previsto riciclo già dal 2016, il rapporto relativo tra i dati riguardanti lo smaltimento è fortemente variabile all'interno degli stati dell'unione (Figura 1.3). In particolare, si può

apprezzare che, sebbene la quantità di materiale plastico sottoposta a riciclo sia complessivamente compresa tra circa il 20 % ed il 40 % dei polimeri raccolti, la situazione è molto diversa quando si considerano invece il recupero energetico e lo stoccaggio in discarica (Figura 1.3). Emerge, infatti, che nei paesi aventi più restrizioni in termini di stoccaggio in discarica vi è una netta prevalenza se non una totale adozione del recupero energetico. Al contrario, negli stati più arretrati o più instabili a livello socio-economico, lo stoccaggio in discarica può interessare anche oltre il 60 % in massa dei rifiuti plastici prodotti (Figura 1.3).



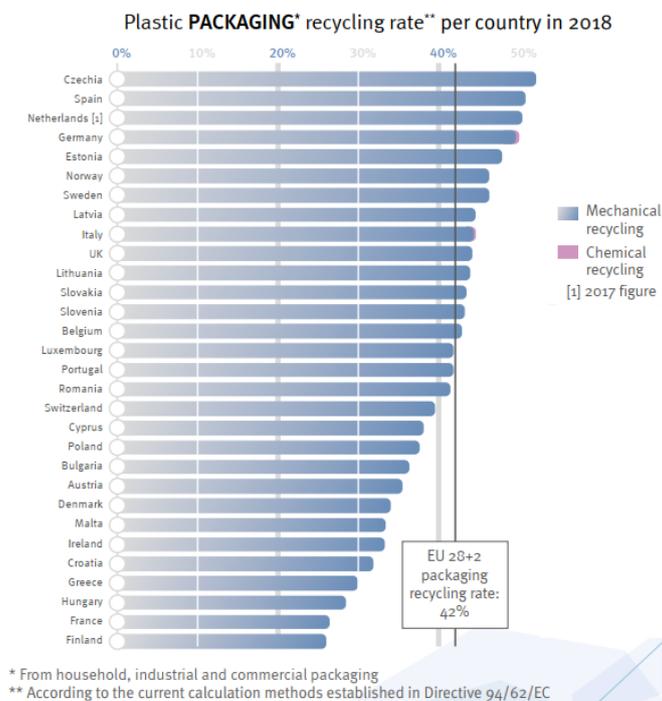
**Figura 1.3** – Ripartizione delle modalità di smaltimento dei rifiuti plastici negli stati appartenenti all’area EU28+NO/CH nel 2018, espressi in percentuale. In verde i rifiuti destinati a riciclo; in azzurro quelli da cui è stata ricavata energia; in viola quelli stoccati in discarica. I dieci stati nella parte alta del grafico e compresi tra due righe grigie orizzontali sono quelli per i quali sono previste restrizioni in termini di stoccaggio dei rifiuti nel terreno [4].

Per quanto riguarda lo specifico dei rifiuti plastici da imballaggio, la quantità totale raccolta nel 2018 ammonta a 17,8 milioni di tonnellate, dei quali il 42 % sono stati oggetto di riciclo, dal 39,5 % è stata recuperata energia e, infine, il 18,5 % è stato stoccato in discarica. Come nel caso del riciclo di materie plastiche in generale, anche nel caso degli imballaggi vi è una variabilità tra i paesi dell’area presa in esame (EU28+NO/CH), come si può apprezzare in Figura 1.4. Sebbene venti dei trenta stati considerati abbiano un tasso di riciclo pari o superiore al 40 %, infatti, alcuni di essi destinano a rivalorizzazione meno del 30 % dei rifiuti polimerici da packaging raccolti [4].



**Figura 1.4** – Ammontare del riciclo delle materie plastiche provenienti da imballaggio nell’anno 2018 nella zona EU28+NO/CH, espresso in percentuale. In grigio chiaro i paesi con tasso di riciclo inferiore al 30 %; in grigio quelli con riciclo compreso tra il 30 % ed il 40 %; il verde gli stati per i quali il valore in esame è tra il 40 % ed il 50 %; in blu i paesi per cui il riciclo è superiore al 50 % [4].

Il documento in esame, inoltre, riporta un approfondimento relativamente al tipo di riciclo (tra quelli descritti nel Paragrafo 1.1.3) cui sono sottoposti i polimeri da packaging (Figura 1.5). Quanto emerge è che nella totalità dei paesi esaminati, i processi di rivalorizzazione maggiormente adottati sono quelli di tipo meccanico, mentre quelli di tipo chimico rappresentano una porzione trascurabile (Figura 1.5).



**Figura 1.5** – Tasso di riciclo secondo i metodi meccanici (azzurro) e chimici (rosa) nei vari paesi dell’Unione Europea nel 2018, espresso in percentuale. In figura è riportato il livello medio di riciclo raggiunto nell’anno [4].

### *1.1.5. Gestione del post-consumo in Italia*

A livello italiano, la Direttiva europea 94/62/CEE [13] è stata recepita nel 1997 con il Decreto Ronchi [16]. Questo, di fatto, ha introdotto un'organizzazione nella gestione dei rifiuti a fine vita a livello statale.

I passi più importanti di questa legge riguardano: l'istituzione dell'Osservatorio Nazionale rifiuti e del Consorzio Nazionale Imballaggi; la riorganizzazione del catasto dei rifiuti a livello nazionale; la dichiarazione delle competenze di Stato, Regioni, Comuni, produttori e utilizzatori della gestione integrata dei rifiuti. Si procede di seguito a fornirne una breve descrizione delle prime tre innovazioni riportate.

L'Osservatorio Nazionale rifiuti è un organo di controllo che si occupa di vigilare relativamente alla corretta gestione dei rifiuti, in ottemperanza alle norme vigenti, e pone gli obiettivi in materia di riciclo a breve e lungo termine. In casi particolari di inadempienza può inoltre sostituire i consorzi di filiera nelle loro funzioni.

Il Consorzio Nazionale Imballaggi o CONAI è il primo ente senza scopo di lucro in Europa ad occuparsi della gestione dei rifiuti da imballaggio. Esso è suddiviso in sei consorzi di filiera, ognuno preposto alla gestione di una specifica categoria di materiale (vetro - COREVE, legno - RILEGNO, acciaio - CNA, carta - COMIECO, plastica - COREPLA, alluminio - CIAL). I consorzi di filiera sono, quindi, gli enti ultimi che si occupano dell'organizzazione del riciclo di una data famiglia di imballaggi e che cooperano con l'ANCI (Associazione Nazionale Comuni Italiani) per l'attuazione secondo l'approccio della gestione integrata. I consorzi di filiera, inoltre, stilano ogni anno un Programma Generale, nel quale dichiarano gli obiettivi che si prefissano di raggiungere, e propongono delle variazioni a livello normativo che sarebbe necessario introdurre per aumentare l'efficienza della gestione del riciclo. Questo programma è poi trasmesso all'Osservatorio Nazionale, il quale opera le opportune verifiche e, dove ritenuto necessario, muove i passi burocratici verso la modifica delle leggi vigenti. Il CONAI, infine, si occupa di fare specifiche campagne informative nei confronti degli utenti finali per incentivare il raggiungimento degli obiettivi dichiarati nel Programma Generale.

In generale, gli obiettivi riportati nel Decreto Ronchi che il CONAI deve perseguire sono [16]: *“a) Prevenzione della formazione dei rifiuti di imballaggio; b) Accrescimento della proporzione della quantità di rifiuti di imballaggi riciclabili rispetto alla quantità di imballaggi non riciclabili; c) Accrescimento della proporzione della quantità di rifiuti di imballaggi riutilizzabili rispetto alla quantità di imballaggi non riutilizzabili; d) miglioramento delle caratteristiche dell'imballaggio allo scopo di permettere ad esso di sopportare più tragitti o rotazioni nelle condizioni di utilizzo normalmente prevedibili; e) realizzazione degli obiettivi di recupero e riciclaggio.”*

Infine, il CONAI si autofinanzia tramite il Contributo Ambientale CONAI (o CAC), ossia una tassa per tonnellata di materiale da imballaggio acquistato suddivisa tra utilizzatori e produttori, necessaria a finanziare la raccolta differenziata, il riciclo e la rivalorizzazione dei rifiuti. Questa tassa varia in base alla tipologia di materiale e, nel caso della carta e della plastica prevede delle fasce differenziate in base ad alcuni criteri, tra cui la facilità con cui l'imballaggio può essere riciclato.

Il catasto dei rifiuti, già introdotto con il Decreto 397 del 9 settembre 1988, è stato riorganizzato con il Decreto Ronchi a livello nazionale. In particolare, esso prevede che tutte le medie e grandi imprese, i commercianti e gli intermediari dei rifiuti, siano essi rifiuti pericolosi o non pericolosi, debbano dichiarare al catasto dei rifiuti la quantità e la natura dei suddetti, prodotti o trasportati annualmente. Il catasto, inoltre è strutturato in una sede nazionale denominata Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (ANPA) e in sezioni regionali o provinciali indicate con la dicitura Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale (ARPA).

Nello specifico dei rifiuti plastici da imballaggio, in particolare, l'organizzazione della loro gestione introdotta con il Decreto Ronchi può essere riassunta con lo schema in Figura 1.6. Al fine di comprendere la complessità della rete necessaria ad organizzare e portare a termine il riciclo, si procede di seguito a descrivere il processo seguito da un imballaggio.

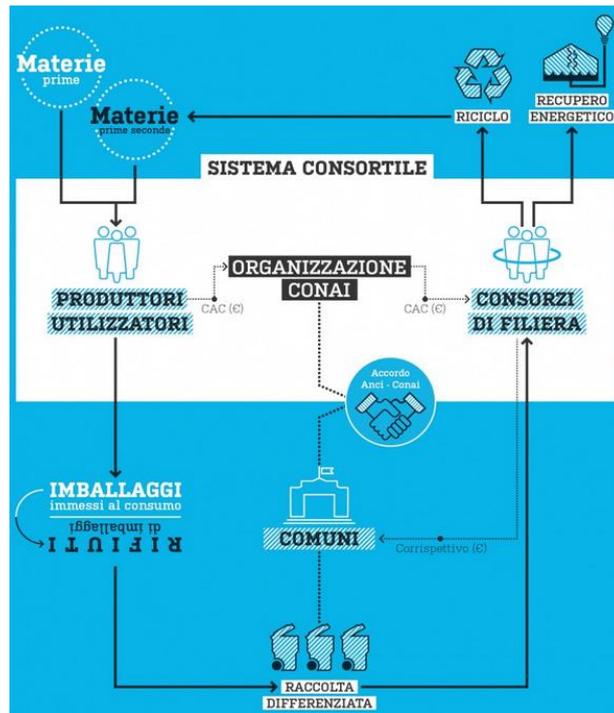
La sua "vita" inizia dalla produzione partendo da materia prima vergine o seconda. Il prodotto ottenuto, quindi è immesso sul mercato ed è oggetto di un numero più o meno alto di scambi commerciali tra produttori ed intermediari, fino ad arrivare all'utilizzatore finale nella forma vera e propria di imballaggio di un bene di consumo. In tutte queste transazioni, una percentuale del costo della materia plastica è destinata, in forma di CAC, al CONAI, il quale ripartisce i proventi tra i consorzi di filiera (tra cui il COREPLA) per la gestione del fine vita del rifiuto che sarà inevitabilmente prodotto.

L'imballaggio plastico domestico, quindi, diventa rifiuto da imballaggio quando cessa la sua funzione primaria. Esso, conseguentemente, deve essere differenziato dagli utenti finali nella raccolta della plastica. Il Comune, nel rispetto gli accordi stipulati tra il CONAI e l'ANCI, si occupa quindi direttamente o delegando un'apposita azienda, della raccolta differenziata. I fondi necessari a finanziare tale raccolta sono forniti al Comune da COREPLA. I materiali plastici differenziati sono quindi inviati ad appositi centri di selezione e stoccaggio, i quali smistano le materie plastiche in base alla tipologia di polimero costituente e, conseguentemente ai centri di compattazione. Anche queste operazioni sono finanziate da COREPLA.

I blocchi compattati di rifiuti così ottenuti sono messi all'asta dal consorzio di filiera e sono acquistati da aziende che si occupano della loro rivalorizzazione tramite i processi di riciclo meccanico o chimico. In questo caso si parla di riciclo vero e proprio. In alternativa, i rifiuti possono essere acquistati da centri di termovalorizzazione, i quali operano invece un recupero di tipo energetico.

I materiali che sono stati oggetto di riciclo sono quindi reimmessi sul mercato come materia prima seconda e tornano nel ciclo di produzione.

Nel caso degli imballaggi industriali, invece, è l'azienda stessa a stipulare un accordo con il comune per la gestione dei rifiuti, oppure deve occuparsene personalmente, rivolgendosi direttamente alle piattaforme di selezione e producendo quindi i documenti necessari ad attestare il corretto smaltimento.



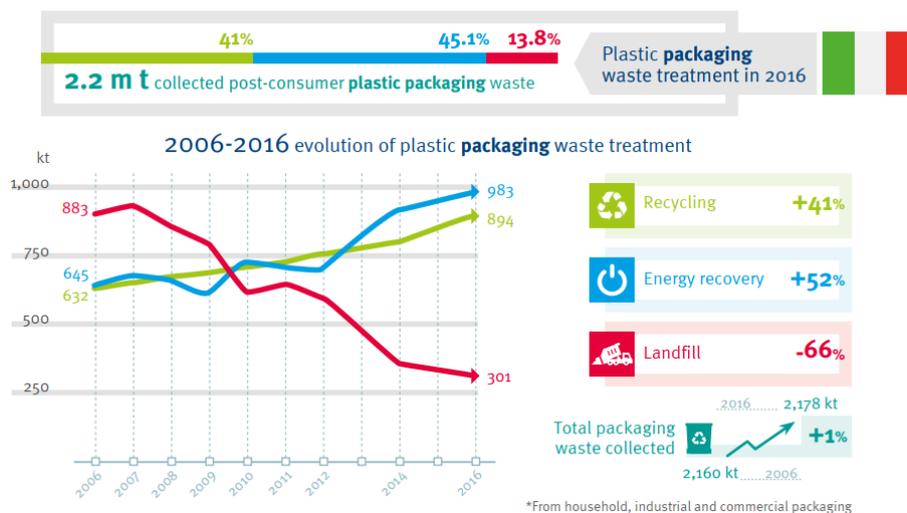
**Figura 1.6** – Schema riassuntivo della gestione integrata dei rifiuti a livello italiano [17].

Il sistema così strutturato (Figura 1.6), prevede la cooperazione di molti soggetti diversi, i quali devono tutti agire nel modo più efficace possibile per assicurare un buon risultato finale.

Il risultato della gestione integrata dei rifiuti plastici da imballaggio in Italia può essere apprezzato in Figura 1.7, in cui sono riportati i dati relativi all'anno 2016 ed un'analisi relativamente all'andamento del decennio 2006 – 2016.

Sul totale dei 2,2 milioni di tonnellate di rifiuto plastico da imballaggio raccolte nel 2016, il 41 % è stato destinato al riciclo, il 45,1 % al recupero energetico ed il 13,8 % a stoccaggio in discarica. Complessivamente, quindi, oltre l'86 % degli imballaggi raccolti è stato rivalorizzato e destinato ad una seconda vita. Al confronto con i dati relativi al 2006, in particolare, i valori registrati nel 2016 attestano una maggiore efficienza nella gestione delle risorse e del controllo sui processi di raccolta e smaltimento (Figura 1.7). Il riciclo ed il recupero energetico, infatti, sono aumentati rispettivamente del 41 % e del 52 %, mentre lo stoccaggio in discarica è diminuito del 66 % [5]. Questi andamenti, inoltre, sono stati pressoché coerenti durante tutto il decennio precedente, ad eccezione del 2007, in cui vi è stato un aumento del materiale posto in discarica (Figura 1.7). Questo dato è compatibile, in termini temporali, a quanto riscontrato a livello di Unione Europea (Figura 1.2) ed attribuibile alla crisi economica in atto [6].

Ad un'analisi più approfondita dei dati, tuttavia, emerge che quanto fatto in termini di raccolta differenziata nel decennio 2006 – 2016 si attesta solamente ad un + 1% di materiale raccolto.

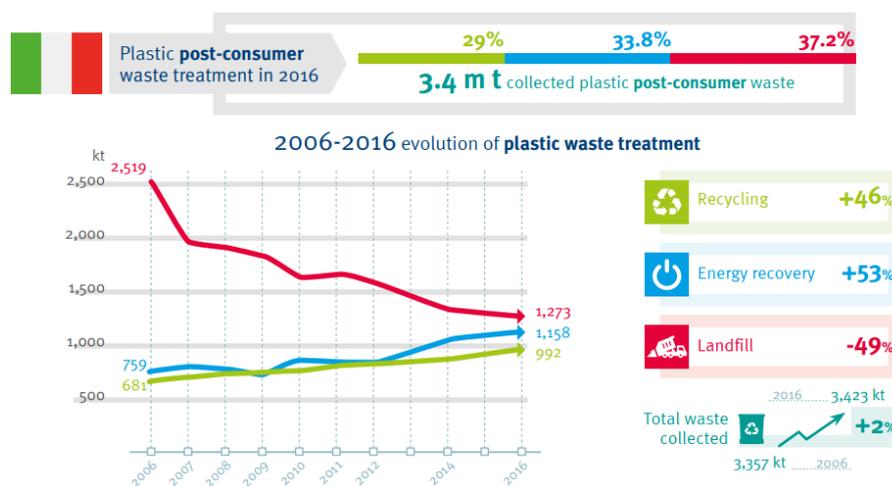


**Figura 1.7** – In alto, ripartizione del fine vita dei rifiuti plastici da imballaggio in Italia nel 2016 (riciclaggio in verde, recupero energetico in azzurro, discarica in rosso); in basso a sinistra, analisi del rapporto relativo tra riciclaggio (verde), recupero energetico (azzurro) e stoccaggio in discarica (rosso) in Italia nel decennio 2006 – 2016; in basso a destra, confronto tra la quantità di rifiuti plastici da imballaggio raccolti nel 2006 e nel 2016 [5].

Infine, per completezza, si riportano anche i dati complessivi relativi alla raccolta e rivalorizzazione della plastica (da imballaggio e non) in Italia (Figura 1.8). Come per quanto riportato in Figura 1.7, i valori sono aggiornati al 2016 e confrontati con quelli del decennio precedente.

In questo caso la quantità totale raccolta corrisponde a 3,4 milioni di tonnellate, dei quali circa il 62 % è stato oggetto di rivalorizzazione (29 % riciclo e 33,8 % recupero energetico) ed il 37,2 % è stato stoccato in discarica (Figura 1.8). Come nel caso del packaging (Figura 1.7), inoltre, vi è stata una costante diminuzione dell'utilizzo delle discariche nel decennio 2006 – 2016 (-49 %), a fronte di un aumento del materiale sottoposto a riciclaggio (+ 46 %) ed a rivalorizzazione energetica (+ 53 %).

Infine, l'aumento della quantità raccolta nel decennio corrisponde a + 2% [5].



**Figura 1.8** - In alto, ripartizione del fine vita dei rifiuti plastici in Italia nel 2016 (riciclaggio in verde, recupero energetico in azzurro, discarica in rosso); in basso a sinistra, analisi della variazione del rapporto relativo tra riciclaggio (verde), recupero energetico (azzurro) e stoccaggio in discarica (rosso) in Italia nel decennio 2006 – 2016; in basso a destra, confronto tra la quantità di rifiuti plastici raccolti nel 2006 e nel 2016 [5].

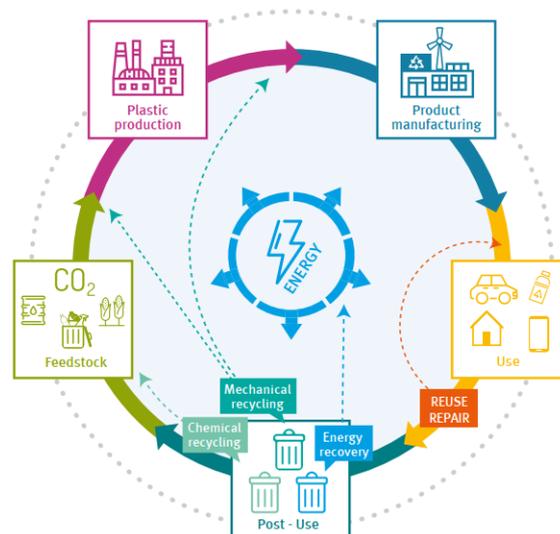
### 1.1.6. Economia circolare

Quanto descritto nei paragrafi precedenti relativamente ai nuovi materiali introdotti, ai vantaggi ad essi legati, alle problematiche correlate, alle possibili metodologie di riciclo ed alle politiche messe in atto al fine di ridurre l'impatto dei polimeri sulla salute dell'ambiente, degli animali e dell'uomo ha permesso di avere un'immagine più chiara della complessità del problema molto attuale legato alle materie plastiche. Se da un lato esse rappresentano un importante rischio per il pianeta, infatti, dall'altro non possono essere sostituite senza che sia reso indispensabile rivedere completamente lo stile di vita oggi raggiunto. Senza considerare che alcuni degli obiettivi cui siamo giunti, non sarebbero stati possibili senza l'uso dei polimeri.

Inoltre, contrariamente al pensiero comune, le materie plastiche svolgono anch'esse un ruolo importante per la salvaguardia dell'ambiente, ad esempio nella riduzione della massa di automobili o velivoli e conseguentemente nell'abbattimento delle emissioni di gas ad effetto serra. Lo stesso ruolo lo rivestono anche quando sono usati come isolanti termici nelle abitazioni, riducendo quindi la richiesta di riscaldamento [18].

Il "problema" delle plastiche, quindi, più che essere una criticità legata ai materiali in sé è dovuta all'inadeguatezza tecnologica dell'uomo nell'affrontarne lo smaltimento, oltre che ad una mentalità molto diffusa verso lo sfruttamento di soluzioni monouso. Aumentando la consapevolezza verso queste responsabilità, è sorto quindi il concetto di "economia circolare" (Figura 1.9), in cui si riconosce l'importanza e l'insostituibilità delle materie plastiche, ma allo stesso tempo si vuole sviluppare una gestione dei rifiuti che mantenga quanto più possibile il loro valore nel tempo. Questa si contrappone all'economia "lineare", quella tradizionalmente predominante, secondo la quale un bene è dismesso dopo la prima vita utile senza essere oggetto di rivalorizzazione.

Tale obiettivo non riguarda solamente i materiali polimerici, ma tutti gli oggetti della quotidianità.



**Figura 1.9** – Ciclo ideale di totale rivalorizzazione degli oggetti, che prende il nome di "economia circolare" [5].

Tuttavia, è importante prendere consapevolezza riguardo i tempi e gli sforzi necessari a raggiungere questo modello [12]: attualmente le tecnologie non sono idonee a sostenere una tale mole di rivalorizzazione, né sono sufficientemente efficienti; inoltre il design di molti oggetti deve essere rivisto, in modo tale da facilitarne la lavorazione post consumo; infine, è necessario prevedere una gestione anche dei rifiuti già presenti nell'ambiente.

Molte sono le politiche ad ampio spettro messe in atto per stimolare il raggiungimento dell'economia circolare nel minor tempo possibile. A livello di Unione Europea, ad esempio, nel 2018 è stato emanato un programma a sottoscrizione volontaria chiamato "Plastics 2030" [19-20], in cui gli Stati sottoscrittenti si impegnano ad aumentare il riciclo ed il riutilizzo con l'intento di destinare a questi processi il 60 % delle materie plastiche entro il 2030 ed il 100 % entro il 2040; i firmatari, inoltre, devono agire per prevenire la dispersione nell'ambiente di rifiuti polimerici e aumentare l'efficienza di trasporto e stoccaggio del materiale in lavorazione; infine, ai partecipanti è richiesto di agire attivamente per aumentare nel più breve tempo possibile l'efficienza dei processi di riciclo e valorizzazione, attuando anche controlli più frequenti e capillari sulle quantità e la destinazione ultima dei rifiuti plastici.

Altre iniziative messe in atto dall'Unione Europea, invece, sono più indirizzate nell'affrontare un tema specifico, come nel caso della Direttiva (UE) 2019/904 del 5 giugno 2019 relativa alla *"riduzione dell'incidenza di determinati prodotti di plastica sull'ambiente"* [12]. Tra contromisure da prendere, emerge la necessità di promuovere l'utilizzo di prodotti riutilizzabili e riciclabili a fine vita, al fine di prevenire la produzione di rifiuti; l'introduzione di quantitativi minimi di polimero riciclato nelle bottiglie; il divieto di vendita di particolari tipologie di prodotti monouso ove presenti alternative più sostenibili; la possibilità di maggiorare le tasse sugli oggetti in materia plastica monouso per cui non sono attualmente previste alternative, in modo tale da ricavare i fondi necessari a promuovere la ricerca e la sensibilizzazione verso questa problematica; l'introduzione di incentivi economici per stimolare la scelta di soluzioni più sostenibili da parte degli utenti.

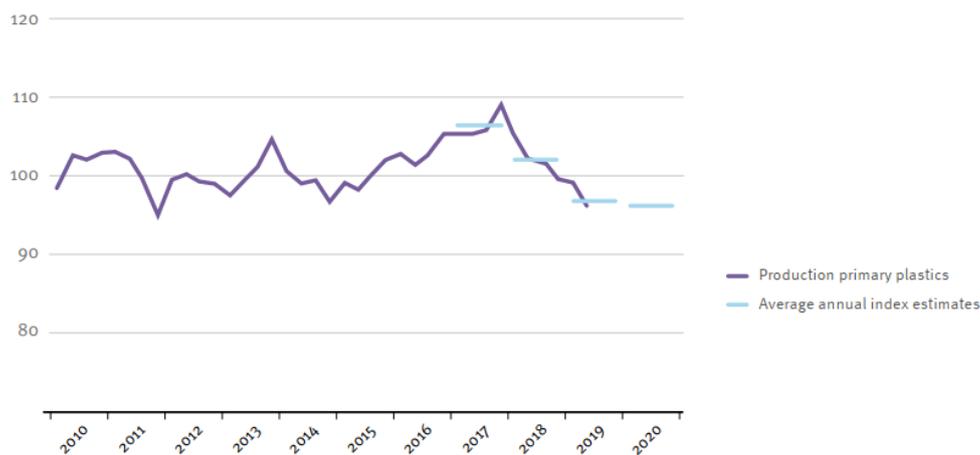
A livello italiano, tra le contromisure di maggior rilievo si annoverano il divieto alla vendita di sacchetti monouso in plastica tradizionale e la loro sostituzione con equivalenti prodotti in materiale biodegradabile, a partire dal 1° gennaio 2018 [21] introdotta con il Decreto Legislativo n. 152 del 3 aprile 2006 (o Testo Unico Ambientale) [22]. Dal 1° Gennaio 2019, con l'entrata in vigore della legge n. 145 del 30 Dicembre 2018 [23], inoltre, sono state messe al bando la produzione e la vendita dei cotton fioc in plastica non biodegradabile [24]. Con la stessa legge, infine, è stata chiaramente espressa la possibilità per i produttori di oggetti monouso in plastica (come ad esempio piatti e stoviglie) di sostituire la materia prima con materiali biodegradabili, in modo tale da potersi gradualmente allineare al divieto di vendita di suddetti prodotti in materiale non compostabile, a partire dal 31 dicembre 2023.

L'ultima contromisura ideata in termini di tempo è la cosiddetta "Plastic tax", introdotta con il Decreto Legge n. 162 del 31 Dicembre 2019 [25]. Questa consiste in un'imposta pari a 0,45 € per chilogrammo, imponibile sul consumo di Manufatti Con Singolo Impiego (o MACSI), cioè quegli oggetti *"con funzione di contenimento, protezione, manipolazione o consegna di merci o di prodotti alimentari [...] realizzati con l'impiego, anche parziale, di materie plastiche costituite da polimeri organici di origine sintetica che non sono ideati, progettati o immessi sul mercato per compiere più trasferimenti durante il loro ciclo di vita o per essere riutilizzati per lo stesso scopo per il quale sono stati ideati"*, che dovrebbe entrare in vigore a partire dal 1° Luglio 2020. La "Plastic tax", in particolare, incarna lo spirito delle iniziative indicate nella Direttiva (UE) 2019/904, che dovrebbero stimolare la riduzione nell'utilizzo di plastica monouso in favore di scelte più sostenibili.

Per quanto riguarda, infine, la risposta delle aziende alla richiesta del raggiungimento di un'economia circolare, molti sono gli esempi di utilizzo di plastiche riciclate come materie prime seconde. Tra questi, le bottiglie per l'acqua realizzate con un quantitativo di PET riciclato compreso tra il 30 % ed il 50 % [26-28]. Un altro esempio riguarda alcuni tessuti ottenuti da PET riciclato [29-30], come il Pile [31]. Oltre che l'ottenimento di pannelli isolanti termici per soluzioni abitative a basso costo [32], oppure un materiale ottenuto da poliaccoppiati a base di polietilene ed alluminio idoneo ad essere estruso e stampato a seconda delle esigenze [33].

In base ai dati riportati da PlasticsEurope, gli sforzi messi in atto per stimolare lo sfruttamento di materie prime seconde per la produzione di manufatti stanno dando risultati incoraggianti. In Figura 1.10 è riportato l'andamento della produzione di polimeri da materia prima vergine a partire dal 2010; i volumi sono espressi con un indice relativo, posto a 100 per l'anno 2015. A partire dal 2017, infatti si registra una riduzione progressiva dell'indice relativo alle materie vergini, a fronte di un aumento nei volumi di produzione globali di materiali polimerici (come discusso nel Paragrafo 1.1.2). Ciò comporta che, per fronteggiare l'aumento di richiesta sia stato necessariamente attinto alle materie prime seconde.

In base alle previsioni rappresentate in Figura 1.10 con delle linee azzurre, la tendenza per l'anno 2020 è verso un'ulteriore riduzione dello sfruttamento delle materie prime vergini [4].



**Figura 1.10** – Sfruttamento delle materie prime vergini per la produzione di polimeri a partire dall'anno 2010 (viola); in azzurro è riportata la previsione calcolata. I volumi di produzione sono espressi con un indice relativo, posto a 100 per l'anno 2015. Riadattamento da [4].

## 1.2. I Poliaccoppiati

Con questo termine ci si riferisce a una particolare tipologia di imballaggio primario tipicamente utilizzato per la protezione di cibi e bevande, costituito da più materiali in forma di film saldati tra loro. Di seguito se ne analizzeranno la struttura, le principali problematiche legate allo smaltimento e le pratiche attualmente adottate per la rivalorizzazione, approfondendo in particolar modo il prodotto EcoAllene® AA00 BASE.

Si precisa che, sebbene le tipologie di poliaccoppiati a base polimerica siano molteplici quanto riportato nei paragrafi successivi (Paragrafo 1.2.1; Paragrafo 1.2.2; Paragrafo 1.2.3) fa specifico riferimento agli imballaggi poliaccoppiati a base cellulosica prodotti con tecnologia Tetra Pak®. Tale scelta è stata operata in quanto, come sarà discusso, è da questi che è stato ottenuto il materiale caratterizzato nel lavoro sperimentale e, inoltre, è solamente per questa tipologia di prodotti che esiste una filiera riconosciuta per la gestione del fine vita.

### 1.2.1. Tetra Pak®

In materia di poliaccoppiati a base polimerica, il termine “Tetra Pak” è diventato sinonimo di questa tipologia di imballaggio. Tuttavia, a livello commerciale questo non corrisponde al materiale, bensì al nome della maggiore azienda produttrice in termini di volumi [34].

La “AB Tetra Pak” nasce a Lund, in Svezia, nel 1951 e si occupa della produzione di macchinari per l’ottenimento di imballaggi a base di cartone per la panna [35]. La particolarità di questa soluzione è l’essere costituita prevalentemente da cartone, reso impermeabile da due film di polietilene, posti rispettivamente all’esterno ed all’interno dello strato cellulosico [36]. Tale approccio è stato adottato sin dal 1952 con le tipiche confezioni tetraedriche chiamate Tetra Classic® (Figura 1.11) [37] in alternativa alle bottiglie di vetro per il trasporto del latte in quanto presentava molteplici vantaggi.



Figura 1.11 – Confezione di latte tetraedrica realizzata da Tetra Pak [38].

In primo luogo, ha comportato una notevole riduzione del peso dell’imballaggio, che attualmente rappresenta circa il 2,5 % del peso della confezione riempita, con apprezzabili diminuzioni del costo di trasporto. In secondo luogo, contrariamente alle confezioni sino a quel momento adottate, in vetro oppure alluminio, la superficie esterna è facilmente stampabile e ciò ha rappresentato un punto a favore a livello di marketing. Inoltre, la particolare modalità di confezionamento ha permesso di fabbricare i contenitori direttamente nello stabilimento in cui è lavorato il latte, comportando un’ulteriore semplificazione a livello di trasporti [34].

Nel 1959, infine, l’introduzione della geometria Tetra Brick® (Figura 1.12), dalla forma

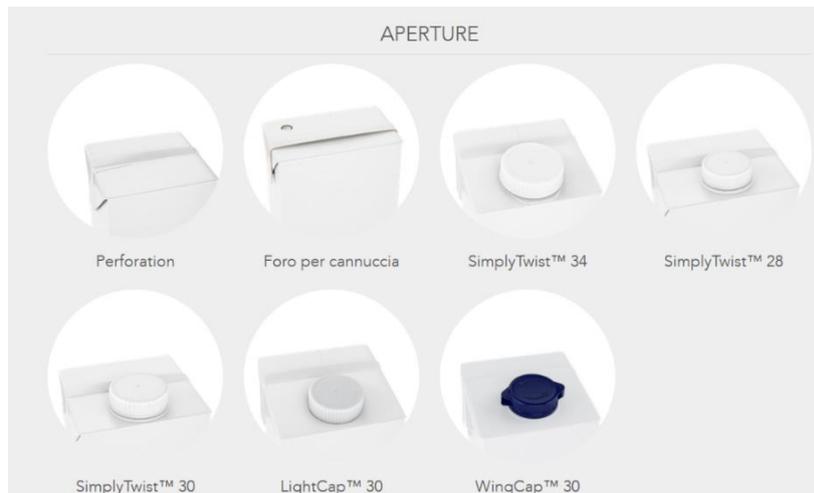
rettangolare (a “mattoncino”, come ricorda il nome), ha ulteriormente aumentato l’efficienza nel trasporto, migliorando l’impaccabilità delle confezioni [39].



**Figura 1.12** – Confezioni Tetra Brick® [39]

La più importante innovazione nella struttura del poliaccoppiato è consistita nell’introduzione di uno strato di alluminio, che concorre a garantire ulteriormente le proprietà organolettiche del prodotto [36]. Tale tecnologia, in particolare, è utilizzata per i contenitori degli alimenti a lunga conservazione, in cui è richiesto un ambiente asettico [34, 40].

Oltre a questa, altre modifiche al materiale di partenza, hanno riguardato l’ampliamento delle geometrie disponibili e delle tipologie di aperture (Figura 1.13), oltre allo studio di una soluzione di origine vegetale completamente rinnovabile che prende il nome di “Tetra Rex® bio-based”, introdotta sul mercato nel 2014 [41].



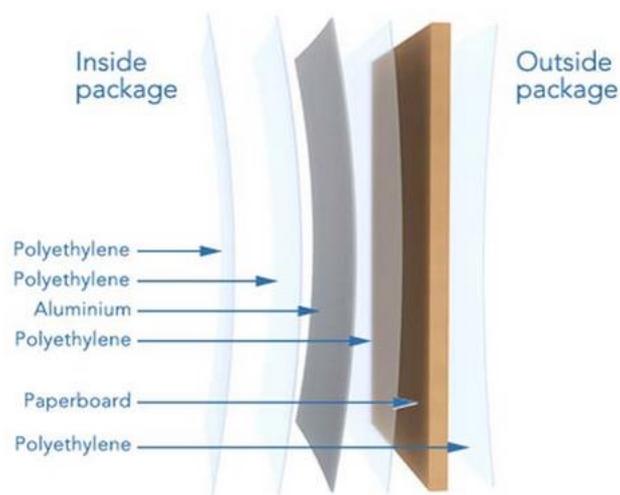
**Figura 1.13** – Tipologia di aperture disponibili con la tecnologia Tetra Pak® [39].

Dopo la breve introduzione storica, si procede ad analizzare più nel dettaglio la struttura del poliaccoppiato, le funzioni rivestite da ogni strato ed il processo produttivo.

Relativamente alla disposizione degli strati, due sono le alternative possibili. In Figura 1.14 è riportato lo schema esploso della struttura idonea a garantire l’ambiente asettico. In particolare,

lo strato di cartone ne rappresenta il cuore, assicurando la resistenza, la rigidità, la stabilità ed allo stesso tempo la superficie liscia per la stampa. Esternamente ad esso è presente uno strato di polietilene che protegge dall'umidità ed impedisce il passaggio dei microrganismi.

Anche sul lato interno del cartone è presente uno strato di polietilene, ma in questo caso esso ha la funzione di collante tra il substrato e il foglio di alluminio che si trova all'interno. Lo strato metallico, di spessore dell'ordine di alcuni micron, agisce da barriera nei confronti della luce, dell'ossigeno e degli odori, prevenendo in tal modo il deterioramento dell'alimento sia in termini di proprietà organolettiche sia in termini di quelle nutritive. Internamente all'alluminio, infine, sono presenti altri due strati di polietilene, il primo del quale agisce da collante, mentre il secondo è demandato al contatto con gli alimenti [34, 42].



**Figura 1.14** – Schema esplosivo di poliaccoppiato prodotto dalla Tetra Pak® [42].

La struttura descritta (Figura 1.14) può variare a seconda delle specifiche esigenze dell'alimento. Ad esempio, quanto riportato in Figura 1.14 garantisce il mantenimento delle proprietà fino a sei mesi su scaffale non refrigerato ed in assenza di conservanti. Questo standard, oltre ad essere permesso dalla particolare alternanza di strati, è possibile anche per la tecnologia adottata durante il confezionamento, che prevede la sterilizzazione dell'imballaggio poco prima del suo riempimento, in ambiente protetto e controllato [43]. In questo caso, anche il cibo deve essere sottoposto ad un apposito procedimento denominato UHT, cioè Ultra High Temperature, per garantire l'abbattimento dei microrganismi [44].

Nel caso degli imballaggi cosiddetti "asettici", la concentrazione relativa tra cartone, polietilene e alluminio sono circa del 75 % per il primo materiale, seguito dal 20 % di polimero e dal 5 % di metallo

Nel caso in cui l'alimento sia invece da conservare in frigorifero (a breve scadenza), come succede per i pastorizzati oppure i freschi, dalla struttura descritta in Figura 1.14 sono assenti sia lo strato di alluminio sia quello di polietilene compreso tra il metallo ed il cartone ed avente la funzione di collante. Anche il rapporto tra la carta ed il polimero varia e le concentrazioni si attestano a circa l'89 % e l'11% rispettivamente [34].

L'ottenimento del contenitore partendo dalle materie prime avviene con due processi distinti. In primo luogo, all'interno degli stabilimenti Tetra Pak® è prodotto il materiale poliaccoppiato in bobine, secondo le esigenze del cliente [42].

Il processo inizia con la produzione della bobina di cartone, che è stampata esternamente secondo il design scelto dal cliente. Nella larghezza di una singola bobina possono essere stampate anche più strisce di confezioni, che prendono il nome di “piste”. Al termine della stampa, che può essere eseguita con diverse tecniche, il cartone è sottoposto a cordonatura, ossia un processo in cui la carta è impressionata per azione di forze meccaniche, al fine di favorire la successiva piegatura.

Dopo quest’operazione avviene la laminazione vera e propria, ossia gli strati che andranno a costituire il poliaccoppiato sono sovrapposti e soggetti al simultaneo aumento di temperatura e forza applicata tramite rulli. In questo modo il polietilene rammollisce e va ad agire da collante tra i vari strati. Al termine della laminazione, i fogli ottenuti sono tagliati nel senso della lunghezza per ottenere delle bobine di dimensioni minori, in cui le confezioni finali sono sviluppate su un solo piano e messe una di seguito all’altra, come si può apprezzare in Figura 1.15, in cui è riportato un estratto del video relativo alla produzione del poliaccoppiato [45].



**Figura 1.15** – Estratto del video rappresentativo della produzione del poliaccoppiato. In particolare, taglio della bobina principale in bobine di dimensioni inferiori. Estratto del video [45].

Le bobine, sono quindi imballate ed inviate al cliente produttore dell’alimento. In questa sede avviene il secondo processo di formatura della confezione tramite l’utilizzo di appositi macchinari che permettono contemporaneamente di formare l’imballaggio primario e di riempirlo. Tali operazioni sono condotte in atmosfera protetta.

Con questa strategia, si ottengono dei tubi in materiale poliaccoppiato che, in base alle esigenze del cliente, possono essere sterilizzati prima di essere riempiti [46]. Questo processo avviene in tre passaggi successivi che prevedono un bagno di perossido di idrogeno, l’esposizione a luce UV e l’asciugatura con aria calda. Subito dopo aver subito il processo di disinfezione, quindi, i contenitori aperti da un lato sono riempiti con una sovra-quantità di alimento, in modo tale che con la successiva chiusura non resti intrappolata aria nell’imballaggio. In questo modo l’ambiente è antisettico, controllato e protetto anche senza l’utilizzo di conservanti [34].

### *1.2.2. Il problema dello smaltimento*

Il poliaccoppiato a base cellulosica (o IPC) rappresenta quindi una struttura complessa, ottimizzata al fine di ottenere le migliori prestazioni possibili con la massima riduzione di massa. La sua particolare struttura, tuttavia, rappresenta essa stessa l’ostacolo principale al riciclo. I materiali costituenti (carta, polietilene ed alluminio), infatti, sono riciclabili se presi singolarmente, tuttavia, nella struttura del poliaccoppiato essi sono fortemente saldati tra loro e non completamente divisibili, soprattutto per quanto riguarda il polietilene e l’alluminio [47].

A livello italiano, la raccolta differenziata degli IPC è coordinata (similmente a quanto accade per i materiali da imballaggio a base polimerica con COREPLA) da COMIECO, consorzio di filiera degli imballaggi a base cellulosica, in quanto il materiale in esame è costituito da oltre il 75 % di carta. La sua introduzione risale al 2002, nella specifica applicazione dei cartoni per bevande, seguita l'anno successivo dalla stipula di un Protocollo di Intesa tra COMIECO e Tetra Pak® in cui sono stati ufficializzati i punti salienti della gestione e rivalorizzazione degli IPC post consumo in generale.

Il motivo principale per cui la raccolta differenziata degli imballaggi poliaccoppiati a base cellulosica è stata introdotta ufficialmente solo nel 2003, sebbene il Decreto Ronchi risalisse invece al 1997 (si veda Paragrafo 1.1.5), è legato ai volumi di produzione del rifiuto. Come riportato da COMIECO [48], infatti, a quell'epoca gli IPC corrispondevano solamente all'1,2 % degli imballaggi immessi sul mercato. Considerando che il consumo annuo medio pro capite è stato calcolato pari a circa 2 kg di poliaccoppiato a base cellulosica, esso equivale a circa 74 cartoni per bevande. Lo stesso peso in equivalenti imballaggi per bevande in vetro è ottenuto con sole cinque bottiglie, il cui consumo medio annuo, tuttavia, è stato stimato intorno a 35 kg. Ciò comporta che con i volumi di produzione dell'epoca, l'eventuale introduzione della raccolta differenziata dedicata agli IPC avrebbe richiesto lo stanziamento di una moltitudine di cassonetti, i quali, tuttavia, non avrebbero garantito una quantità di rifiuto sufficiente a sostenere i costi.

L'introduzione della raccolta, tuttavia, è andata incontro alla crescente sostituzione degli imballaggi tradizionali (principalmente vetro e plastica) da parte degli IPC. Nel 2007, ad esempio, il 68,3 % delle bevande a base di frutta era commercializzata in Italia in confezioni con tecnologia Tetra Pak® mentre la plastica singolo strato e il vetro si attestavano rispettivamente al 24,3 % e 6,8 %. Attualmente l'impiego dei poliaccoppiati a base cellulosica prevede, oltre ai prodotti lattiero – caseari (latte liquido, concentrato o in polvere; panna; prodotti fermentati) e alle bevande a base frutta oppure vegetali, a quelle gassate e non gassate ed al tè, anche alcuni tipi di formaggi a pasta molle, gelati in varie tipologie di somministrazione e cibi pronti (come zuppe, pomodoro, prodotti spalmabili e salse) [49].

Il Protocollo di Intesa stipulato nel 2003 ha rappresentato, quindi, un punto importante nel riconoscimento del problema della gestione del fine vita degli IPC e nell'introduzione di linee guida per lo smaltimento. Ognuna delle sei parti in cui è diviso il documento [48], infatti, affronta un aspetto diverso del riciclo.

In primo luogo, sono state previste quattro modalità di raccolta degli IPC. Essa può, infatti avvenire *“a. congiunta alla raccolta differenziata e senza nessuna separazione a valle; b. congiunta alla raccolta differenziata della carta e separazione a valle; c. raccolta multimateriale; d. infine, in via sperimentale, dove non è possibile effettuare nessuna delle precedenti modalità e solo qualora siano presenti impianti di compostaggio, può essere attuata la raccolta differenziata insieme al materiale organico”* [34]. Le differenti modalità di raccolta previste sono state introdotte per venire incontro alle diverse esigenze territoriali della penisola. Per questo motivo, quindi, nel secondo e terzo punto vi è fatto specifico riferimento alla responsabilità di COMIECO (con la collaborazione di Tetra Pak®) di organizzare la raccolta in modo dedicato nelle varie città, al fine di renderla il più efficiente possibile nel rispetto delle risorse presenti sul territorio in termini di piattaforme di gestione e possibilità di riciclo localmente presenti. Il cittadino che volesse avere maggiori informazioni relativamente alla modalità di raccolta attiva nella sua città può avvalersi della piattaforma telematica TiRiciclo [50] amministrata da Tetra Pak®.

Negli ultimi tre punti, infine, COMIECO e Tetra Pak® si impegnano a collaborare con Assocarta e Assografici per continuare la ricerca verso tecniche sempre più efficienti per il riciclo, a

comunicare attivamente a livello nazionale le procedure di riciclo ed a redigere ogni anno un documento in cui si riporta la situazione in termini di costi e volumi riciclati.

Come dichiarato dall'azienda [51], il tasso di riciclo di IPC è aumentato dal 26 % (nel 2018) al 40 % dei prodotti globalmente immessi sul mercato. Tale soglia è ad un obiettivo autoimposto dall'azienda, da raggiungere entro il 2020 [51].

#### *1.2.2.1. Come riciclare i poliaccoppiati*

La rivalorizzazione degli IPC può essere fatta per recupero energetico, riciclo meccanico, processi di separazione chimico-fisici oppure puramente chimici. Gli approcci più diffusi, tuttavia, sono i primi due citati.

Nel caso del recupero energetico, i poliaccoppiati sono usati come combustibile all'interno di inceneritori. L'oltre 70 % di carta e il polietilene vanno incontro a combustione, permettendo di ottenere energia [52]. In questo caso è necessario gestire accuratamente i fumi di processo, oltre che i residui.

Tale approccio, tuttavia, corrisponde alla diminuzione del valore del poliaccoppiato, in quanto il processo non sfrutta il valore intrinseco attribuito dalle lavorazioni subite, ma sfrutta semplicemente la capacità dei materiali di bruciare.

In tal senso quindi, nella maggior parte dei casi, sono preferiti processi di riciclo di tipo meccanico, che permettono invece di dare al materiale da rifiuto un valore aggiunto [53]. Due sono le modalità con cui gli IPC possono essere rivalorizzati in tal senso [54].

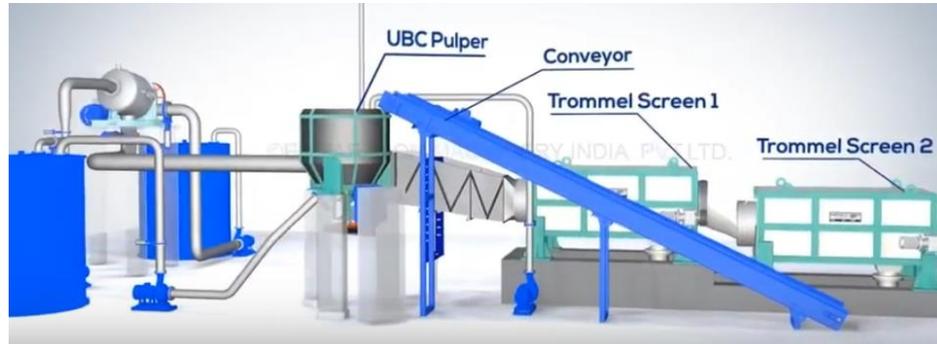
In primo luogo, i rifiuti IPC da uso alimentare possono essere rivalorizzati in massa. Il processo, sviluppato da Tetra Pak<sup>®</sup>, prevede che i poliaccoppiati, opportunamente separati dagli altri rifiuti, siano dapprima triturati in particelle di circa 5 mm e successivamente stampati in forma di pannello tramite pressatura isostatica a caldo. Gli IPC sono molto adatti a questo tipo di processo, proprio per la combinazione di materiali da cui sono costituiti. Per la presenza di polietilene, infatti, non è necessario utilizzare dei collanti per assicurare la stabilità strutturale del prodotto finito, in quanto esso stesso funge da collante. La contemporanea presenza di alluminio, inoltre, garantisce una più uniforme dispersione del calore nel materiale, favorendo in tal modo il polietilene [53].

Il prodotto finale (Figura 1.16), commercializzato con il nome di Yekpan<sup>®</sup> è costituito da circa il 70 – 90 % di carta, 10 – 25 % di polietilene e 5 % di alluminio. Esso è di particolare interesse in quanto è un laminato che tuttavia non contiene al suo interno resina, soprattutto di tipo formaldeidica. Nonostante i vantaggi sinora descritti, tuttavia, esso non ha ancora degli impieghi commerciali di rilievo, sebbene sia stato proposto sia come isolante termico ed acustico sia come sostitutivo di pannelli per la copertura di abitazioni [51]. Maggior interesse ha suscitato nell'ambito del design, dove può essere sfruttato per complementi d'arredo, arredo d'interni, gadget [55], ma anche in questo caso le applicazioni commerciali sono poche.



**Figura 1.16** – Pannello Yekpan<sup>®</sup> ottenuto per compressione a caldo di IPC [53].

La tecnica principe per il trattamento degli IPC post consumo consiste nella separazione meccanica delle fibre di cellulosa dall'assemblato PE-Al [34]. È con questo approccio, inoltre, che è stata ottenuta la materia prima del materiale esaminato nel lavoro sperimentale. Il processo di separazione può essere eseguito in modi diversi a seconda della piattaforma che lo lavora, tuttavia, di seguito si riporta un esempio di lavorazione, messo in atto da cartiere aventi macchinari specificamente dedicati. In Figura 1.17 è presentato lo schema di processo.



**Figura 1.17** – Schema generale; esempio di impianto per la separazione delle fibre di cellulosa dalla struttura IPC. La dicitura “UBC” indica gli Used Beverage Cartons. Estratto dal video [56].

I poliaccoppiati arrivano alla cartiera in forma di balle. Il materiale è costituito da un misto di materiali, tra cui si trovano anche metalli, legno, plastiche e oggetti di varia natura. Si procede quindi a una prima separazione in vasche di flottazione dei contaminanti più pesanti [57]. Il materiale parzialmente lavato è poi introdotto in un pulper idromeccanico ad alta densità, ossia un macchinario costituito da un bacino metallico al cui interno si trova una vite oppure una pala meccanica rotante, che separa le fibre di cellulosa per la sola azione congiunta di forze meccaniche ed acqua, senza l'utilizzo di altri additivi. I rifiuti qui inseriti subiscono un processo di “spappolamento”, che può essere condotto sia a temperatura ambiente sia a circa 60 °C [34].

Tramite un trasportatore, poi, il materiale è portato in un selezionatore Trommel. Un cilindro al cui interno è presente una vite rotante, in cui le fibre di cellulosa sono separate dal resto del materiale grazie all'azione combinata della rotazione della vite e di un flusso d'acqua. A

seconda delle esigenze, può essere previsto il successivo passaggio in un secondo selezionatore Trommel [56].

A questo punto, i due flussi di materiale separati vanno incontro a diversi processi di rivalorizzazione. Le fibre ottenute sono separate dall'acqua (Figura 1.18) per filtrazione [34] o mediante pressatura [57] ed inviate al processo di riciclo della carta, in quanto sono di particolare pregio, essendo fibre lunghe [58]. La carta ottenuta da riciclo di IPC prende il nome di Cartafrutta® oppure Cartalatte®, e trova utilizzo, ad esempio, per le buste della spesa [59]. La qualità della carta vergine, inoltre, assicura che questa possa essere riprocessata fino a sette volte prima che le fibre siano troppo corte per essere ulteriormente utilizzate [58].



**Figura 1.18** – Fibre di cellulosa all'uscita del selezionatore Trommel. Estratto dal video [57].

Il secondo flusso in uscita dal selezionatore Trommel, costituito da un misto di polietilene, alluminio ed altri materiali, invece, è separato dall'acqua con un processo di asciugatura meccanica [57]. Il materiale risultante può essere rivalorizzato, ad esempio, con il processo che sarà descritto nel Paragrafo 1.2.3. In alternativa, questo residuo è smaltito in discarica oppure per recupero energetico [60].

Relativamente ai processi di riciclo di tipo chimico – fisico oppure puramente chimico, invece, essi sono poco utilizzati a livello industriale perché richiedono, in primo luogo, importanti investimenti a livello impiantistico e sono altamente energivori; secondariamente, necessitano di solventi e reagenti che devono essere gestiti con apposite accortezze relativamente alla sicurezza; essi, inoltre, devono essere opportunamente rigenerati, incidendo negativamente sui costi di gestione dell'impianto; infine, i processi sono molto specifici rispetto alla tipologia di poliaccoppiato che può essere separato, pertanto è richiesto un alto livello di separazione dei materiali in ingresso. Quest'ultimo punto, in particolare, richiede di operare una scelta a livello impiantistico, rispetto a come investire le risorse. Si può scegliere di avere più linee che lavorano in contemporanea su volumi inferiori oppure dilatare i tempi di lavorazione dei rifiuti utilizzando un numero ridotto di linee che devono essere alternate in base al materiale da lavorare.

Di seguito si riporta una breve descrizione dei risultati ottenibili con questo genere di processi in termini di separazione.

I processi di tipo chimico – fisico possono essere fatti sia a freddo sia a caldo. Nel primo caso, gli IPC sono immersi in una soluzione di acqua e solventi e posti in dei vibratorii ad ultrasuoni di grandi dimensioni per circa 48 ore. Se il processo è condotto “a caldo”, invece, la permanenza del materiale a contatto di tensioattivi e acqua bollente oppure vapore è mantenuto per circa quattro ore, ad una temperatura di circa 200 °C [61].

Con queste tecniche si raggiunge la separazione completa dei materiali di partenza (alluminio, polietilene, carta). Il polimero sarà quindi sottoposto a rigranulazione; la carta, inviata alla cartiera per il processo di riciclo; l'alluminio è reimmesso nel ciclo produttivo per riciclo con forni fusori. È doveroso precisare che, nel caso dei processi a caldo, la qualità della parte polimerica è di molto inferiore rispetto a quella di partenza, pertanto le plastiche così ottenute potranno essere reimmesse sul mercato solamente come seconde scelte.

Infine, il processo di riciclo per via puramente chimica prevede di utilizzare un apposito reagente che decompone il polietilene e lascia inalterato l'alluminio. Il metallo può quindi essere riciclato mediante processi di metallurgia secondaria, mentre il polimero sarà nuovamente sintetizzato dalle specie idrocarburiche disciolte nel solvente [61].

### 1.2.3. *EcoAllene® AA00 BASE*

Nell'ambito della rivalorizzazione dei rifiuti da imballaggio, al fine di raggiungere un modello economico di economia circolare, una posizione di primo piano è occupata dall'azienda Ecoplasteam S.p.a. Quest'azienda nata nel 2017, ha brevettato un processo per dare una seconda vita al materiale misto polietilene - alluminio ottenuto al termine del riciclo meccanico (Figura 1.19) per separazione delle fibre di cellulosa dall'IPC [62]. Considerando unitamente il processo di recupero delle fibre di cellulosa e quello brevettato da Ecoplasteam S.p.a per il sottoprodotto, quindi, si può affermare che il poliaccoppiato da tecnologia Tetra Pak® può essere riciclato con approccio open loop (Paragrafo 1.1.3) [62].



**Figura 1.19** – Sottoprodotto del processo di estrazione della cellulosa dal materiale proveniente dalla raccolta differenziata della carta, a seguito del processo di asciugatura meccanica [33].

Il materiale così ottenuto è una materia prima seconda 100 % riciclabile [33] che, essendo costituita prevalentemente da polietilene, con concentrazioni contenute di alluminio, può essere agevolmente formata secondo le tecniche normalmente utilizzate per il polimero come lo stampaggio ad iniezione o rotazionale, il soffiaggio e l'estrusione [63]. Questo materiale, inoltre, è anche facilmente colorabile ed additivabile con opportuni additivi, cariche oppure altre tipologie di polimero [62]. Ciò comporta che trovi una vasta possibilità di utilizzo, per citarne alcuni, nel packaging, nei complementi d'arredo per interni ed esterni, nei giocattoli, nella cancelleria [62]. Attualmente, ad esempio, sul mercato si trovano oggetti per casalinghi in questo materiale, prodotti per una nota catena di supermercati (Figura 1.20).



**Figura 1.20** – Scopa e paletta prodotte in EcoAllene® [64].

Un'altra applicazione che interessa l'EcoAllene® è l'ottenimento di tubi di scarico e raccordi per l'irrigazione [65]. La collaborazione avviata con la Carioca [66], azienda produttrice di cancelleria, porterà inoltre all'introduzione sul mercato di una linea interamente prodotta in questo materiale [65]. Lo stesso sarà anche utilizzato in futuro [65] per prodotti a marchio aziendale da parte di alcune catene della grande distribuzione, tra cui Auchan [67], Carrefour [68] e Conad [69].

Applicazioni in via di sviluppo riguardano, inoltre, attrezzatura per l'edilizia, oggettistica per la casa, il packaging, il settore promozionale [65]. Altre valutazioni in corso, infine, riguardano l'applicazione dell'EcoAllene® nell'ambito della componentistica elettrica, come canaline o coperture per cavi [65]. Queste applicazioni, in particolare, richiedono che il materiale abbia proprietà antifiamma. Da questa proposta nasce il presente progetto sperimentale.

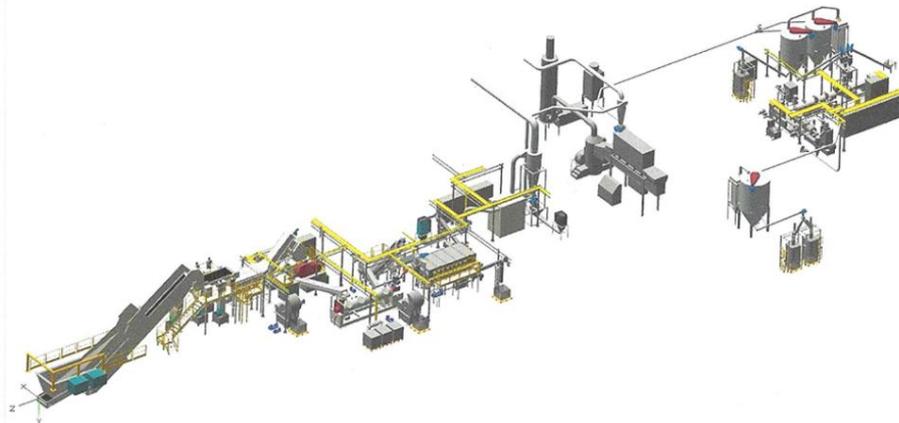
Molti sono i vantaggi legati al materiale. L'EcoAllene®, infatti, nobilita un prodotto secondario che diversamente sarebbe andato distrutto in inceneritore oppure stoccato in discarica e ciò ha dei risvolti positivi sia a livello ambientale sia a livello economico [70].

In primo luogo, il materiale non è disperso nell'ambiente. Secondariamente, esso ha possibilità d'impiego paragonabili, in molti campi, a polimeri ottenuti da materie vergine, ma la produzione di 1 kg di EcoAllene® permette un risparmio energetico pari a 12.000 Kcal rispetto alla stessa quantità ottenuta da fonte fossile [70]. Il materiale, inoltre, può essere nuovamente riciclato al termine della seconda vita utile, portando ad un'ulteriore diminuzione della richiesta di polimero vergine [62].

Allo stesso tempo, la produzione di EcoAllene® permette di far risparmiare alla cartiera tra i 150 €/ton ed i 200 €/ton, ossia il corrispettivo necessario a smaltire il misto di polietilene ed alluminio per incenerimento [70]. Destinare tale materiale secondario a riprocesso, inoltre, evita, con la capacità attuale dell'impianto dell'Ecoplasteam S.p.a., l'immissione in atmosfera di circa 4.700 ton/anno di CO<sub>2</sub>, ottenute nel caso in cui lo stesso materiale fosse smaltito per recupero energetico [70]. Infine, se si considera il vasto impiego degli imballaggi con tecnologia Tetra Pak® discusso nel Paragrafo 1.2.1, emerge che la materia prima con cui è ottenuto l'EcoAllene® è disponibile in un quantitativo che può essere considerato costante (si stima che in Europa il rifiuto di poliaccoppiati si attesti ad oltre 300.000 tonnellate [62]) e, soprattutto, svincolato dalle fluttuazioni del prezzo del petrolio [62]. Infine, ma non ultimo per importanza, l'EcoAllene® è stato escluso dal pagamento della "Plastic tax" (Paragrafo 1.1.6) in quanto materiale riciclato [71].

Volendo esaminare più approfonditamente il processo brevettato per ottenimento dell'EcoAllene® [72], si riporta in Figura 1.21 lo schema dell'impianto produttivo attualmente attivo, nella sede di Spinetta Marengo (AL) [33]. Avente capacità produttiva corrispondente ad un input di circa 7.000-7.500 ton/anno, il che equivale approssimativamente a 6.000 ton/anno di prodotto finito [62].

I dati riportati di seguito, relativi alla struttura dell'impianto e alle procedure utilizzate, sono stati ricavati dal brevetto [72] e da altra documentazione scritta interna all'azienda [73]. Le immagini dei materiali durante le fasi di lavorazione sono state fatte sui prodotti gentilmente forniti dall'azienda.



**Figura 1.21** – Schema dell'impianto di produzione dell'EcoAllene® [70].

Per il tipo di processo di riciclo meccanico operato dalla cartiera cui l'azienda fa riferimento, il materiale in ingresso all'impianto (Figura 1.19) è costituito da balle di materiale misto, tra cui poliolefine, plastica di altra natura, alluminio (circa il 25 %), altri metalli, residui di cellulosa, legno e altri materiali vari. Le balle di materiale, quindi, sono prima di tutto disgregate ed additivate con tappi di polietilene ad alta densità derivanti dalle attività di associazioni preposte, che si occupano della loro selezione.

Segue una prima riduzione di dimensione per mezzo di una triturazione grossolana. Ciò si richiede necessario per facilitare i successivi processi di lavaggio e selezione, in quanto la geometria in uscita dalla cartiera non ha subito grosse modificazioni rispetto a quella dell'imballaggio precedente il trattamento (Figura 1.22).



**Figura 1.22** – Confronto tra una confezione per bevande in IPC aperta (sinistra) ed il sottoprodotto ottenuto dal processo di eliminazione delle fibre di cellulosa fatto in cartiera

Il primo step di lavaggio è fatto in centrifuga orizzontale con acqua, specificamente con l'intento di recuperare parte della porzione di cellulosa residua dal processo di separazione fatto in cartiera, che si discioglie in acqua. La separazione è quindi effettuata con un filtro a pressa, con l'ottenimento del materiale riportato in Figura 1.23, molto ricco in cellulosa. Per questo motivo esso è recuperato e portato in cartiera per essere rivalorizzato.



**Figura 1.23** – Cellulosa ottenuta dal processo di separazione

Il flusso di materiale restante è sottoposto ad un secondo lavaggio in vasca di decantazione in cui, nella parte alta, sono raccolte le poliolefine mentre, nella parte bassa, si depositano i materiali inquinanti a densità maggiore (come, ad esempio, il PET e la PA). In questo secondo lavaggio si ha anche l'eliminazione delle porzioni di alluminio di dimensione maggiore, in quanto la sua densità fa sì che si depositino sul fondo. A causa di questo step di separazione, la concentrazione di alluminio diminuisce dal 25 % a circa il 15 %.

Il materiale di scarto raccolto, di cui se ne può vedere un'immagine in Figura 1.24, deve essere smaltito, per riciclo quaternario o stoccaggio in discarica. Una possibilità di valorizzazione che potrebbe essere indagata in futuro riguarda il suo riciclo come prodotto da blend.



**Figura 1.24** – Materiale misto di scarto ottenuto a seguito della separazione in vasca di decantazione

Il flusso principale a questo punto del processo è costituito da poliolefine, alluminio e impurità minori (si consideri sempre che il materiale proviene da rifiuto, pertanto il controllo che si può fare sugli elementi effettivamente presenti è limitato). Esso è sottoposto ad un'ulteriore riduzione di taglia fino ad ottenere dei “Flakes” di spessore e dimensioni ridotti (Figura 1.25).



**Figura 1.25** – Materiale del flusso principale prima della densificazione.

Il materiale in questa forma, è quindi sottoposto ad un processo di densificazione, che permette di aumentare la densità e la taglia dei frammenti polimerici, rendendoli in tal modo più facilmente dosabili per gravità nel successivo step di estrusione. Come si può vedere in Figura 1.26, a questo livello del processo, è ancora possibile distinguere le poliolefine provenienti dal riciclo di poliaccoppiato (grigie), da quelle attestanti la presenza di tappi (colorate).



**Figura 1.26** – Materiale densificato.

A seguito della densificazione, il materiale è estruso a circa 220 °C – 230 °C in forma di granuli (Figura 1.27). Tale operazione può essere fatta sul materiale tal quale oppure con l’aggiunta di additivi, cariche o altri polimeri, a seconda delle esigenze del cliente finale. Si noti come, in quest’ultima fase del processo, non sia più possibile distinguere il contributo dei polimeri provenienti da riciclo della carta e di quelli da tappo come avveniva al termine della densificazione. Come si può vedere in Figura 1.27 complessivamente la colorazione assunta è grigio intenso con la presenza di “pagliuzze argentate”. Il colore può essere opportunamente modificato con l’aggiunta di coloranti (Figura 1.28).



**Figura 1.27** - EcoAllene® in forma di granulo.



**Figura 1.28** – Gradazioni cromatiche che si possono ottenere per l'EcoAllene® con aggiunta di coloranti. Si noti il tipico aspetto “glitterato”.

Il particolare processo studiato da Ecoplasteam S.p.a permette di ottenere una buona omogeneità di caratteristiche nel materiale, oltre che il tipico aspetto “glitterato” (Figura 1.28), che non sono invece ottenuti con nessun’altro processo simile sinora provato su materiale proveniente da riciclo [74].

### 1.3. Ritardo alla fiamma

Tra le problematiche che affliggono i polimeri e che ne limitano l'utilizzo, una delle principali è la sensibilità alla combustione. Solamente alcune famiglie, infatti, come ad esempio i fluorurati, sono intrinsecamente resistenti alla fiamma. In molti altri casi, tuttavia, buoni risultati possono essere ottenuti per l'aggiunta di appositi additivi.

In previsione di una particolare applicazione finale, che in questo caso riguarda la produzione di canaline o guaine per il rivestimento di cavi elettrici, quindi, è importante sapere i requisiti necessari e le contromisure che possono essere adottate nel caso specifico della famiglia di polimeri di interesse (in questo caso poliolefine). Tali devono poi essere approfonditi specificamente per il polimero in esame (ossia il polietilene da riciclo), in quanto il comportamento può variare in relazione alla struttura chimica e alla presenza di contaminanti nel materiale.

Per comprendere le scelte fatte a livello sperimentale, è quindi indispensabile avere una visione più d'insieme relativamente i meccanismi di combustione e le contromisure adottabili, oltre che sulle problematiche specifiche del materiale in esame.

#### 1.3.1. Generalità sul meccanismo di combustione

Il fenomeno della combustione è, sostanzialmente, una reazione chimica che si verifica quando sono contemporaneamente presenti alcune condizioni. Affinché in un sistema si osservi la fiamma, in primo luogo, è indispensabile che siano presenti contemporaneamente tre elementi: il combustibile, l'ossigeno ed una fonte di calore. Si parla in questo caso di "triangolo di fuoco" (Figura 1.29). I tre fattori, inoltre, devono rispettare determinati valori affinché si verifichino l'innesco ed il mantenimento della combustione. Si parla, in particolare, di "temperatura di auto-innesco" in riferimento al valore minimo di temperatura per il quale si osserva l'innesco della fiamma nel sistema; e di "limite di infiammabilità superiore" e "limite di infiammabilità inferiore" per gli estremi dell'intervallo di concentrazione relativa tra ossigeno e combustibile affinché la reazione si inneschi e proceda.



Figura 1.29 – Triangolo di fuoco nel caso di materiali standard [75].

Da quanto sinora descritto emerge, quindi, che volendo impedire l'innesco ed il mantenimento dell'incendio è sufficiente eliminare uno dei tre elementi del "triangolo di fuoco" dal sistema o, comunque, alterare i valori specifici rispetto ai limiti di riferimento. Ciò è vero per combustibili "tradizionali", siano essi in forma gassosa o liquida.

Nel caso dei polimeri, invece, la situazione è più complicata da descrivere per due motivi. In primo luogo, la combustione avviene in modo diverso a seconda della forma con cui si presenta il polimero, ossia se questo si trova, ad esempio, in forma di manufatto con un certo spessore oppure di film sottile. In secondo luogo, sebbene il materiale si presenti in forma solida

(condensata), sono in realtà i gas dovuti alla sua degradazione termica per esposizione alla fonte di calore esterna, ad essere il vero e proprio combustibile.

Risulta quindi che, analizzando la combustione di un polimero, essa dipenda anche da fattori fisici, oltre che dalla sua chimica; inoltre, il materiale non può essere considerato come una sola entità nel meccanismo di combustione, ma è invece costituito da due specie, una condensata ed una volatile. Si procede quindi alla descrizione del meccanismo di combustione dei polimeri (Figura 1.30), facendo particolare riferimento a quanto avviene per il polietilene, in quanto costituente dell'IPC a tecnologia Tetra Pak® oggetto dello studio.

In Figura 1.30 è riportato lo schema relativo alla combustione di un polimero in generale. Per spiegare a livello temporale come avviene lo sviluppo della fiamma, si inizia considerando il polietilene massivo in fase condensata esposto ad una fonte esterna di calore. A causa dell'energia fornita e per l'assenza di ossigeno nella massa del polimero, avviene una pura degradazione termica (o pirolisi) del materiale.

Nel caso del PE, le reazioni di degradazione procedono per meccanismo radicalico ed iniziano con la rottura della catena principale, a causa della minore energia di legame.

I due radicali così formati sono molto instabili, a causa della scarsa disponibilità elettronica. A questo si contrappone la buona stabilità degli atomi di idrogeno in catena, essendo essi tutti legati a carboni secondari ed aventi come unico atomo esterno un altro atomo di idrogeno. La competizione tra questi due fattori vede prevalere l'instabilità del radicale, quindi lo stadio di propagazione della reazione radicalica avviene prevalentemente (quasi nel 99 % dei casi) per trasferimento di catena per estrazione dell'atomo di idrogeno. Dal procedere di queste reazioni si ha la progressiva riduzione della lunghezza delle catene polimeriche e la formazione di specie idrocarburiche gassose che migrano verso la superficie del polimero, accumulandovisi.

I prodotti volatili formati, continuano ad accumularsi in superficie e, contemporaneamente vanno incontro a termossidazione dovuta alla presenza di ossigeno. A causa dell'aumento di temperatura locale per esposizione della fonte di calore esterna ed al raggiungimento di una concentrazione pari o superiore al "limite di infiammabilità inferiore", si innesca infine la fiamma.

A questo punto, l'ossigeno presente è solamente più coinvolto nelle reazioni di combustione che, producendo calore, aumentano il tasso di degradazione termica del polietilene massivo e favoriscono la formazione di nuovi prodotti gassosi che andranno a partecipare alla combustione. Se il calore è sufficiente a produrre una concentrazione di volatili compresa nei limiti di infiammabilità, la combustione si autoalimenta.

In tale meccanismo si ha inoltre lo scambio di calore verso l'ambiente circostante e la produzione di fumi. Se la combustione avvenisse in modo completo, questi ultimi sarebbero costituiti solamente da vapore acqueo ed anidride carbonica, tuttavia, ciò non avviene nei casi reali e si allontana dall'ambiente di reazione una miscela di gas incombusti di varia struttura chimica.

In Figura 1.30 è, infine, riportata la formazione di un residuo carbonizzato in quanto lo schema riportato è generale per la combustione dei polimeri. Nel caso specifico del polietilene, questa struttura non si forma.

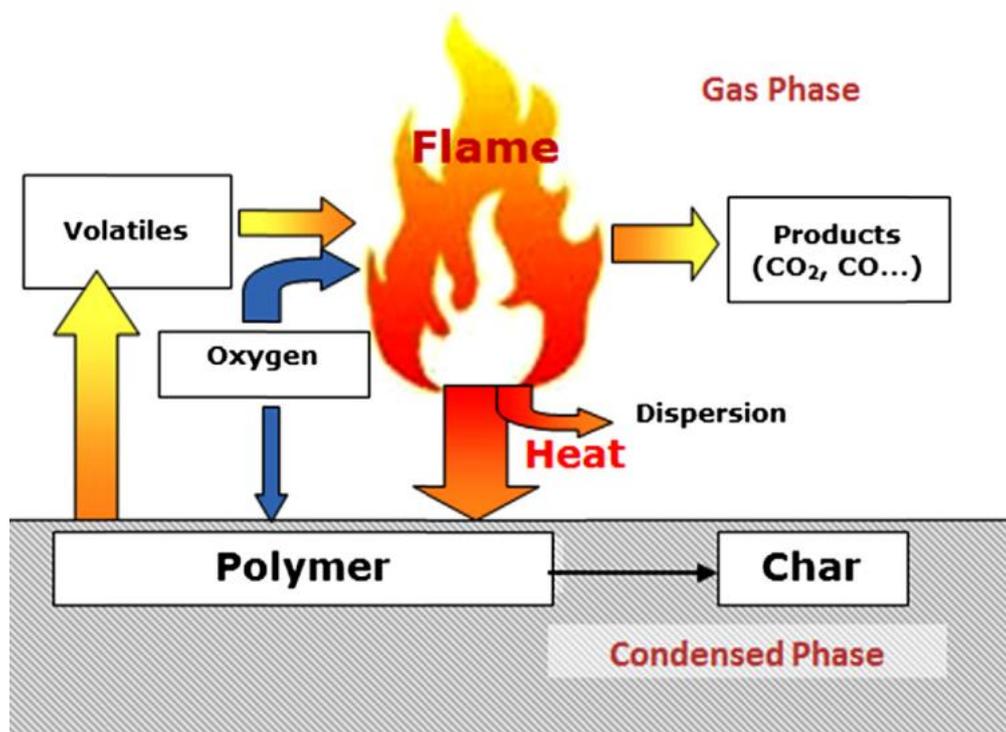


Figura 1.30 – Ciclo di combustione nel caso dei polimeri [76].

Avendo descritto il meccanismo di reazione di può comprendere per quale motivo le poliolefine, come il polietilene, sono particolarmente sensibili alla combustione.

In primo luogo, i radicali che si formano durante la degradazione termica sono molto instabili, pertanto, nonostante la stabilità degli atomi di idrogeno, le reazioni di degradazione hanno una forte tendenza a propagare.

Secondariamente, la concentrazione di ossigeno minima necessaria a far bruciare il polietilene in modo autonomo è prossima al 18 %, a fronte di una sua concentrazione in atmosfera pari al 21 % circa. Ciò comporta che, quando la combustione si innesca, in assenza di interventi esterni, è sempre fornita la concentrazione minima di comburente, pertanto non vi sono ostacoli alla sua propagazione.

In ultimo, contrariamente a quanto avviene per altri polimeri, come le poliammidi, i quali formano uno strato carbonioso durante la combustione a protezione da un'ulteriore degradazione e dalla completa combustione, nel caso del polietilene, non si forma alcuna struttura protettiva. Non vi sono quindi ostacoli alla completa combustione del polimero.

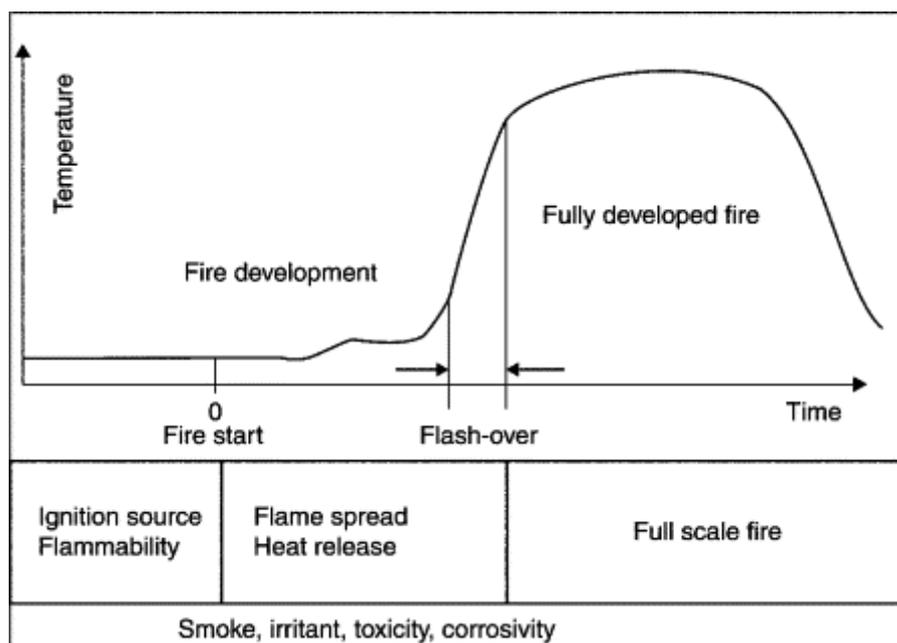
Avendo compreso i meccanismi che portano alla combustione e quali siano i punti deboli delle poliolefine, è possibile approfondire come sia possibile agire al fine di ritardare o ostacolare l'innesco della fiamma. Oltre al meccanismo di combustione vero e proprio, tuttavia, è necessario comprendere anche le dinamiche dell'incendio in termini "macroscopici" e di tempistiche del suo svolgimento.

In Figura 1.31 è riportato uno schema generale di sviluppo dell'incendio, dal momento di inizio irraggiamento, al tempo zero in cui avviene l'innesco fino alla sua estinzione, in un grafico tempo – temperatura. Si possono distinguere, in particolare, tre fasi consecutive. Nella prima, solitamente indicata con la sigla TTI ("Time To Ignition"), si ha l'accumulo dei prodotti gassosi in prossimità della superficie, tuttavia essi non sono ancora in concentrazione sufficiente a sostenere la fiamma che, infatti, si innesca solamente dopo un tempo ("Fire start") che può variare da alcuni millisecondi ad alcuni minuti in relazione al materiale. A seguito dell'innesco

della fiamma si verifica una fase detta di “incendio contenuto” o TGF (“Fire Growth time to Flashover”) ed indicata nel grafico (Figura 1.31) come “Fire development”. Qui la fiamma è presente, ma è ancora possibile intervenire per spegnere l’incendio.

La somma del TTI e del TGF costituisce il TTF ossia il “Time To Flashover”. Dove, con il termine “flashover”, si indica il tempo oltre il quale l’incendio non può più essere controllato né spento, ma è necessario attendere che si estingua da sé.

Nella parte bassa del grafico (Figura 1.31) sono riportati i fattori da considerare nelle varie fasi dell’incendio.



**Figura 1.31** – Rappresentazione generale di un incendio in termini di variazione della temperatura nel tempo.

Nel grafico tempo-temperatura sono riportati il tempo di innesco della fiamma (“Fire start”) ed il tempo di Flashover. Tra il tempo di innesco e quello di Flashover si ha lo sviluppo del fuoco (“Fire development”), oltre il Flashover l’incendio è completamente sviluppato (“Fully developed fire”). Nella parte bassa della figura sono riportati i fattori da considerare durante le varie fasi dell’incendio [77].

Nell’analisi del comportamento di un materiale alla combustione, infine, bisogna considerare due parametri. Il primo, denominato “rischio di incendio”, riguarda le condizioni secondo le quali avviene l’innesco. In questi termini sono da tenere in considerazione la facilità di innesco e l’infiammabilità.

Dopo l’innesco, inoltre, bisogna considerare la “pericolosità dell’incendio”, concetto che esprime l’impatto che la combustione ha sulle persone e sull’ambiente circostante. Le valutazioni su questo parametro sono fatte considerando, tra gli altri, la velocità con cui è prodotto il calore (o Heat Release Rate), il calore totale rilasciato (o Total Heat Evolved), la diffusione della fiamma (o Flame Spread), il potere oscurante e la tossicità dei fumi prodotti (rispettivamente Smoke Opacity e Smoke Toxicity). Il potere oscurante dei fumi è particolarmente importante quando si considera il raggiungimento delle vie di fuga; si stima, infatti, che ogni 12 s di ritardo nella produzione di fumi ad alto potere oscurante, le persone messe in salvo aumentano del 50 %.

Il “rischio di incendio” e la “pericolosità dell’incendio”, infine, sono difficilmente governabili contemporaneamente. Considerando che i due fattori non hanno sempre la stessa importanza nella progettazione di un componente, quindi, solitamente si valuta in relazione all’applicazione a quale aspetto dare maggiore importanza.

Avendo analizzato sia il meccanismo di combustione sia le tempistiche dell'incendio, è possibile comprendere quali contromisure possono essere prese per intervenire sull'incendio stesso. In termini di tempistiche, l'intervento esterno può essere fatto durante il TTI oppure l'FGF. Nel primo caso, si vuole agire ritardando l'innesco e questo può essere fatto diminuendo la concentrazione dei volatili infiammabili oppure il calore cui è esposto il materiale. Relativamente al periodo in cui l'incendio è contenuto, invece, si può scegliere se intervenire sullo spegnimento della fiamma oppure sul ritardo del tempo di flashover. Nei casi in cui si interviene con un ritardo, inoltre, bisogna considerare che il picco di rilascio di calore sarà anch'esso tendenzialmente ritardato.

In realtà è possibile intervenire attivamente anche nella fase di flashover. In questo caso, si può diminuire il calore totale prodotto oppure si può dilatare nel tempo il rilascio di calore, evitando che vi sia invece un rilascio intenso in un tempo contenuto.

In termini di intervento sul meccanismo di combustione, invece, si può intervenire sulla qualità e sulla concentrazione dei volatili prodotti, sulla formazione di strutture protettive nei confronti del substrato oppure sull'avvelenamento della fiamma.

### *1.3.2. Ritardanti di fiamma*

Prima di concentrarsi sull'approccio scelto per il materiale in esame, si procede a fornire una panoramica delle possibilità in termini di ritardanti di fiamma presenti sul mercato. Essi possono essere introdotti nel polimero operando una modifica chimica dello stesso come, ad esempio, tramite una copolimerizzazione. In questo caso è assicurata una distribuzione uniforme e l'assenza di migrazione ed è una scelta obbligata nel caso di geometrie particolari, come ad esempio le fibre. Tuttavia tale approccio richiede che si operi sulla struttura delle molecole, ossia in fase di produzione del polimero; è, pertanto, altamente specifico e solitamente utilizzato solo per casi particolari. L'approccio solitamente adottato è, invece, quello dell'additivazione. Il ritardante, in questo caso, è aggiunto a seguito del processo di polimerizzazione del polimero e può essere direttamente il produttore dell'oggetto polimerico ad estrarre in casa la miscela più idonea. Ciò permette, inoltre, di inserire contemporaneamente più di un additivo, in modo tale da fornire al polimero una copertura maggiore. Se non sono presenti particolari esigenze, infine, la miscela di additivi può essere direttamente fornita in forma di masterbatch.

Le distinzioni importanti a livello di additivi antifiamma riguardano il meccanismo con il quale agiscono, che può essere chimico oppure fisico; e la fase del polimero su cui agiscono, che può essere quella condensata oppure la fase gas. In base alla tipologia di specie chimica utilizzata si distinguono cinque categorie principali di additivi: i sistemi basati su composti alogenati (o sinergici alogeno - metallo); i composti fosforati; gli idrossidi inorganici; i sistemi a comportamento intumescente; i nanocompositi.

Il sistema storicamente più usato è quello basato su composti alogenati oppure sinergici alogeno - metallo aggiunti nella fase condensata. Questo approccio si è mostrato particolarmente efficace, in quanto, mediante meccanismo chimico per inibizione dei radicali idrogeno e ossidrilico, mostra una duplice funzione. Prima dell'innesco della fiamma, infatti, i radicali alogeno sono rilasciati contemporaneamente ai gas derivanti dalla decomposizione, tuttavia i primi sono più reattivi, quindi reagiscono preferenzialmente con i radicali idrogeno ed ossidrilico, formando specie più stabili. Allo stesso tempo, gli alogeni risultano ancora attivi dopo l'innesco, anche in questo caso, nel legarsi alle specie radicaliche libere; si ha, pertanto, la formazione di specie stabili e conseguentemente una diminuzione della velocità di rilascio di calore, responsabile dell'autosostentamento delle reazioni di degradazione. Quando la velocità di rilascio non è più sufficiente a generare una bastevole quantità di volatili, la fiamma si

spegne. Si parla, in questo caso, di avvelenamento della fiamma.

Questo duplice effetto è ottenuto con l'aggiunta di circa il 10 % di additivo, il che assicura il mantenimento delle proprietà meccaniche originali del polimero. Tale approccio, tuttavia, è caduto in disuso in quanto nocivo per l'uomo. Gli alogeni, infatti, sono veicolati da molecole organiche, le quali, rilasciano diossine ed altre sostanze tossiche a seguito della liberazione del radicale. Per tale motivo, attualmente, l'impiego è limitato ad ambiti in cui non è possibile raggiungere lo stesso livello di protezione con soluzioni alternative, oppure nelle aree del mondo in cui non sono ancora in vigore restrizioni specifiche.

Una seconda possibilità di additivo antifiamma è l'utilizzo di composti fosforati. Essi agiscono similmente a quanto descritto per i composti alogenati, ad eccezione che la specie radicalica attiva, in questo caso, è il radicale  $PO\cdot$ . Esso è inserito nel polimero tramite catene organiche oppure inorganiche, che hanno la funzione di compatibilizzanti. Tra le sostanze più usate ci sono l'APP (ammonio poli-fosfato) ed il TTP (tri-fenil fosfato).

Come nel caso precedente, l'azione antifiamma consiste nell'avvelenamento della fiamma oppure nella prevenzione dell'innesco ad opera di meccanismi chimici che vedono coinvolta sia la fase condensata sia la fase gassosa. Dal confronto, inoltre, emerge che la formazione di acido fosforico nella fase condensata come intermedio di reazione, catalizza la carbonizzazione del polimero, riducendo la produzione di volatili.

Questa soluzione, tuttavia, è meno efficiente rispetto ai composti alogenati perché è necessario uno step aggiuntivo di reazione per la formazione della specie radicalica; inoltre questa è meno nobile rispetto agli alogeni, quindi la costante cinetica di reazione è minore. Ciò comporta che sia necessario utilizzare una concentrazione maggiore di additivo, fino anche al 20-25 %, il quale, tuttavia, agisce da plastificante intaccando le proprietà meccaniche del polimero ed aumentando i costi. Anche l'impatto a livello ambientale non è ancora stato completamente studiato, ma si suppone che anche in questo caso si abbia la formazione di specie potenzialmente tossiche per l'uomo.

Un sistema molto utilizzato, invece, riguarda gli idrossidi inorganici di alluminio  $Al(OH)_3$  e di magnesio  $Mg(OH)_2$ . Si sfrutta, in particolare, la reazione di disidratazione che interessa questi idrossidi all'aumento della temperatura, e che avviene, nel caso dell' $Al(OH)_3$  tra i 180 °C ed i 220 °C (Reazione 1) e per l' $Mg(OH)_2$  tra i 325 °C ed i 350 °C (Reazione 2).



Il meccanismo con cui avviene la protezione nel caso della presenza di idrossidi è di tipo fisico, ed interessa principalmente la fase condensata, con un triplice effetto. In primo luogo, la formazione dell'ossido è endotermica, pertanto si ha una sottrazione di calore corrispondente a circa 350 cal/g al procedere delle reazioni. Inoltre, la formazione dell'ossido va a costituire uno scudo termico isolante sulla superficie del polimero; la natura ceramica della nuova struttura, infatti, fa sì che essa abbia una capacità termica maggiore del polimero e, pertanto, assorba parte del calore che, sarebbe invece stato assorbito dal materiale di partenza. Infine, l'acqua che si forma nella fase condensata a queste temperature non è stabile in forma liquida, pertanto passa in fase vapore consumando una porzione di calore pari al suo calore latente di vaporizzazione.

Questi tre fenomeni portano alla diminuzione della temperatura e, conseguentemente, al rallentamento della degradazione termica cui è soggetta la fase condensata. Nel caso in cui la

riduzione di produzione di volatili scenda al di sotto del valore di autoalimentazione, la fiamma si estingue.

Le reazioni che interessano gli idrossidi inorganici hanno, inoltre, anche un effetto sulla fase gas. L'acqua in forma gassosa, infatti, diluisce la concentrazione dei prodotti volatili della degradazione del polimero. Questo fa sì che la concentrazione critica oltre la quale si ha l'innescò sia ritardata nel tempo e che, allo stesso tempo, si abbia la riduzione dell'opacità dei fumi prodotti.

Nonostante questi additivi siano a basso impatto ambientale, la loro efficacia è molto bassa a causa delle contenute quantità di calore eliminate dai tre fenomeni sopra descritti. È necessario, infatti, inserire una concentrazione di idrossido pari al 50 % - 60 % in massa rispetto al polimero. Ciò comporta che vi siano importanti modificazioni nel comportamento meccanico del materiale, non sempre compatibili con l'applicazione finale.

Anche a livello di lavorazione sussistono delle limitazioni, soprattutto nel caso dell'idrossido di alluminio. La reazione di disidratazione, infatti, avviene in un intervallo di temperature compatibile con quello di lavorazione di alcuni polimeri (come il polipropilene e le poliammidi). Ciò comporterebbe l'inattivazione dell'additivo durante la lavorazione. In fase di progettazione è importante, quindi, selezionare l'additivo in base sia alla tipologia di polimero sia al processo produttivo, eventualmente utilizzando una miscela di additivi diversi, che assicurano uno spettro maggiore di copertura.

Altri additivi molto usati nell'ambito del ritardo alla fiamma sono quelli a carattere intumescente. Essi sono in grado di sviluppare una struttura carboniosa multicellulare superficiale che costituisce una barriera fisica al passaggio dell'ossigeno e del calore verso il polimero e al gocciolamento del materiale stesso. Per tale motivo gli additivi intumescenti possono essere inseriti nella miscelazione del materiale oppure posti direttamente in superficie (ad esempio, inserendoli in vernici).

Questo sistema verte principalmente ad intervenire sulla degradazione termica del materiale, in quanto le reazioni sono più lente di quelle di combustione. Allo stesso tempo, l'additivo è attivo anche in caso di innescò della fiamma, in quanto previene il gocciolamento del polimero ed isola il substrato dalla fiamma, essendo la barriera carboniosa non combustibile.

Gli additivi intumescenti sono caratterizzati da una temperatura di soglia, oltre la quale si ha la formazione dello strato protettivo. Questo si ottiene grazie alla presenza contemporanea di tre elementi: un catalizzatore; un agente carbonifico; un agente spumifico.

Il primo serve ad assicurare che le reazioni che portano alla formazione della barriera avvengano più velocemente delle reazioni di degradazione loro concorrenti. Il catalizzatore è rappresentato solitamente da un acido inorganico (come ad esempio l'acido fosforico), che può essere presente già attivo in loco oppure è inserito tramite un suo precursore.

L'agente carbonifico serve invece ad avere le pareti della struttura cellulare. Questo ruolo può essere rivestito dal polimero stesso quando questo è in grado di formare una struttura carbonizzata all'aumentare della temperatura, oppure da una sostanza appositamente inserita, costituita da una struttura molecolare ricca in carbonio e simile ad uno zucchero.

Infine, l'agente spumifico assicura l'espansione della barriera carboniosa grazie all'emissione di ammoniaca. Questa specie è ottenuta da composti azotati, che possono essere organici o inorganici.

I tre componenti del sistema intumescente possono essere inseriti come specie distinte, ma si possono anche trovare sostanze che ne contengono più di uno. Ne è un esempio l'APP (ammonio poli-fosfato), al cui interno si ritrovano sia l'ammoniaca (ag. spumifico) sia il catalizzatore (per formazione di acido poli-fosforico). La concentrazione relativa necessaria tra i componenti dipende strettamente dal polimero che si sta additivando, ma complessivamente il

sistema deve rappresentare circa il 15 % - 20 % della massa finale. Questo approccio, infatti, è molto efficiente: la barriera fisica protegge il substrato polimerico dalla fiamma ed allo stesso tempo limita l'emissione dei fumi dovuti alla degradazione; inoltre, aumenta la concentrazione di ossigeno necessaria per avere l'innesco della fiamma.

Alcuni fattori, tuttavia, possono limitarne l'efficacia. In primo luogo, affinché avvengano le reazioni per la formazione della barriera è indispensabile che i tre elementi sopra descritti siano vicini tra loro nel momento in cui è raggiunta la temperatura critica. Ciò potrebbe non avvenire a causa di una cattiva dispersione degli additivi oppure della loro migrazione nel tempo, con formazione di "isole di additivo". Inoltre, queste sostanze fungono da plasticizzanti nei confronti del polimero, pertanto si ha la modificazione delle proprietà meccaniche. Affinché la barriera sia effettivamente efficace, infine, il suo spessore deve essere di almeno quattro volte maggiore rispetto a quello del componente.

In ultimo, si descrive l'effetto dell'aggiunta nel polimero di cariche di dimensione nanometrica. Quelle più tipicamente usate sono le argille, come la montmorillonite, ma anche i nanotubi di carbonio trovano campo d'impiego.

Per questi additivi risultano particolarmente importanti i parametri geometrici piuttosto che la loro concentrazione. Quando le dimensioni sono inferiori al micrometro, infatti, i valori di massima intensità di calore emesso durante la combustione mostrano importanti riduzioni con l'introduzione di solamente il 5 % in massa di additivo. Inoltre, non si ha un'ulteriore diminuzione consistente aumentando ulteriormente la concentrazione, il che vuol dire che con solamente il 5 % è assicurata la copertura di tutto il polimero. Con la stessa concentrazione di additivo di dimensione confrontabile al millimetro, invece, si ottiene un comportamento spiegabile con il minor quantitativo di polimero presente, ma che non evidenzia sinergia con l'additivo.

Anche la morfologia ha una sua valenza sull'intensità massima del calore prodotto. In particolare, la situazione risulta più favorevole quando la nanocarica si presenta in forma di foglietto (o platelet).

L'effetto sulla riduzione dell'intensità massima di calore si spiega con il contemporaneo verificarsi di due meccanismi, uno di tipo fisico ed uno di tipo chimico. Il primo, è legato alla diminuzione della viscosità del polimero a causa dell'aumento di temperatura. Ciò permette alle nanocariche di migrare in superficie, andando a costituire uno strato protettivo nei confronti del calore e che, allo stesso tempo, ostacola la fuoriuscita dei volatili. A causa della grande superficie specifica delle cariche e dei gruppi acidi presenti, inoltre, si ha anche un'interazione di tipo chimico con il polimero. Tali gruppi, infatti, promuovono la deidrogenazione ossidativa rispetto alla degradazione termica. Si assiste quindi ad un aumento della concentrazione di gruppi aromatici (più stabili alla combustione) a scapito del rilascio di residui idrocarburici volatili.

Nella pratica, le nanocariche sono spesso utilizzate in aggiunta ad altri tipi di additivi antifiamma, al fine di ridurre il gocciolamento (effetto "anti-dripping").

### *1.3.3. Approcci utilizzati per il PE (letteratura)*

Volendo additivare con antifiamma il materiale derivante dal riciclo di IPC con tecnica Tetra Pak<sup>®</sup>, indicato nel presente documento con la sigla PEAL, si è proceduto a cercare in letteratura quali approcci fossero finora stati provati, avendo cura di selezionare solamente i documenti relativi al materiale proveniente da riciclo. Tuttavia non sono stati trovati documenti relativi al trattamento di questo materiale nell'ottica di un suo ritardo alla fiamma.

In letteratura si trovano, invece, riferimenti di caratterizzazioni del PEAL su più livelli. Una panoramica delle caratteristiche è fornita da Lopes et al. [78]. In questo studio il materiale è sottoposto, in primo luogo, ad analisi FTIR, in cui sono state identificate le specie chimiche relative all'LDPE ed all'EMAA (polietilene – co - acido metacrilico), usato come additivo di processo. Nello stesso ambito sono state fatte delle considerazioni relativamente la morfologia delle catene polimeriche.

Nello stesso studio sono state eseguite anche l'analisi termogravimetrica (TGA) in atmosfera ossidante e la calorimetria a differenziale a scansione (DSC), i cui dati ottenuti sono stati confrontati con un LDPE scelto come riferimento. Quanto emerge è che in presenza di alluminio si ha un aumento della stabilità termica in temperatura del polimero, oltre che un aumento della cristallinità dell'LDPE. Contestualmente sono anche state misurate la concentrazione di alluminio nel materiale (15 %) e le temperature caratteristiche di cristallizzazione (93 °C) e fusione (107 °C).

Il comportamento reologico è stato analizzato al confronto del Melt Flow Index (MFI) del PEAL con quello di un LDPE di riferimento. Il materiale riciclato, in particolare, mostra un MFI pari a 3,5 g/10 min, valore più che dimezzato rispetto al polimero vergine.

Nello stesso documento, inoltre, è riportata un'immagine SEM della superficie del PEAL stampato ad iniezione.

Lopes et al. hanno sottoposto il materiale sia ad analisi dinamo-meccanica (DMA) sia a test di trazione sia a prova di impatto con metodo Izod. Quanto emerge nel caso del materiale riciclato è che questo ha un comportamento più fragile (allungamento percentuale a rottura pari al 46 % invece di 92 %; resistenza all'impatto 302 J/m a fronte di una non rottura) ed un modulo di Young maggiore rispetto al polimero vergine (164 MPa a fronte di 93 MPa). Lo sforzo massimo a rottura è invece confrontabile (11 MPa invece di 10 MPa).

Le analisi TGA e DSC sul PEAL sono anche state fatte da Hidalgo – Salazar et al. [79] ottenendo risultati confrontabili con quelli di Lopes et al. [78], fatta eccezione per la concentrazione di alluminio rilevata (25 %).

Anche Arylmis et al. [80] hanno esaminato le proprietà a trazione del materiale, tuttavia i valori finali ottenuti (allungamento a rottura pari a 4,99 %; modulo di Young pari a 682 MPa; sforzo massimo a rottura pari a 16,8 MPa) non sono confrontabili con i corrispettivi riportati nello studio precedente. Ciò potrebbe dipendere dai differenti parametri di prova utilizzati.

Nello studio, inoltre, il PEAL è stato anche oggetto di test a flessione a tre punti, da cui sono stati ricavati il valore dello sforzo massimo a rottura in flessione ed il modulo a flessione (rispettivamente 19,8 MPa e 809 MPa).

Il maggior interesse nei confronti delle proprietà meccaniche del riciclato è legato, principalmente, agli studi che si stanno facendo relativamente all'impiego del PEAL in composito. Si trovano, infatti studi relativi al suo impiego insieme a fibre di origine naturale, come nel caso di Muñoz-Vélez et al. [81] e Hidalgo et al. [79] che hanno investigato compositi con differenti concentrazioni di fibra di Fique (*Furcrea Macrophylla* [82] o *Furcrea Andina* [83]), tipica della Colombia, da cui si ricavano storicamente fibre lunghe. Altre proposte di applicazione riguardano un materiale costituito principalmente da PEAL riciclato e concentrazioni minori di altri polimeri, come nello studio di Arylmis et al. [80] relativo a blend con il PET.

Per quanto riguarda l'additivazione di PEAL con antifiama, in assenza di documenti in letteratura, si è deciso di attingere alle fonti relative al polietilene vergine additivato, in quanto esso è il costituente principale dell'EcoAllene®. Gli approcci antifiama riportati in letteratura per il polietilene, in particolare, sono di due tipi: con additivi intumescenti e con idrossidi inorganici. Entrambi saranno approfonditi di seguito.

Si precisa che i documenti di seguito riportati sono stati selezionati tra quelli reperibili in letteratura, prestando particolare attenzione alla reperibilità sul mercato degli additivi utilizzati. Tale scelta è legata alla volontà di mantenere quanto più semplice e fruibile la formulazione finale.

Inoltre, è importante sottolineare che i documenti si riferiscono a studi fatti su polietilene a bassa oppure alta densità, ma in tutti i casi questo materiale è vergine. Ciò comporta, in primo luogo, che la morfologia delle catene possa incidere in modo più o meno importante sul comportamento finale del materiale e che anche la presenza di contaminanti possa alterarne la funzionalità.

#### *1.3.3.1. Additivo intumescente*

Facendo riferimento ai sistemi a carattere intumescente, l'approccio più frequentemente adottato è quello basato sulla combinazione di APP (ammonio poli-fosfato) e PER (pentaeritritolo), sebbene l'efficacia nel caso del polietilene sia bassa [84] a causa della bassa compatibilità del PER con la matrice [85]. Questo, infatti, tende ad essudare e a dissolversi in acqua, quando presente. I risultati ottenuti, tuttavia, non sono univoci e si trovano in letteratura molti riferimenti di sistemi IFR (Intumescet Flame Retardant) basati su APP e PER ulteriormente additivati oppure nei quali è stato sostituito l'agente carbonifico.

Nel lavoro di Han et al. [84] è riportata una miscelazione che non prevede un agente carbonifico esterno: il materiale finale è costituito al 67 % in massa da LLDPE e dal 33 % di APP. La miscelazione è stata sottoposta solamente alla misurazione dell'indice di ossigeno LOI, da cui è emerso che questo è aumentato da circa 17 % a 22,6 %.

Kanal et al. [86] hanno utilizzato lo stesso approccio per una miscelazione al 70 % di HDPE ed al 30 % di APP. I dati ottenuti relativamente al LOI sono concordi a quanto ottenuto precedentemente da Han. Il valore finale di LOI in questo caso è pari al 23,4 %.

Relativamente all'utilizzo di miscelazioni IFR contenenti PER come agente carbonifico, si riporta quanto osservato da Lu et al. [85] e da Wu et al. [87].

Nel primo caso [85], le formulazioni sono state testate all'UL-94, inoltre è stato registrato il loro comportamento durante la combustione con il cono calorimetro ed è stato misurato il LOI. Il materiale base è costituito da 75 % di HDPE con aggiunta del 25 % in massa di EVA come compatibilizzante. Durante lo studio preliminare, inoltre, a questa formulazione è stato aggiunto il 5 % in massa di montmorillonite modificata con gruppi organici (OMT) al fine di sopprimere il gocciolamento osservato nel test LOI.

Per l'additivazione con IFR, è stato scelto il rapporto 3:1 tra APP e PER [85]. Le due miscelazioni testate hanno visto, rispettivamente, l'utilizzo del 35 % e del 40 % in massa di IFR. In entrambi i casi è stata raggiunta la classificazione V0 all'UL-94 a fronte di un fallimento del materiale di partenza. Notevoli miglioramenti sono stati osservati anche nel caso del LOI e della prova al cono calorimetro. L'indice d'ossigeno, infatti, ha raggiunto i valori di 34 % e 42,5 % rispettivamente, attestando quindi il materiale tra gli autoestinguenti. L'intensità di picco di calore emesso durante la combustione ha visto una riduzione di quasi sette volte per la concentrazione inferiore di IFR e prossima a dieci volte nell'altro caso. È stato registrato, infine, un ritardo sia nel tempo di innesco (aumentato di 4 s in un caso e 11 s nell'altro) sia in quello di picco (rispettivamente aumentato di 204 s e 279 s).

Wu et al. [87] hanno invece testato una formulazione con rapporto APP-PER pari a 3:2, con concentrazione di IFR corrispondente al 30 % della massa totale. Del materiale ottenuto è stato misurato il LOI, corrispondente a 24,5 %. In termini di classificazione UL-94, inoltre, il materiale è stato classificato V1.

Nei lavori sopra riportati, inoltre, sono state proposte delle possibili varianti al sistema IFR. Han et al. [84] hanno introdotto, in primo luogo, la melammina (MN), da utilizzare in miscela APP-PER-MN in rapporto 5:3:2, al 30 % sulla massa totale di materiale. Il LOI ottenuto in questo caso è prossimo al 25 %. Nello stesso lavoro è inoltre proposta l'aggiunta del 23 % di EG (expandable graphite) al fine di aumentare lo spessore dello strato intumescente, sia nel materiale composto dal 67 % di polietilene e dal 13 % circa di APP, sia in quello composto dal 67 % di polietilene e dal 13 % circa di miscela IFR modificata. I valori di LOI ottenuti in questi casi sono stati, rispettivamente, del 31,2 % e del 34,1 %.

Kanal et al. [86] hanno invece proposto l'introduzione del 7,5 % di THEIC (tris(2-hydroxyethyl) isocianurato). Il sistema, contenente anche il 70 % di HDPE ed il 22,5 % di APP (rapporto APP:THEIC=3:1), ha effettivamente mostrato un ulteriore aumento del LOI fino al 31,5 %. Questa miscelazione, inoltre, è stata confrontata con l'HDPE di partenza relativamente alla prova al cono calorimetro. Sebbene sia stata riscontrata una riduzione di oltre tre volte dell'intensità massima del calore emesso, ed il tempo di picco sia aumentato di quasi il 50 %, il tempo di innesco ha subito una riduzione di quasi il 70 % rispetto al valore del materiale non additivato.

Il lavoro svolto da Lu et al. [85], si è concentrato sulla sostituzione del PER quale agente carbonifico con poliammide, con l'eventuale aggiunta di OMT. Il sistema IFR, in questi casi, prevede un rapporto 3:1 tra APP e poliammide. Come nel caso della miscelazione con il PER, inoltre, sono state testate due concentrazioni per ogni sistema IFR, pari al 35 % in massa ed al 40 % in massa. In tutti i casi il materiale esente da OMT ha mostrato il comportamento peggiore. Quanto osservato in presenza di nanoclay, invece, è confrontabile in termini di LOI con additivo al 35 % e come comportamento alla prova UL-94 al 40 %, a quanto ottenuto per il IFR composto da APP e PER. I risultati complessivamente migliori sono comunque quelli ottenuti con la miscelazione contenente il PER.

Infine, Wu et al. [87] si sono concentrati sulla diminuzione dei fumi in termini di opacità e tossicità. L'alternativa proposta ha previsto l'utilizzo di borato di zinco ultrafine (UZB) con le seguenti proporzioni, 70 % di LDPE, 25,8 % di IFR (APP:PER=3:2) e 4,2 % in massa di UZB. Oltre ad aver ottenuto incoraggianti risultati in termini di soppressione di fumi, la formulazione proposta è risultata classificabile V0 per quanto riguarda la prova UL-94 ed il LOI è aumentato al 26,2 %.

Relativamente all'effetto dell'additivazione con IFR sulle proprietà meccaniche del polimero, tra i documenti sopra citati solamente il lavoro di Kanal et al. [86] relativo alle formulazioni con APP e THEIC riporta le caratteristiche dei materiali finali. In particolare, all'aumentare della concentrazione di additivo è stata riscontrata la diminuzione dello sforzo massimo a rottura e dell'allungamento a rottura in trazione. Al contrario, nel caso della flessione lo sforzo massimo a rottura è aumentato con l'aumento di additivo, così come il modulo a flessione.

#### 1.3.3.2. *Idrossido inorganico*

Per questa tipologia di ritardanti alla fiamma, il materiale bibliografico a disposizione è più ampio. Sono state provate diverse formulazioni che prevedevano sia l'utilizzo di un solo additivo inorganico, sia la combinazione dei due, sia l'aggiunta di altre cariche.

Wang et al. [88], ad esempio, hanno indagato il comportamento di miscele costituite da LLDPE e idrossido di magnesio (MH), con concentrazioni di additivo comprese tra il circa il 47 % ed il 60 %. I materiali sono stati oggetto di analisi al cono calorimetro e misurazione del LOI. Per quanto riguarda l'indice di ossigeno, esso è aumentato con il quantitativo di MH, spaziando tra il 22,0 % ed il 25,5 %. Miglioramenti sono anche stati riscontrati nella prova al cono, in cui il

tempo di innesco è stato ritardato di 9 s – 42 s; inoltre, l'intensità massima di picco si è ridotta, in media, ad un quarto del valore iniziale (passando da oltre 900 kW/m<sup>2</sup> a circa 200 kW/m<sup>2</sup>); infine, anche l'intensità massima dell'indice SEA, relativo ai fumi, ha avuto una riduzione da oltre 1200 m<sup>2</sup>/kg ad un valore compreso tra circa 500 m<sup>2</sup>/kg e 240 m<sup>2</sup>/kg.

Nello stesso lavoro è stata proposta anche un'ulteriore additivazione con fosforo rosso, EG oppure EVA. Per nessuna di esse, tuttavia, è stato raggiunto un compromesso di resistenza al fuoco paragonabile con le miscele contenenti solo idrossido di magnesio, a causa della riduzione del tempo di innesco (EG) oppure per l'assenza di effetti relativamente la soppressione sui fumi (fosforo rosso). Si ricorda inoltre che il fosforo rosso non è una scelta comune in termini di ritardo alla fiamma in quanto i reagenti con cui è prodotto sono particolarmente pericolosi da maneggiare.

L'idrossido di magnesio è stato oggetto di studio anche per Lenza et al. [89], i quali hanno analizzato l'HDPE additivato con concentrazioni di MH variabili tra il 10 % ed il 55 % in massa. In termini di stabilità termica questi materiali hanno mostrato una diminuzione della temperatura di inizio degradazione in aria dell'ordine di circa 20 °C; allo stesso tempo, il polimero additivato ha mostrato un aumento della temperatura della massima velocità dello step degradativo di circa 50 °C, oltre che un aumento del residuo finale all'aumentare della concentrazione di idrossido di magnesio.

Relativamente al LOI, tutte le formulazioni testate hanno mostrato un aumento dell'indice di ossigeno, il cui valore finale è compreso tra 20,1 % e 29,2 %. Alla prova UL-94, tuttavia, solamente i materiali contenenti il 50 % e il 55 % di MH hanno superato il test, classificandosi V0. Al di sotto del 50 %, inoltre, è stato osservato gocciolamento.

Per quanto riguarda il comportamento a combustione, infine, la tendenza generale è di un miglioramento dei valori registrati all'aumentare della concentrazione di additivo. Il tempo di innesco inferiore è stato registrato nel caso del polimero contenente il 10 % di MH, questo era equivalente a quello dell'HDPE tal quale. All'aumento della concentrazione di idrossido, il tempo di innesco è progressivamente aumentato, per raggiungere un valore di 34 s maggiore con il 55 % di MH. Variazioni nel comportamento sono anche state osservate per l'intensità massima di picco del calore prodotto. Esso, infatti, è ridotto da 1146 kW/m<sup>2</sup> dell'HDPE tal quale ad un valore compreso tra 688 kW/m<sup>2</sup> e 124 kW/m<sup>2</sup>. Con l'introduzione di solamente il 10 % di additivo, quindi, la riduzione in termini di intensità di picco è dell'ordine del 40 %.

Quanto osservato nel caso del tempo di picco, invece, ha un andamento non lineare. In particolare, per le miscele contenenti tra il 10 % ed il 30 % di MH è stato osservato un aumento del tempo compreso tra i 93 s ed i 398 s; per concentrazioni di idrossido maggiori o uguali al 35 %, invece, il valore registrato è inferiore a quello del materiale di partenza di circa 130 s.

Anche Liu [90] ha esaminato una miscela contenente idrossido di magnesio, in questo caso la concentrazione di additivo rispetto alla matrice di LDPE è pari al 52 %. In accordo a quanto osservato da Lenza et al., la stabilità termica del materiale additivato mostra la riduzione della temperatura di inizio degradazione, a fronte di un aumento di quella dello step principale di diminuzione di massa. Il LOI, infine, è aumentato da 22 % a 25 %.

Zhang et al. [91] hanno invece approfondito l'effetto dell'additivazione con idrossido di alluminio (ATH). Dalle prove eseguite al cono calorimetro su polietilene additivato rispettivamente al 20 % ed al 40 % in massa emerge una riduzione del tempo di innesco di 12 s e 8 s. Inoltre, si registra anche un peggioramento dell'indice SEA, il quale aumenta da 313 m<sup>2</sup>/kg a 343 m<sup>2</sup>/kg e 430 m<sup>2</sup>/kg. Al confronto dell'intensità massima del calore rilasciato e del calore totale rilasciato (THR), tuttavia, è stata riscontrata una riduzione del 45 % e del 73 % per il picco massimo, mentre il calore complessivo passa da 65 MJ/m<sup>2</sup> a 60 MJ/m<sup>2</sup> e 51 MJ/m<sup>2</sup>. L'introduzione nella miscela di concentrazioni variabili di argilla modificata con composti

organici, infine, ha ulteriormente peggiorato il comportamento del materiale additivato in termini di anticipazione della degradazione e qualità dei fumi.

Nonostante gli aspetti negativi, tuttavia, questo approccio è interessante in quanto, per una stessa concentrazione di polimero, è inserita una percentuale inferiore di idrossido inorganico seppur mantenendo valori confrontabili in termini di tempo di innesco, intensità massima di calore emesso, ed una riduzione del calore totale emesso. Ciò permette quindi di avere un comportamento circa equivalente in termini di anti-fiamma sebbene siano diverse le caratteristiche meccaniche, che saranno affrontate al termine del presente paragrafo.

Ciò considerato, altri studi hanno indagato la possibilità di sfruttare l'argilla nanometrica come barriera al passaggio della massa e del calore, in aggiunta agli idrossidi inorganici. Zhang et al. [92] hanno analizzato il comportamento di un materiale costituito da LDPE ed EVA. Questo studio è stato preso in considerazione in quanto l'EVA commercialmente trova anche impiego come plasticizzante all'interno del polietilene.

Il materiale di partenza è stato modificato introducendo sia solamente l'additivo inorganico al 68 % in massa, ATH oppure MH, sia aggiungendo contemporaneamente il 63 % di idrossido e il 5 % di argilla nanometrica modificata superficialmente con catene organiche. I materiali così ottenuti sono stati confrontati in termini di stabilità termica e comportamento alla combustione al cono calorimetro. Relativamente alla stabilità termica, sia in aria sia in azoto, per tutte le formulazioni provate sono stati mantenuti i due step degradativi del materiale. Tranne nel caso dei materiali contenenti MH analizzati in aria, tuttavia, è stata rilevata un'anticipazione della temperatura di inizio degradazione dell'ordine delle decine di gradi, confrontabile nel caso dei materiali con e senza nanoclay.

La presenza di idrossido inorganico, ha mostrato di ritardare di circa una decina di gradi il secondo step degradativo; questo effetto, è però annullato in caso di presenza di argilla e, nel caso delle TGA condotte in azoto, la temperatura risulta addirittura inferiore rispetto a quella del materiale di partenza.

Al cono calorimetro, inoltre, è stato osservato che contrariamente a quanto riportato nel lavoro precedente [91], l'introduzione di nanoclay non altererebbe in alcun modo il tempo di innesco [92]. Tale carica non interviene nemmeno sul primo intenso rilascio di calore durante la combustione, ma risulta attiva solamente nei confronti del secondo picco, che risulta pressoché annullato [92]. Come osservato nel caso del solo polietilene additivato con ATH [91], infine, anche in questo caso si ha un peggioramento relativamente alla qualità dei fumi, al confronto del materiale ritardato alla fiamma in assenza e presenza di argilla [92].

Il comportamento a combustione del PE additivato da idrossido di magnesio e nanoclay, in particolare, è stato oggetto di approfondimento nei lavori di Lenza et al. [89] e Liu [90]. In entrambi i casi è stata usata la montmorillonite (MMT) sia tal quale sia compatibilizzata con gruppi organici (OMMT).

Nel primo caso le due formulazioni sono costituite da 45 % di HDPE, 5 % di MMT oppure OMMT e 5 % di EVA, usato come compatibilizzante. In termini di stabilità termica in aria, in particolare, il materiale contenente OMMT ha mostrato un comportamento comparabile con quello del materiale in sua assenza (diminuzione temperatura inizio degradazione e aumento temperatura step di perdita di massa), descritto precedentemente.

Anche relativamente al LOI ed all'UL-94, la presenza di MMT/OMMT ed EVA risulta poco influente. A parità di concentrazione della matrice (45 % in massa HDPE), infatti, il LOI è pari a 29,2 % se è presente solo MH mentre vale 28,3 % (MMT) e 29,6 % (OMMT) se additivato. In termini di classificazione UL-94, inoltre, è mantenuto il livello V0 già raggiunto per sola aggiunta di idrossido di magnesio, così come l'assenza di gocciolamento.

Esaminando, infine, i dati relativi al cono calorimetro, l'intensità massima del picco è confrontabile a parità di quantità di HDPE presente, in assenza o presenza di MMT/OMMT e

EVA. Anche il tempo cui è registrato il picco di massima intensità di calore emesso non mostra miglioramenti nella variazione della formulazione: se nel caso dell'MMT si ha una riduzione del valore di circa 30 s, in presenza di OMMT essa è anticipata di oltre 200 s rispetto alla miscela HDPE/55%MH. Infine, rispetto alla formulazione di riferimento, si ha una riduzione del tempo di innesco di circa 20 s, a parità di quantità di matrice.

Anche nel secondo caso Liu [90] ha fatto un confronto del comportamento delle diverse formulazioni a parità di quantità di matrice. Nello specifico, 48 % in massa LDPE, 48 % MH e 4 % di MMT oppure OMMT. In questo caso, la stabilità termica delle formulazioni differisce rispetto a quella del materiale contenente solo MH. La temperatura di inizio degradazione, infatti è inferiore di circa 20 °C nel caso dell'OMMT e superiore di 5 °C con l'MMT, ed in tutti i casi essa è comunque inferiore rispetto a quella del polimero tal quale; l'andamento delle temperature di perdita di massa pari al 50 % ( $T_{0,5}$ ) seguono lo stesso andamento, con una diminuzione di circa 30 °C nel caso dell'OMMT e un aumento prossimo ai 10 °C per l'MMT. Infine, come osservato da Lenza et al. [89], l'introduzione di MMT oppure di OMMT non ha effetti sul valore del LOI, il quale resta costante al 25 %, come per l'LDPE additivato solamente con idrossido di magnesio [90].

Per conoscenza, infine, si riporta il lavoro di Wang et al. [93] nel quale si è provata l'efficacia dei nano-fogliettini di grafene (GNP) ottenuti in laboratorio nel rivestire il ruolo di barriera solitamente ottenuto con nanoclay in un sistema contenente polietilene e ATH. Come nel caso della nanoclay [92] le curve di stabilità termica mostrano che i sistemi contenenti ATH e ATH/GNP iniziano a perdere massa prima del polimero tal quale; le temperature di inizio degradazione sono anche in questo caso concordi e la diminuzione è di circa 100 °C [93]. Contrariamente al caso precedentemente presentato [92], invece, per i GNP non si osserva un discostamento nella temperatura relativa allo step principale di diminuzione di massa [93]. In termini di comportamento a combustione, i GNP si mostrano meno efficienti [91] nella riduzione dell'intensità massima del calore rilasciato (pari a circa il 14 %) [93]. Allo stesso modo, non mostrano di avere effetti sulla quantità totale di calore rilasciato. Contrariamente a quanto osservato nel caso della nanoclay, tuttavia, in presenza di GNP il parametro TSR relativo all'opacità dei fumi risulta confrontabile con quello del materiale additivato con solo ATH [93].

Considerando ora le proprietà meccaniche, i dati disponibili nel caso degli idrossidi inorganici sono maggiori rispetto a quelli relativi agli additivi intumescenti (Paragrafo 1.3.3.1). Per l'idrossido di magnesio si fa riferimento ai lavori di Wang et al. [88] e Liu [90], mentre per l'idrossido di alluminio alle prove condotte da Zhang et al. [91].

Wang et al. hanno riscontrato il progressivo peggioramento del comportamento in trazione del materiale. Per una concentrazione di MH pari al 50 % in massa, infatti, lo sforzo massimo a rottura è pari a circa 9 MPa, a fronte di un valore iniziale prossimo a 20 MPa; si ha inoltre un'importante riduzione dell'allungamento a rottura che diminuisce da 1564 % dell'LLDPE di partenza a circa il 17 %.

Dalle analisi condotte da Liu [90], invece, la variazione delle proprietà meccaniche è, in generale, meno accentuata rispetto a quanto descritto da Wang et al. Relativamente alle proprietà misurate mediante prova a trazione, lo sforzo massimo a rottura diminuisce da 11,6 MPa per il polimero tal quale a 10,8 MPa per l'LDPE additivato con il 52 % in massa di MH; l'allungamento a rottura del materiale additivato è pari a 1,63 %, a fronte di un valore di riferimento pari a 17,5 %. In questo documento è anche riportato il valore del modulo di Young, il quale aumenta da 104,8 MPa (LDPE tal quale) a 295,9 MPa (48 % LDPE e 52 % MH).

I due materiali sono stati anche confrontati in termini di prova ad impatto Izod. In questo caso l'introduzione del 52 % di MH peggiora il comportamento del materiale sia in termini di energia

di impatto assorbita, che diminuisce da 1,118 J a 0,535 J, sia per quanto riguarda la resistenza all'impatto, che da 349,4 J/m raggiunge il valore di 167,2 J/m.

Liu riporta anche i dati relativi alle prove meccaniche eseguite su formulazioni contenenti il 4 % di MMT oppure OMMT, a parità di quantità di matrice (48 %). L'introduzione dell'argilla, in particolare, sembrerebbe avere un effetto poco importante sia sullo sforzo massimo a rottura (10,8 MPa per 48%LDPE/52%MH; 10,7 MPa per 48%LDPE/48%MH/4%OMMT; 10,5 MPa per 48%LDPE/48%MH/4%MMT) sia sull'allungamento a rottura in trazione (1,63 % per 48%LDPE/52%MH; 2,13 % per 48%LDPE/48%MH/4%OMMT; 1,09 % per 48%LDPE/48%MH/4%MMT) rispetto al peggioramento introdotto dall'aggiunta di MH. La stessa considerazione può essere fatta relativamente all'energia di impatto assorbita (0,535 J per 48%LDPE/52%MH; 0,397 J per 48%LDPE/48%MH/4%OMMT; 0,465 J per 48%LDPE/48%MH/4%MMT).

Al contrario, risulta di maggiore effetto sul modulo di Young (295,9 MPa per 48%LDPE/52%MH; 305,4 MPa per 48%LDPE/48%MH/4%OMMT; 315,0 MPa per 48%LDPE/48%MH/4%MMT) e sulla resistenza all'impatto (167,2 J/m per 48%LDPE/52%MH; 124,1 J/m per 48%LDPE/48%MH/4%OMMT; 145,3 J/m per 48%LDPE/48%MH/4%MMT).

Infine, anche i dati relativi all'idrossido di alluminio [91] attestano importanti cambiamenti nelle proprietà meccaniche del materiale finale. Con l'introduzione rispettivamente del 20 % e del 40 % di ATH, infatti lo sforzo massimo a rottura in trazione inizialmente pari a 21 MPa diminuisce fino a 8,7 MPa e 6,3 MPa, così come l'allungamento a rottura, pari a 49,4 MPa e 12,5 MPa nei due casi, a fronte di 402 % osservato per la sola matrice. Come nel caso precedente, inoltre, si ha un aumento del modulo di Young. Il valore relativo alla matrice tal quale, pari a 138 MPa aumenta fino a 281,4 MPa con l'aggiunta del 20 % di ATH e fino a 387,7 MPa quando l'additivazione è pari al 40 % in massa.

Anche in questo documento è riportato il confronto tra le proprietà meccaniche in presenza ed assenza di nanoclay, a parità di concentrazione di polimero. Le due formulazioni comparate sono 60 % LDPE-40 % ATH e 60 %LDPE – 20 % ATH – 20 % nanoclay. Quanto si osserva è un effetto plasticizzante della nanoclay, infatti il modulo di Young diminuisce da 387,7 MPa a 129,8 MPa, lo sforzo massimo a rottura in trazione da 9,2 MPa a 7,8 MPa, e l'allungamento percentuale a rottura aumenta da 12,5 % a 23,4 %.

### *1.3.4. Formulazioni selezionate*

Per migliorare il comportamento alla combustione e alla degradazione termica e termossidativa del PEAL, il materiale è stato additivato con due diversi tipi di ritardanti. In accordo alla documentazione descritta nel Paragrafo 1.3.3, il primo approccio ha visto l'utilizzo di una miscela intumescente, il secondo di un idrossido inorganico.

#### *1.3.4.1. Additivo intumescente*

Per questa classe di ritardanti sono state esaminate due alternative. In entrambi i casi è stato utilizzato l'APP quale agente spumifico e catalizzatore. Per quanto riguarda l'agente carbonifico, invece, è stata provata l'efficacia del PEAL tal quale (si veda Paragrafo 4.2.1.1) ed il comportamento con l'aggiunta di PER.

Infine, sebbene alcune fonti riportassero l'utilizzo di additivi, quali l'etilen-vinil acetato o EVA [85], montmorillonite nanometrica [85] oppure borato di zinco [87], si è scelto di non investigare il loro effetto nel caso del PEAL, volendo ottenere una formulazione quanto più semplice possibile dovendo additivare un prodotto riciclato.

Relativamente al quantitativo di additivo utilizzato, sono stati presi come riferimento i lavori relativi al polietilene ritardato con sistema intumescente di Wu et al [87] e di Lu et al. [85]. Essi hanno identificato il valore minimo di soglia per il superamento del test UL-94 in 30 % in massa di ritardante. Le classificazioni ottenute, infatti, sono pari a V1 [87] e V0 [85]. Si precisa che tali fanno riferimento a miscele intumescenti contenenti APP e PER in rapporto 3:2 [87] e 3:1 [85], rispettivamente.

Volendo minimizzare quanto più possibile la quantità di additivo presente, inoltre, è stato preso in considerazione il lavoro di Kanal et al. [86], in cui è riportata una miscelazione contenente il 70 % in massa di HDPE ed il 30 % di APP. Il materiale è stato quindi prodotto con una concentrazione 70:30 tra PEAL e APP.

Per il secondo approccio testato, ossia il sistema intumescente contenente APP e PER, la proporzione scelta tra i due è pari a 3:1, come riportato da Lu et al. [85]. Tale rapporto, infatti, sembrerebbe assicurare una classificazione migliore al test di infiammabilità rispetto a quello scelto da Wu et al [87], a pari concentrazione.

Relativamente alla quantità reciproca di PEAL e additivo, anche in questo caso è stata testata la miscelazione contenente il 70 % di riciclato ed il 30 % di intumescente. Infine, con lo stesso approccio è stato testato un secondo blend, in cui sono state variate le proporzioni, corrispondenti al 60 % di PEAL e 40 % di additivo intumescente, in massa.

#### *1.3.4.2. Idrossido inorganico*

Per il polietilene tal quale, in letteratura si trovano testimonianze sia dell'utilizzo di idrossido di alluminio [91, 94-95] sia dell'idrossido di magnesio [89-90, 95]. Nel caso del PEAL, invece, è stato necessario escludere le miscele contenenti idrossido di alluminio, in quanto le reazioni di disidratazione responsabili dell'effetto di ritardo alla fiamma avvengono nell'intervallo di temperatura 180-220 °C e si è scelto di estrarre il materiale a 180 °C. Tale sovrapposizione di temperature, quindi, potrebbe causare l'inibizione dell'effetto protettivo da parte dell'idrossido durante la lavorazione del materiale.

Al contrario, le reazioni di disidratazione a carico dell'idrossido di magnesio si verificano tra i 325 °C ed i 350 °C, pertanto non vi è il rischio che avvengano già in fase di estrusione. Per tale motivo, l'additivazione del PEAL con idrossido inorganico ha visto l'impiego dell'idrossido di magnesio.

La concentrazione di additivo è stata scelta riferendosi a quanto riportato da Lenza et al. [89] relativamente alla classificazione UL-94. Per aggiunta di una quantità maggiore o uguale al 50 % in massa di idrossido di magnesio al polietilene tal quale, infatti, è stato raggiunto il livello V0. Come per l'approccio intumescente (Paragrafo 3.2.1), inoltre, per l'idrossido sono riportate in letteratura formulazioni contenenti additivi, tra cui l'EVA e la montmorillonite le quali, anche in questo caso, non sono state indagate nel caso del PEAL, prediligendo la semplicità della formulazione.

In conclusione, le miscele contenenti idrossido di magnesio analizzate contengono rispettivamente il 50 % ed il 60 % in massa di additivo.

## Bibliografia CAPITOLO 1

- [1] Moore C. and Phillips C., (2011), *“L’oceano di plastica - la lotta per salvare il mare dai rifiuti della nostra civiltà”*, Giangiacomo Feltrinelli Editore, Milano.
- [2] Locati G. and Fiocca A., (2015), *“La “Plastica” - conoscerla per apprezzarla”*, Pacini Editore, Milano.
- [3] Sito dell’**Associazione Culturale Chimicare**, *“Un excursus di storia delle macromolecole: dai poliesteri al kevlar”*, <http://www.chimicare.org/curiosita/la-chimica-dei-materiali/un-excursus-storia-delle-macromolecole-dai-poliesteri-al-kevlar/>, [online], Gennaio 2020.
- [4] PlasticsEurope, (2019), *“Plastics – the Facts 2019”*.
- [5] PlasticsEurope, (2018), *“Plastics – the Facts 2018”*.
- [6] PlasticsEurope, (2009), *“The Compelling Facts About Plastics 2009”*.
- [7] PlasticsEurope, (2016), *“Plastics – the Facts 2016”*.
- [8] PlasticsEurope, (2008), *“The Compelling Facts About Plastics 2008”*.
- [9] PlasticsEurope, (2007), *“The Compelling Facts About Plastics 2007”*.
- [10] Jenkins W.A. and Harrington J.P., (1991), *“Packaging food with plastics”*, Technomic Publishing Company Inc., Lancaster (USA).
- [11] Sito dell’**European Chemicals Agency**, *“Microplastica”*, <https://echa.europa.eu/it/hot-topics/microplastics>, [online], Gennaio 2020.
- [12] DIRETTIVA (UE) 2019/904 del 5 Giugno 2019, Parlamento Europeo and Consiglio dell’Unione Europea, *“Sulla riduzione dell’incidenza di determinati prodotti di plastica sull’ambiente”*.
- [13] DIRETTIVA 94/62/CE del 20 Dicembre 1994, Parlamento Europeo and Consiglio dell’Unione Europea, *“Sugli imballaggi e i rifiuti di imballaggio”*.
- [14] DIRETTIVA 75/442/CEE del 15 Luglio 1975, Consiglio delle Comunità Europee, *“Relativa ai rifiuti”*.
- [15] DIRETTIVA (UE) 2018/852 del 30 Maggio 2018, Parlamento Europeo and Consiglio dell’Unione Europea, *“Che modifica la direttiva 94/62/CE sugli imballaggi e i rifiuti di imballaggio”*.
- [16] DECRETO LEGISLATIVO n° 22 del 5 Febbraio 1997, Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio, *“Attuazione delle DIRETTIVE 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio”*.
- [17] Sito di **Ceramiche Gardenia Orchidea S.p.a.**, *“Vincita bando CONAI per la prevenzione – Edizione 2015”*, <http://www.gardenia.it/vincita-bando-conai-per-la-prevenzione-edizione-2015/>, [online], Gennaio 2020.
- [18] The European House – Ambrosetti, (2013), *“L’eccellenza della filiera della plastica per il rilancio industriale dell’ITALIA e dell’EUROPA”*.
- [19] PlasticsEurope, 2018, *“Plastics 2030 – Voluntary Commitment”*.

- [20] Commissione Europea, (2018), “*A European strategy for plastics in a circular economy*”.
- [21] Ministero dell’Ambiente e della tutela del Territorio e del Mare, “Disciplina sulle borse di plastica istruzioni per l’uso”.
- [22] DECRETO LEGISLATIVO n° 152 del 3 aprile 2006, Presidente della Repubblica Italiana, “*Norme in materia ambientale*”.
- [23] LEGGE n° 145 del 30 dicembre 2018, Presidente della Repubblica Italiana, “*Bilancio di previsione dello Stato per l’anno finanziario 2019 e bilancio pluriennale per il triennio 2019-2021*”.
- [24] Sito di **Ambiente Legale s.r.l.**, “Plastiche monouso biodegradabili: cambia tutto?”, <https://www.ambientelegale.it/articoli/plastiche-monouso-biodegradabili-si-allinnovazione-circolare-ma-assistita>, [online], Gennaio 2020.
- [25] LEGGE n° 160 del 27 dicembre 2019, Presidente della Repubblica Italiana, “*Bilancio di previsione dello Stato per l’anno finanziario 2020 e bilancio pluriennale per il triennio 2020-2022*”.
- [26] Sito di **In a Bottle Magazine**, “*Nestlé Pure Life lancia la bottiglia di plastica riciclata al 100%*”, <https://www.inabottle.it/it/ambiente/nestle-pure-life-lancia-la-bottiglia-di-plastica-riciclata-al-100>, [online], Gennaio 2020.
- [27] Sito di **In Store mag.it**, “*Più ecologiche le bottiglie Acqua San Benedetto Ecogreen. Rinnovato il pack*”, <https://www.instoremag.it/attualita/piu-ecologiche-le-bottiglie-acqua-san-benedetto-ecogreen-rinnovato-il-pack/20150409.73853>, [online], Gennaio 2020.
- [28] Sito di **Consumatori e Responsabilità**, “*Acqua COOP, ecco la nuova eco-bottiglia*”, <https://consumatori.e-coop.it/acqua-coop-ecco-la-nuova-eco-bottiglia/>, [online], Gennaio 2020.
- [29] Sito di **quifinanza**, “*I vestiti del futuro fatti di bottiglie PET*”, <https://quifinanza.it/green/vestiti-futuro-bottiglie-plastica-pet/215525/>, [online], Gennaio 2020.
- [30] Sito dell’**Istituto per la Promozione delle Plastiche da Riciclo**, “*H&M lancia la sua collezione di abiti da plastica riciclata*”, <https://www.ippr.it/news/news-ippr/9856-h-m-lancia-la-sua-collezione-di-abiti-da-plastica-riciclata>, [online], Gennaio 2020.
- [31] Sito dell’**Istituto per la Promozione delle Plastiche da Riciclo**, “*Come nasce la tua felpa di pile*”, <https://www.ippr.it/news/news-ippr/9737-come-nasce-la-tua-felpe-di-pile>, [online], Gennaio 2020.
- [32] Sito di **EcoDom**, <http://en.ecodom.mx/>, [online], Gennaio 2020.
- [33] Sito di **Ecoplasteam S.p.a.**, <https://www.ecoplasteam.com/>, [online], Gennaio 2020.
- [34] Tolazzi C., “*Il Tetra Pak come macero dell’industria cartaria*”, XVI corso di Tecnologia per Tecnici Cartari edizione 2008/2009.
- [35] Sito di **Tetra Pak®**, “*Storia di Tetra Pak*”, <https://www.tetrapak.com/it/about/history>, [online], Febbraio 2020.
- [36] Sito di **VareseNews**, “*TetraPak, un’invenzione che ha cambiato il packaging alimentare*”, <https://www.varesenews.it/2005/12/tetrapak-un-invenzione-che-ha-cambiato-il-packaging-alimentare/268241/>, [online], Febbraio 2020.

- [37] Sito di **Tetra Pak**<sup>®</sup>, “*Tetra Classic<sup>®</sup> Aseptic 65ml Cube- con un twist!*”, <https://www.tetrapak.com/it/packaging/tetra-classic-aseptic>, [online], Febbraio 2020.
- [38] Sito di **Anima Mia**, “*Il tetrapak piramidale del latte*”, <https://www.animamia.net/il-tetrapak-piramidale-del-latte/>, [online], Febbraio 2020.
- [39] Sito di **Tetra Pak**<sup>®</sup>, “*Tetra Brik – la nuova confezione smart*”, <https://www.tetrapak.com/it/packaging/tetra-brik>, [online], Febbraio 2020.
- [40] Sito di **Tetra Pak**<sup>®</sup>, “*Alluminio*”, <https://www.tetrapak.com/it/sustainability/responsible-sourcing/aluminium>, [online], Febbraio 2020.
- [41] Sito di **TiRicciclo**, <http://www.tiriciclo.it/contenitori-sostenibili/>, [online], Febbraio 2020.
- [42] Sito di **Tetra Pak**<sup>®</sup>, “*Materiale di confezionamento per le confezioni in cartone Tetra Pak*”, <https://www.tetrapak.com/it/packaging/materials>, [online], Febbraio 2020.
- [43] Sito di **Tetra Pak**<sup>®</sup>, “*Soluzioni aseptiche*”, <https://www.tetrapak.com/it/packaging/aseptic-solutions>, [online], Febbraio 2020.
- [44] Sito del **Centro Tutela Consumatori Utenti**, “*Cosa vuol dire “UHT” nel latte a lunga conservazione?*”, <https://www.consumer.bz.it/it/cosa-vuol-dire-ugt-nel-latte-lunga-conservazione>, [online], Febbraio 2020.
- [45] Video di **Tetra Pak**<sup>®</sup>, “*Tetra Pak Packaging Material - Packed with Innovation*”, [https://www.youtube.com/watch?time\\_continue=76&v=fR-esiS1Pn0&feature=emb\\_logo](https://www.youtube.com/watch?time_continue=76&v=fR-esiS1Pn0&feature=emb_logo), [online], Febbraio 2020.
- [46] Video di **Tetra Pak**<sup>®</sup>, “*Tetra Pak<sup>®</sup> TR/G7 – A journey through the machine*”, <https://www.youtube.com/watch?v=PkQW3-RjqEE>, [online], Febbraio 2020.
- [47] Sito dell’**Associazione Comuni Virtuosi**, “*Imballaggi in poliaccoppiato: le due o tre cose da sapere sul riciclo*”, <https://comunivirtuosi.org/imbballaggi-poliaccoppiato-le-due-tre-cose-sapere-riciclo/>, [online], Febbraio 2020.
- [48] Sito di **Comieco**, “*Protocollo intesa Tetra Pak - Comieco*”, <https://www.comieco.org/il-nostro-ruolo/l-attivita-dei-convenzionati/news/protocollo-intesa-tetra-pak---comieco.aspx>, [online], Febbraio 2020.
- [49] Sito di **Tetra Pak**<sup>®</sup>, <https://www.tetrapak.com/it>, [online], Febbraio 2020.
- [50] Sito di **TiRicciclo**, <http://www.tiriciclo.it/>, [online], Febbraio 2020.
- [51] Sito di **Tetra Pak**<sup>®</sup>, “*Riciclo post-consumo*”, <https://www.tetrapak.com/it/sustainability/recycling>, [online], Febbraio 2020.
- [52] Sito di **Gestione-rifiuti**, “*Smaltimento cartoni per bevande e alimenti (Tetra Pak)*”, <http://gestione-rifiuti.it/smaltimento-tetrapak>, [online], Febbraio 2020.
- [53] Ayrilmis N., Candan Z., Hiziroglu S., (2008), “*Physical and mechanical properties of cardboard panels made from used beverage carton with veneer overlay*”, *Materials and Design*, 29, 1897 – 1903.
- [54] Video di **Sustainability Illustrated**, “*Recycling Tetra Pak cartons*”, [https://www.youtube.com/watch?v=W5Yavzu\\_e4g](https://www.youtube.com/watch?v=W5Yavzu_e4g), [online], Febbraio 2020.
- [55] Sito di **Laboratorio Mattoni S.r.l.**, YeKpan, <http://laboratoriomattoni.com/materials/yekpan/>, [online], Febbraio 2020.
- [56] Video di **Parason Machinery**, “*No.1 Pulp Line Equipment - UBC PULPER Tetrapak*”, <https://www.youtube.com/watch?v=oGpgAYAc48c>, [online], Febbraio 2020.

- [57] Video di **WiPaGmbH**, “*Recycling of Beverage Cartons | TetraPak | WiPa*”, [https://www.youtube.com/watch?v=8RALULvgapI&list=PLe-57fyLM55AOfUCqe69\\_N4DcFhVJGASB&index=2](https://www.youtube.com/watch?v=8RALULvgapI&list=PLe-57fyLM55AOfUCqe69_N4DcFhVJGASB&index=2), [online], Febbraio 2020.
- [58] Sito di **People for Planet**, “Il poliaccoppiato si ricicla”, <https://www.peopleforplanet.it/il-poliaccoppiato-si-ricicla/>, [online], Febbraio 2020.
- [59] Sito di **Distribuzione Moderna**, “*Cartalatte e Cartafrutta: le novità di Tetra Pak*”, <https://distribuzionemoderna.info/tecnologia/cartalatte-e-cartafrutta-le-novit-di-tetra-pak>, [online], Febbraio 2020.
- [60] Sito di **Polimerica**, “Tecnologie Amut per il riciclo di TetraPak”, <https://www.polimerica.it/articolo.asp?id=20164>, [online], Febbraio 2020.
- [61] Sito di **Plasturgica Holding LTD**, “*Cosa sono i poliaccoppiati*”, <http://www.plasturgica.com/le-lavorazioni-idroclean---poliaccoppiati.html>, [online], Febbraio 2020.
- [62] Ecoplasteam S.p.a., brochure informativa, Gennaio 2020.
- [63] Sito di **Ecoplasteam S.p.a.**, “*Tecnologie di trasformazione*”, <https://www.ecoplasteam.com/ecoallene/tecnologie-di-trasformazione/>, [online], Febbraio 2020.
- [64] Adelmi V., (2010), “*Sostenibilità, secondo Coop*”.
- [65] Ecoplasteam S.p.a, dati non pubblicati, “*Attività Ecoplasteam sul mercato*”, Gennaio 2020.
- [66] Sito di **Carioca S.p.a.**, <https://carioca.com/it/>, [online], Febbraio 2020.
- [67] Sito di **Auchan**, <https://www.auchan.it/>, [online], Febbraio 2020.
- [68] Sito di **Carrefour**, <https://www.carrefour.it/>, [online], Febbraio 2020.
- [69] Sito di **Conad**, <https://www.conad.it/>, [online], Febbraio 2020.
- [70] Sito di **ZeroSprechi**, <https://www.zerosprechi.eu/index.php/dal-tetrapack-riciclato-ad-una-nuova-materia-prima-seconda>, [online], Febbraio 2020.
- [71] Sito di **Ecoplasteam S.p.a.**, “*EcoAllene escluso dalla Plastic Tax (22/12/2019)*”, <https://www.ecoplasteam.com/2020/02/05/ecoallene-escluso-dalla-plastic-tax-22-12-2019/>, [online], Febbraio 2020.
- [72] Lecce R., Cerutti S., (2011), “*Method for recycling composite material*”, European Patent EP2296858 B1.
- [73] Ecoplasteam S.p.a, dati non pubblicati, “*RePlan – recycling planet*”, Settembre 2020.
- [74] Sito di **InfoCamere S.C.p.A.**, “*Ecoplasteam S.p.a*”, <http://startup.registroimprese.it/isin/dettaglioStartup;jsessionid=YTrWuwk0LNrDg6BV0haPnmHI.isin1?0&id=KXU3bCJQBfS92AJOXqJVKg%2BWNujoCyAmyKwnVAzho w%3D%3D>, [online], Febbraio 2020.
- [75] Sito **diegorispoli**, “*Triangolo del fuoco – Ossigeno Calore Combustibile*”, <https://www.diegorispoli.it/triangolo-del-fuoco-ossigeno-calore-combustibile.html>, [online], Febbraio 2020.
- [76] Malucelli G., Carosio F., Alongi J., Fina A., Frache A., Camino G., (2014), “*Materials engineering for surface-confined flame retardancy*”, Materials Science and Engineering R, 84, 1-20.

- [77] Dewaghe C., Lew C.Y., Claes M., Belgium A., Dubois P., (2011), “*Fire-retardant applications of polymer–carbon nanotubes composites: improved barrier effect and synergism*” in “*Polymer-Carbon Nanotube Composites*”, Capitolo 23, Tony McNally and Petra Potschke.
- [78] Lopes C.M.A. and Maria Isabel Felisberti M.I., (2006), “*Composite of Low-Density Polyethylene and Aluminum Obtained from the Recycling of Postconsumer Aseptic Packaging*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 3183–3191.
- [79] Hidalgo-Salazar M.A., Muñoz M.F., Mina J.H., (2015), “*Influence of Incorporation of Natural Fibers on the Physical, Mechanical, and Thermal Properties of Composites LDPE-Al Reinforced with Fique Fibers*”, *International Journal of Polymer Science*, 2015, ID articolo 386325.
- [80] Ayırlmis N., Kaymakci A., Akbulut T., Mertoglu Elmas G., (2013), “*Mechanical performance of composites based on wastes of polyethylene aluminum and lignocellulosics*”, *Composites: Part B*, 47, 150–154.
- [81] Muñoz-Vélez M.F., Hidalgo-Salazar M.A., Mina-Hernández J.H., (2018), “*Effect of Content and Surface Modification of Fique Fibers on the Properties of a Low-Density Polyethylene (LDPE)-Al/Fique Composite*”, *Polymers*, 10, 1050.
- [82] Sito di **Eco-fique Invest**, “*About Fique*”, <https://eco-fique.com/the-fique-plant/>, [online], Febbraio 2020.
- [83] Andrade Telesa M.C., Rodrigues Altoéa G., Amoy Nettoa P., Coloradob H., Muylaert Margema F., Neves Monteiro S., (2015), “*Fique Fiber Tensile Elastic Modulus Dependence with Diameter Using the Weibull Statistical Analysis*”, *Materials Research*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.364514>.
- [84] Han Z., Dong L., Li Y., Zhao H., (2007), “*A Comparative Study on the Synergistic Effect of Expandable Graphite with APP and IFR in Polyethylene*”, *Journal of Fire Sciences*, 25, DOI: 10.1177/0734904107066308.
- [85] Lu H., Hu Y., Li M., Song L., (2008) “*Effects of Charring Agents on the Thermal and Flammability Properties of Intumescent Flame-Retardant HDPEbased Clay Nanocomposites*”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 47:2, 152-156.
- [86] Khanala S., Zhanga W., Ahmeda S., Alia M., Xu S., (2018), “*Effects of intumescent flame retardant system consisting of tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate and ammonium polyphosphate on the flame retardant properties of high-density polyethylene composites*”, *Composites Part A*, 112, 444–451.
- [87] Wu Z., Hu Y., Shu W., (2010), “*Effect of Ultrafine Zinc Borate on the Smoke Suppression and Toxicity Reduction of a Low-Density Polyethylene/Intumescent Flame-Retardant System*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 443–449.
- [88] Wang Z., Qu B., Fan W., Huang P., “*Combustion Characteristics of Halogen-Free FlameRetarded Polyethylene Containing Magnesium Hydroxide and Some Synergists*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 206–214.
- [89] Lenza J., Merkel K., Rydarowski H., (2012), “*Comparison of the effect of montmorillonite, magnesium hydroxide and a mixture of both on the flammability properties and mechanism of char formation of HDPE composites*”, *Polymer Degradation and Stability*, 97, 2581-2593.

- [90] Liu S., (2014), “*Flame retardant and mechanical properties of polyethylene/magnesium hydroxide/montmorillonite nanocomposites*”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2401–2408.
- [91] Zhang J., Wilkie C.A., (2005), “*Fire retardancy of polyethylene-alumina trihydrate containing clay as a synergist*”, *Polymers for Advanced Technologies*, 16, 549–553.
- [92] Zhang J., Hereid J., Hagen M., Bakirtzis D., Delichatsios M.A., Fina A., Castrovinci A., Camino G., Samyn F., Bourbigot S., (2009), “*Effects of nanoclay and fire retardants on fire retardancy of a polymer blend of EVA and LDPE*”, *Fire Safety Journal*, 44, 504–513.
- [93] Wang C., Wang J., Men Z., Wang Y., Han Z., (2019), “*Thermal Degradation and Combustion Behaviors of Polyethylene/Alumina Trihydrate/Graphene Nanoplatelets*”, *Polymers*, 11, 772.
- [94] Xu Z., Yan L., Chen L., (2016), “*Synergistic Flame Retardant Effects between Aluminum Hydroxide and Halogen-Free Flame Retardants in High Density Polyethylene Composites*”, *Procedia Engineering*, 135, 631 – 636.
- [95] Hornsby P.R., (2001), “*Fire retardant fillers for polymers*”, *International Materials Reviews*, 46:4, 199-210.

# **Parte Sperimentale**

## 2. Materiali e metodi

### 2.1. Materiali

Il lavoro di ricerca ha previsto l'uso di polietilene a bassa densità, polietilene misto alluminio proveniente da riciclo di Tetra Pak<sup>®</sup>, polietilene ad alta densità, polifosfato d'ammonio, pentaeritritolo e idrossido di magnesio.

Il polietilene a bassa densità (LDPE) vergine è stato fornito in forma di granuli (Figura 2.1) da Ecoplasteam S.p.a. Questo materiale è stato utilizzato come riferimento, tuttavia non è lo stesso polimero utilizzato da Tetrapack per la produzione del poliaccoppiato. Ciò comporta che le variazioni riscontrate a livello di caratterizzazione tra l'LDPE ed il riciclato potrebbero dipendere anche dal diverso tipo di polimero di partenza oltre che dalla presenza dell'alluminio e dal processo di riciclo di cui è stato oggetto il materiale. In particolare, non sarà possibile discernere il contributo legato alla diversa morfologia delle catene polimeriche.



**Figura 2.1** – LDPE in granuli.

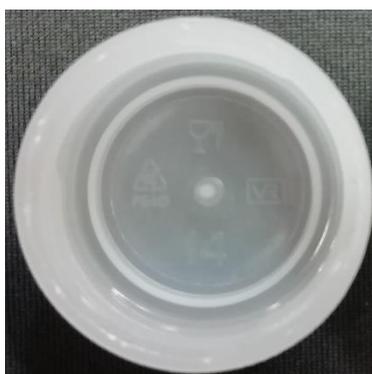
Con la dicitura PEAL è stato indicato il materiale costituito prevalentemente da polietilene misto alluminio derivante dal riciclo di Tetra Pak<sup>®</sup> con il metodo descritto nel Paragrafo 1.2.3. Si precisa che il materiale in esame è stato oggetto di filtrazione durante la produzione con griglia avente luce di 0,4 mm. Il PEAL è stato fornito in granuli (Figura 2.2) da Ecoplasteam S.p.a., che commercializza il materiale con il nome EcoAllene<sup>®</sup> AA00 BASE.



**Figura 2.2** – PEAL (EcoAllene® AA00 BASE) in granuli.

Il polietilene ad alta densità (HDPE) usato come riferimento proviene da tappo di bottiglia ed è stato selezionato casualmente da un pool, costituito da diversi brand. Tale approccio è legato alla provenienza del materiale additivato in fase di produzione del PEAL (Paragrafo 1.2.3). Esso, infatti, è costituito dai tappi di bottiglia raccolti da preposte associazioni, pertanto è costituito da una miscela di HDPE di diversi colori e diversi brand.

L'unica scelta fatta in fase di selezione riguarda la colorazione del tappo. Volendo ridurre al minimo il contributo di variabili esterne, si è scelto un tappo bianco semi-trasparente, escludendo in tal modo la presenza di coloranti (Figura 2.3).



**Figura 2.3** – Tappo in HDPE.

Relativamente agli additivi ritardanti di fiamma, il polifosfato d'ammonio (APP) di tipo I in polvere è stato fornito dalla Budenheim Iberica S.l.u. Il pentaeritritolo (PER) puro al 98 % è stato fornito da SIGMA-ALDRICH Chemie GmbH ed appartiene al lotto STBJ4094. Infine, l'idrossido di magnesio (MH) precipitato è stato fornito da De Grandi s.r.l.

Per quanto riguarda i materiali caricati, essi sono stati ottenuti per miscelazione dal fuso del polietilene con uno o più additivi.

- PEALAPP30: 70 % in massa di PEAL e 30 % in massa di APP;
- PEALIFR3031: 70 % in massa di PEAL e 30 % in massa di miscela intumescente, costituita da APP e PER in rapporto 3:1;
- PEALIFR4031: contiene anch'esso la miscela intumescente APP-PER con proporzioni 3:1, ma in concentrazione pari al 40 % in massa. Il restante 60 % in massa è costituito da PEAL;
- PEAL50MH: 50 % in massa di PEAL e la stessa quantità di idrossido di magnesio;
- PEAL60MH: PEAL e MH in rapporto 40:60 in massa.

Con la stessa tecnica di miscelazione è stato ottenuto anche l'LDPE60MH, composto per il 40% in massa da LDPE vergine e per il restante 60 % da idrossido di magnesio.

## 2.2. Strumentazioni e metodi

In termini di analisi sui materiali, sono stati eseguiti test relativi a diversi ambiti.

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è stata eseguita con lo strumento TA Instruments Q20 (Figura 2.4) al fine di esaminare la cristallinità dei materiali, in termini di temperature e calori di fusione e di temperature di cristallizzazione.



**Figura 2.4** – DSC modello Q20 prodotto dalla TA Instruments.

I test DSC sono stati eseguiti su un singolo granulo di materiale (o sulla polvere nel caso degli additivi) di massa circa pari a 7 mg, in atmosfera di azoto. La quantità di materiale è stata mantenuta quanto più costante nelle diverse prove, in quanto risulta influente sulla quantità di calore assorbita in fusione dalla fase cristallina, quindi se fosse variata in modo importante, il dato in esame non sarebbe stato confrontabile tra i vari materiali. Relativamente alla temperatura, è stato eseguito il seguente ciclo termico: riscaldamento da 0 °C a 220 °C alla velocità di 10 °C/min seguito da mantenimento in isoterma per 3 minuti; successivo

raffreddamento da 220 °C a 0 °C a 10 °C/min e mantenimento in isoterma per 3 minuti; secondo riscaldamento 0 °C a 220 °C alla velocità di 10 °C/min e mantenimento per 3 minuti.

La necessità di operare due riscaldamenti ed un solo raffreddamento deriva dall'influenza della storia termica del provino sulla sua cristallinità. Volendo porre a confronto i materiali rispetto a quest'ultima proprietà, quindi, è stato necessario operare un primo riscaldamento per portare a fusione tutti i domini cristallini, annullando in tal modo l'effetto delle precedenti lavorazioni. I materiali sono quindi stati raffreddati nelle stesse condizioni, conseguentemente è stato possibile confrontare le temperature di cristallizzazione. Quanto registrato nel successivo aumento di temperatura, quindi, è stato confrontabile in quanto i materiali avevano una comune storia termica.

Tramite analisi termogravimetrica (TGA) è stato possibile apprezzare la resistenza termica del materiale in termini di temperatura di inizio degradazione, temperature caratteristiche ed entità degli step di perdita di massa, residuo finale. Volendo confrontare l'effetto della degradazione termica (assenza di ossigeno) e della termossidazione (presenza di ossigeno), per uno stesso materiale l'analisi è stata ripetuta in atmosfera inerte ed ossidante.

I test sono stati condotti con la TGA Discovery della TA-instruments (Figura 2.5) e pan di allumina su materiali in forma di singolo granulo oppure in polvere, per una quantità iniziale compresa tra 10 mg e 12 mg. La variazione di massa è stata monitorata per temperature comprese tra i 50 °C e gli 800 °C, con un aumento lineare di questo parametro, alla velocità di 10 °C/min.



**Figura 2.5** – TGA Discovery prodotta da TA Instruments.

Inoltre, è stata eseguita la spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR) per avere prova della natura chimica del PEAL e conferma che gli additivi fossero ancora attivi a seguito dell'estrusione dei materiali caricati. Gli spettri sono stati ottenuti con il Perkin Elmer-Frontier (Figura 2.6) sul materiale in forma di polvere oppure di singolo granulo.

L'analisi, fatta tra i 4000  $\text{cm}^{-1}$  e i 400  $\text{cm}^{-1}$ , è stata eseguita con un cristallo di diamante e risoluzione pari a 2  $\text{cm}^{-1}$ , operando 16 scansioni.



**Figura 2.6** – Spettrofotometro FTIR-ATR Perkin Elmer-Frontier.

La morfologia del PEAL e dei materiali caricati selezionati è stata osservata con il microscopio elettronico a scansione SEM EVO 15 con ottica Zeiss (Figura 2.7), registrando i dati provenienti da elettroni retro-diffusi. Su alcune porzioni di materiale, inoltre, è stata eseguita una mappatura degli elementi presenti mediante spettrometria per dispersione di energia in forma di raggi X (EDX).

Le superfici osservate sono state ottenute per rottura fragile in azoto liquido di provini rettangolari oppure quadrati. Gli additivi, invece, sono stati depositati in forma di polvere direttamente sul porta-campione.



**Figura 2.7** – SEM EVO 15 con ottica ZEISS.

L'ottenimento dei materiali caricati ha previsto due successivi step di miscelazione. In primo luogo, i granuli di PEAL sono stati messi a contatto con gli additivi e miscelati con l'utilizzo di un cucchiaio fino ad osservare uno strato circa uniforme di polvere sul polimero. Successivamente il tutto è stato miscelato con l'utilizzo del PlastiCorder Brabender modello W50E con viti controrotanti.

La lavorazione è avvenuta in aria, alla temperatura costante di 180 °C e velocità di rotazione delle viti diversa in base alla fase del processo. Durante il riempimento della camera quest'ultimo parametro è stato mantenuto a 30 rpm e, per il mantenimento, è stato aumentato a 60 rpm e mantenuto per 3 minuti. L'estrazione del materiale dalla camera di lavorazione è avvenuta a viti ferme.



**Figura 2.8** - PlastiCorder Brabender modello W50E.

Il materiale composito miscelato con il Brabender è stato quindi ridotto di taglia con un singolo passaggio nel granulatore a tamburo Piovan S25 (Figura 2.9).



**Figura 2.9** - Granulatore a tamburo Piovan S25.

I provini sottoposti a caratterizzazione UL-94, prova di trazione e cono calorimetro sono stati ottenuti dai granuli per stampaggio a compressione con pressa Collin P 200 T.

La quantità di materiale necessaria a riempire la forma è stata inserita nello stampo, posto tra due fogli di carta da forno e incluso tra due lamiere.

In tutti i casi, il processo produttivo ha previsto quattro fasi. In primo luogo, è stata eseguita la plastificazione, quindi dopo aver posizionato sul piatto inferiore della pressa preriscaldata a

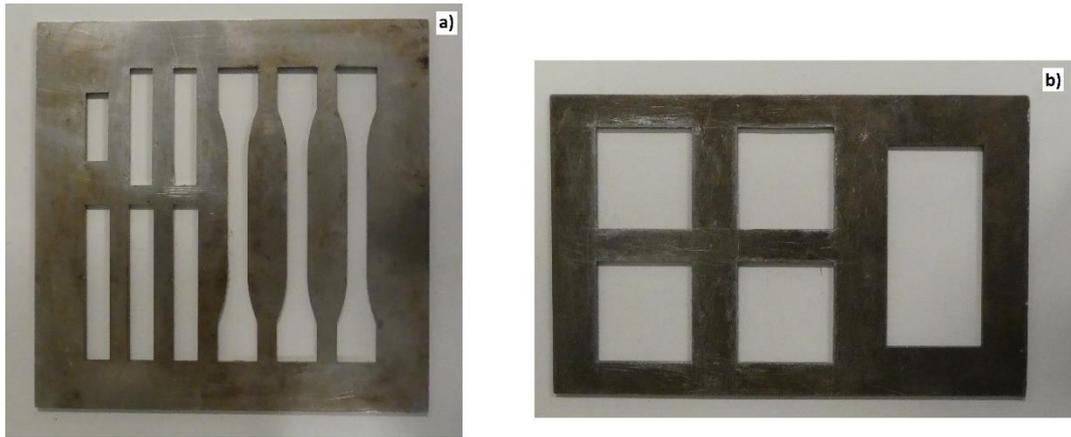
180°C il complesso stampo-lamiere, la pressa è stata chiusa, lasciando tuttavia una luce tra la lamiera e il piatto superiore della pressa. Durante questa fase, durata 3 minuti, i piatti della pressa sono stati progressivamente avvicinati, e la pressione del macchinario è stata fatta aumentare fino a 50 bar. Alla plastificazione segue il degasaggio, eseguito chiudendo e aprendo alternativamente la pressa per quindici volte.

La fase successiva consiste nel mantenimento per 2 minuti della pressa chiusa e portata alla pressione di 100 bar, con temperatura costante pari a 180 °C. Infine, avviene il raffreddamento, che termina quando i piatti della pressa sono ad una temperatura compresa tra 75 °C e 85 °C. Lo stampo è quindi estratto dalla pressa. L'intervallo di temperature di fine raffreddamento è stato selezionato in modo tale da facilitare l'estrazione dei provini dallo stampo.



**Figura 2.10** – Pressa Collin P 200 T.

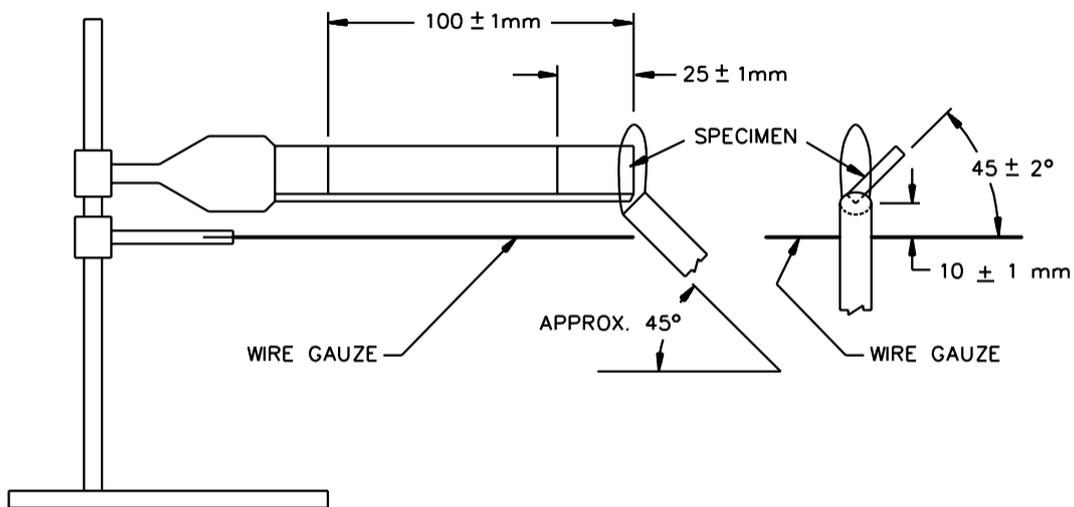
Nello stampaggio a compressione sono state utilizzate due diverse geometrie per lo stampo. In particolare, per la prova UL-94 e il test di trazione è stato usato uno stampo rettangolare di dimensioni 80 x 13 x 2 mm (Figura 2.11 a)); per la prova di combustione al cono calorimetro, invece, il provino ha richiesto una forma quadrata di dimensioni 50 x 50 x 3 mm (Figura 2.11 b)).



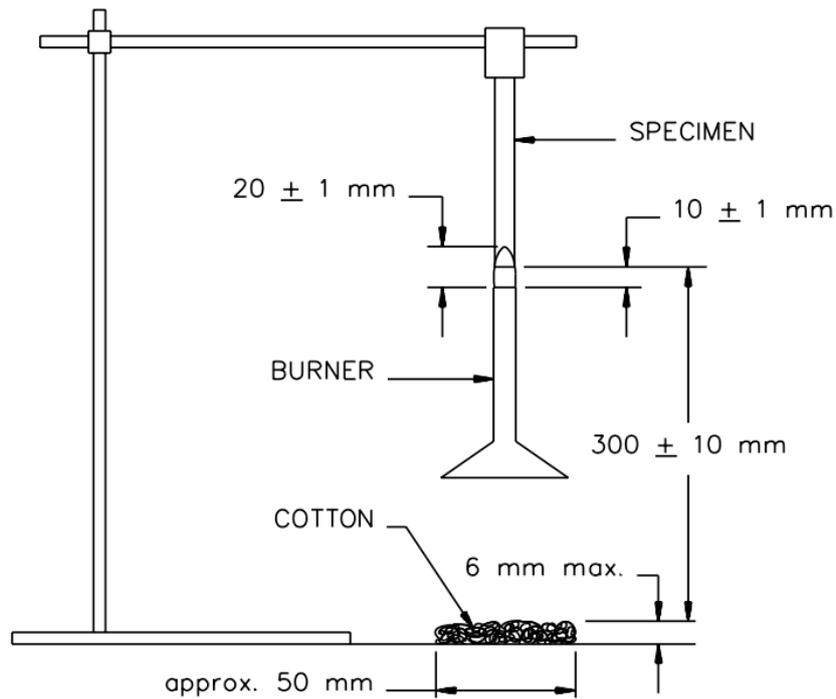
**Figura 2.11** – Stampo rettangolare (a)) e quadrato (b)) per stampaggio a compressione.

La valutazione dell'infiammabilità (velocità e modalità di combustione, gocciolamento) con test UL-94 è stata fatta secondo le procedure descritte nella normativa relativa [1-2], su provini stampati a compressione aventi dimensioni 80 x 13 x 2 mm (Figura 2.11 a)). Questi sono stati condizionati in camera climatica a 23 °C e 50 % di umidità relativa per 48 ore [1-2].

L'infiammabilità è stata valutata sia in orizzontale [1] sia in verticale [2]. In entrambi i casi sono stati utilizzati la cabina di prova, il becco Bunsen con fiamma di altezza pari a 20 mm [1-2] ed il supporto con pinza, tuttavia la disposizione dell'apparato sperimentale differisce tra le due configurazioni. In Figura 2.12 si può apprezzare la disposizione per il test in orizzontale, mentre in Figura 2.13 per il verticale.



**Figura 2.12** – Schema di disposizione del provino e fiamma per eseguire la prova UL-94 in configurazione orizzontale [1].



**Figura 2.13** - Schema di disposizione del provino e fiamma per eseguire la prova UL-94 in configurazione verticale [2].

Il comportamento a combustione dei provini di dimensione 50 x 50 x 3 mm è stato analizzato con il cono calorimetro della Fire Testing Technology Limited (FTT) (Figura 2.14) in termini di velocità di rilascio del calore (Heat Release Rate), calore totale sviluppato (Total Heat Release) e opacità dei fumi (Total Smoke Release) come indicato dalla norma ISO 5660 [3-6]. Per ogni materiale sono state fatte due oppure tre ripetizioni, quando i dati non sono risultati concordi tra loro.

In tutti i casi la distanza tra il provino e la fonte radiante è stata pari a 25 mm ed il flusso è stato impostato a  $35 \text{ kW/m}^2$  [5], per una temperatura superficiale sul materiale pari a  $681 \text{ }^\circ\text{C}$ .



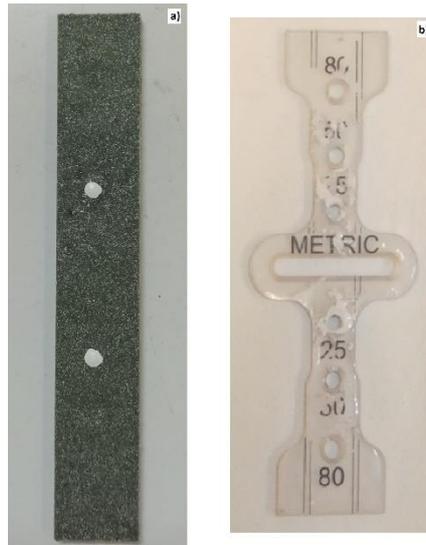
**Figura 2.14** – Cono calorimetro Fire Testing Technology Limited (FTT).

Infine, le proprietà meccaniche sono state investigate mediante prova a trazione [7], eseguita con il dinamometro Instron modello 5966 (Figura 2.15). In particolare, i materiali sono stati confrontati in termini di modulo di Young, allungamento percentuale a rottura e sforzo massimo a rottura.

Le prove sono state eseguite su provini di forma rettangolare e dimensioni 80 x 13 x 2 mm (Figura 2.11 a)) condizionati per 48 ore a 23 °C e 50 % di umidità relativa [7], utilizzando una cella di carico da 2 kN e pressione delle pinze di afferraggio pari a 3 bar. La deformazione è stata rilevata mediante estensimetro ottico, ciò ha richiesto che i provini fossero contrassegnati con due punti alla distanza di 25 mm, centrati verticalmente ed orizzontalmente rispetto alla metà della figura (Figura 2.16 a)). Per fare ciò è stata utilizzata un'apposita dima (Figura 2.16 b)).



**Figura 2.15** – Dinamometro Instron modello 5966.



**Figura 2.16** – a) Provino per prova a trazione segnato con i riferimenti per l'estensimetro ottico; b) Dima per riportare sul provino i riferimenti per l'estensimetro ottico.

Le prove di trazione sono state eseguite con velocità pari a 1 mm/min fino ad una deformazione dello 0,5 %, successivamente la velocità è aumentata a 50 mm/min fino a rottura del provino [7-8].

## Bibliografia CAPITOLO 2

- [1] American Society for Testing and Materials International International, ASTM D 635.
- [2] American Society for Testing and Materials International International, ASTM D 3801.
- [3] BSI International Organization for Standardization, BS ISO 5660-1:2015.
- [4] International Organization for Standardization, ISO 5660-2:2002(E).
- [5] BSI International Organization for Standardization, PD ISO/TS 5660-3:2012
- [6] BSI International Organization for Standardization, PD ISO/TS 5660-4:2016
- [7] International Organization for Standardization, ISO 527-1:2012(E)
- [8] Sito di Intertek Group plc, “*Tensile Testing of Plastics ISO 527-1*”,  
<https://www.intertek.com/polymers/tensile-testing/iso-527-1/>, [online], Gennaio 2020.

## 3. Discussione risultati

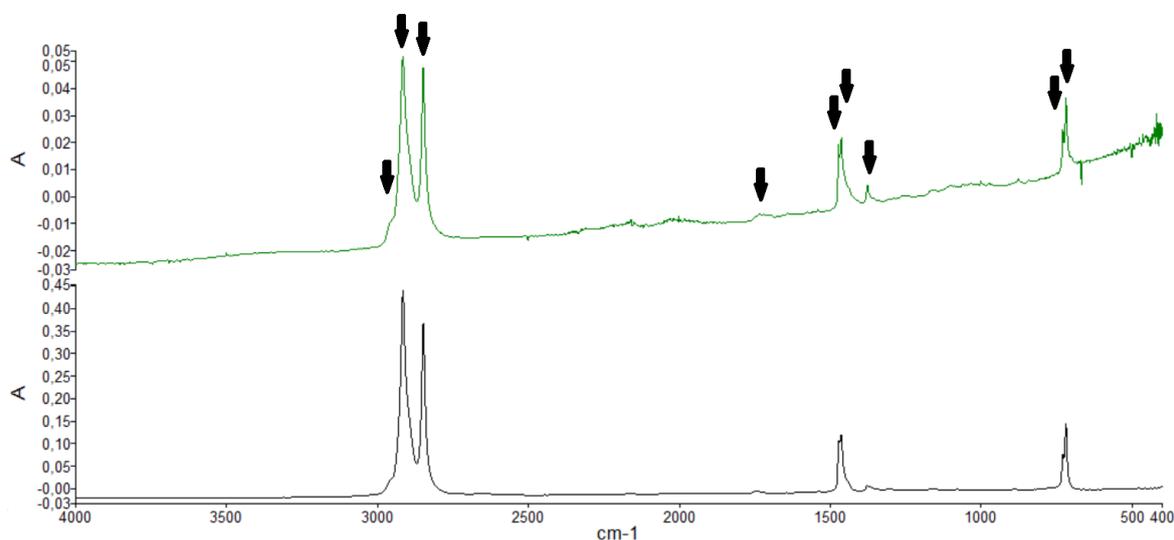
### 3.1. Caratterizzazione PEAL

In primo luogo, il materiale in esame (PEAL) è stato confrontato con l'LDPE di riferimento (IR, TGA, DSC), al fine di comprendere come la presenza delle particelle di alluminio e la degradazione dovuta al processo di riciclo modifichino le sue caratteristiche. Successivamente, è stata investigata la sua morfologia (SEM) e sono stati rilevati gli elementi presenti (EDX). Infine, sono stati valutati il comportamento al fuoco (UL-94, cono calorimetro) e le proprietà meccaniche (prova di trazione).

#### 3.1.1. Spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (IR-ATR)

In Figura 3.1 è stato confrontato lo spettro IR-ATR del PEAL (verde scuro) e dell'LDPE di riferimento (nero). Come si può vedere dall'attribuzione fatta, tutti i segnali rilevati per il PEAL sono contraddistinti con una freccia nera e possono essere attribuiti all'LDPE.

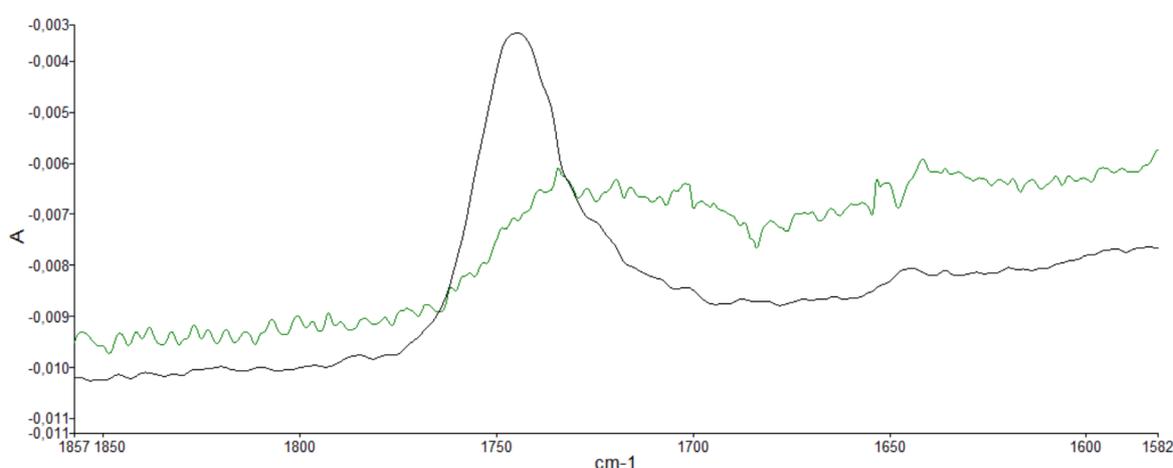
In particolare, il primo segnale a  $2949\text{ cm}^{-1}$  non è distintivo dell'LDPE, sebbene presente in entrambi gli spettri, e può essere spiegato con lo stretching antisimmetrico della specie  $\text{CH}_3$  [1] presente come terminale di catena. I successivi due picchi a  $2916\text{ cm}^{-1}$  e  $2848\text{ cm}^{-1}$  sono invece caratteristici del polimero di riferimento e dovuti, rispettivamente, allo stretching antisimmetrico e simmetrico del gruppo metile [1-2].



**Figura 3.1** – Confronto dello spettro IR-ATR del PEAL (verde scuro) tra  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  e risoluzione  $2\text{ cm}^{-1}$ , con lo spettro dell'LDPE di riferimento (nero). Le frecce nere indicano i segnali dello spettro PEAL riconducibili alla presenza dell'LDPE.

In Figura 3.2, inoltre, è riportato il particolare del confronto tra gli spettri del PEAL (verde scuro) e dell'LDPE (nero) tra  $1857$  e  $1582\text{ cm}^{-1}$ . In tale intervallo si pone particolare attenzione al picco rilevato a  $1729\text{ cm}^{-1}$  (nel caso del PEAL). Esso è associabile allo stretching della specie  $\text{C}=\text{O}$  [3-4], ma potrebbe essere interpretato in modi differenti per i due materiali in esame.

Nel caso dell'LDPE, il picco (Figura 3.2, curva nera) è più definito. Lo si potrebbe quindi ricondurre all'ossidazione del polimero subita durante il processo produttivo. Al contrario, il picco nello spettro ATR del PEAL (Figura 3.2, curva verde scuro) ha una forma meno definita, risultando inoltre più ampio. Anche in questo secondo caso, le specie C=O potrebbero essere legate all'ossidazione subita, soprattutto considerando che il polimero in questione è stato oggetto di vita utile e processo di riciclo. Tuttavia, una seconda spiegazione possibile è fornita da Lopes et al. [4], il quale riconduce tale segnale dello spettro IR-ATR del PEAL alla presenza del polietilene-co-acido metacrilico (EMAA). Tale additivo, in particolare, sarebbe utilizzato come compatibilizzante dell'alluminio nei confronti del polietilene per la produzione di Tetra Pak® [4] e ciò motiverebbe la bassa definizione del segnale: trattandosi di un additivo, la sua concentrazione è bassa e conseguentemente la qualità del picco poco buona. Allo stesso tempo, a causa della bassa concentrazione di EMAA non sarebbero stati rilevati i segnali relativi alle altre specie presenti nelle molecole, perché l'intensità dei picchi sarebbe stata molto bassa.



**Figura 3.2** – Particolare tra 1857 e 1582  $\text{cm}^{-1}$  del confronto tra lo spettro IR-ATR a 2  $\text{cm}^{-1}$  del PEAL (verde scuro) e dell'LDPE di riferimento (nero).

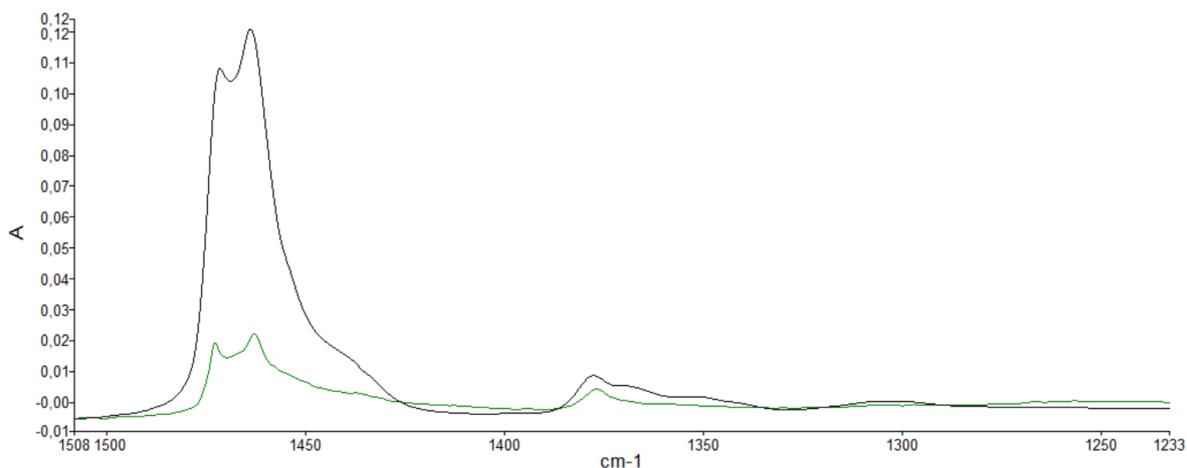
Proseguendo l'analisi, ulteriori differenze si osservano nell'intervallo di lunghezze d'onda 1508 – 1233  $\text{cm}^{-1}$ , riportato in Figura 3.3 (PEAL in verde scuro; LDPE in nero). In primo luogo, si fa riferimento ai due segnali relativi al bending della specie  $\text{CH}_2$  in fase cristallina ed amorfa [2], rispettivamente a 1472 e 1462  $\text{cm}^{-1}$ . Sebbene il rapporto tra i due picchi sia confrontabile (1,10 per l'LDPE e 1,11 per il PEAL) la forma della valle tra essi compresa risulterebbe essere più definita nel caso dell'LDPE e più allargata nel caso del PEAL. Ciò potrebbe essere indice di un diverso ambiente di contorno al  $\text{CH}_3$  che quindi influenza diversamente il bending della stessa specie.

Nella stessa Figura 3.3, inoltre, è possibile notare che la spalla rilevata a 1437  $\text{cm}^{-1}$ , associabile alla deformazione antisimmetrica della specie  $\text{CH}_3$  [1] è notevolmente più accentuata nel caso dell'LDPE, risultando pressoché trascurabile nel caso del PEAL.

Da quanto si osserva in Figura 3.3, infine, è possibile fare alcune considerazioni sulla morfologia delle catene del polimero. Nel caso in cui il polietilene sia a bassa densità, infatti, lo spettro IR-ATR dovrebbe presentare tre segnali a 1377, 1366 e 1351  $\text{cm}^{-1}$  [4]. L'unico picco ben distinguibile in entrambi gli spettri (Figura 3.3) è, tuttavia, quello a 1377  $\text{cm}^{-1}$ , relativo alla deformazione simmetrica del  $\text{CH}_3$  [4]. Per quanto riguarda invece i picchi a 1366 e 1351  $\text{cm}^{-1}$ , essi sono ben distinguibili nel caso dell'LDPE (Figura 3.3, curva nera), ma molto deboli o trascurabili nel caso del PEAL (Figura 3.3, curva verde scuro).

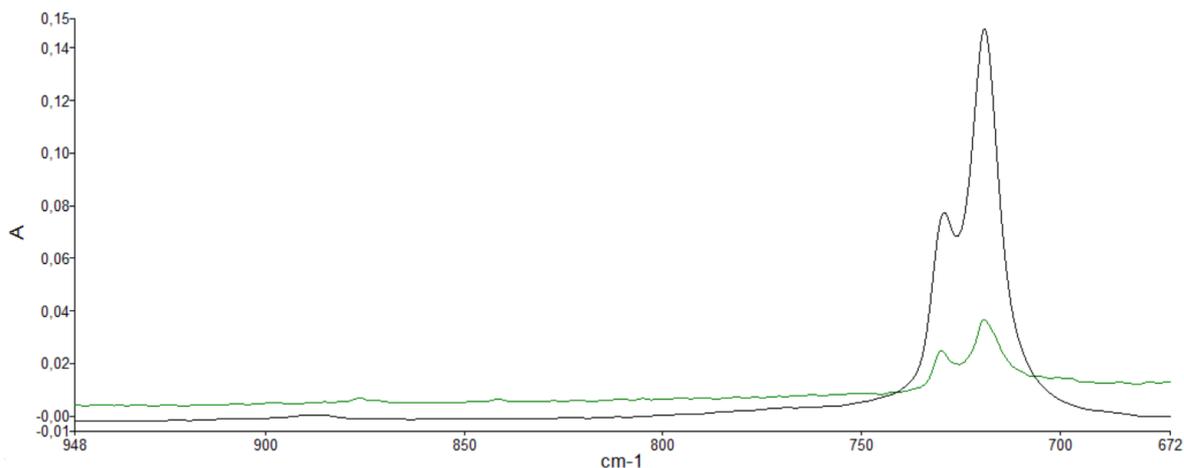
Quanto si osserva nel caso del polimero caricato, quindi, potrebbe essere indice del fatto che

all'interno del PEAL non sia presente solo polietilene a bassa densità, oppure che le catene laterali del polimero siano di lunghezza e numero variabile [4-5] rispetto a quelle dell'LDPE di riferimento.



**Figura 3.3** – Confronto tra lo spettro IR-ATR del PEAL (verde scuro) e dell'LDPE di riferimento (nero) nell'intervallo 1508 – 1233 cm<sup>-1</sup>.

In ultimo, si riporta il confronto tra i picchi a 730 cm<sup>-1</sup> e 719 cm<sup>-1</sup>, rispettivamente dovuti all'oscillazione della specie CH<sub>2</sub> in fase cristallina e amorfa [2]. In Figura 3.4 si può osservare che il loro rapporto relativo cambia da 1,8 nel caso dell'LDPE (curva nera) a 1,6 nel caso del caricato (curva verde scuro). Inoltre, la valle che separa i due picchi è più acuta nel caso del materiale non caricato.



**Figura 3.4** – Particolare del confronto tra gli spettri IR-ATR di PEAL (verde scuro) ed LDPE (nero) tra 948 e 672 cm<sup>-1</sup>.

In conclusione, si evidenzia che nello spettro IR-ATR del PEAL non sono evidenti i picchi relativi all'ossido di alluminio, che in un primo momento era stato ipotizzato potesse rivestire la superficie dei flakes. In particolare, i segnali di riferimento per questa specie sono nell'intervallo di lunghezza d'onda 750-490 cm<sup>-1</sup> per lo stretching del Al-O ed in prossimità dei 1400 cm<sup>-1</sup> per l'OH adsorbito sullo strato di ossido [6].

In Tabella 3.1 sono riportati i picchi rilevati nello spettro IR-ATR del PEAL con relativa lunghezza d'onda, modo vibrazionale e gruppo funzionale cui sono stati associati.

**Tabella 3.1** – Numero del picco; lunghezza d'onda; modo funzionale e gruppo funzionale cui è stato attribuito il segnale; per lo spettro IR-ATR del PEAL.

<b>PEAL</b>		
<b>N° picco</b>	<b>Lunghezza d'onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Modo vibrazionale e gruppo funzionale</b>
1	2949	Stretching antisimmetrico della specie CH <sub>3</sub> [1]
2	2916	Stretching antisimmetrico della specie CH <sub>2</sub> [1-2]
3	2848	Stretching simmetrico della specie CH <sub>2</sub> [1-2]
4	1729	Stretching della specie C=O [3-4]
5	1472	Bending della specie CH <sub>2</sub> in fase cristallina [2]
6	1462	Bending della specie CH <sub>2</sub> in fase amorfa [2]
7	1437	Deformazione antisimmetrica della specie CH <sub>3</sub> [1]
8	1377	Deformazione simmetrica del CH <sub>3</sub> [4]
9	730	Oscillazione della specie CH <sub>2</sub> in fase cristallina [2]
10	719	Oscillazione della specie CH <sub>2</sub> in fase amorfa [2]

### 3.1.2. Termogravimetria a scansione (TGA)

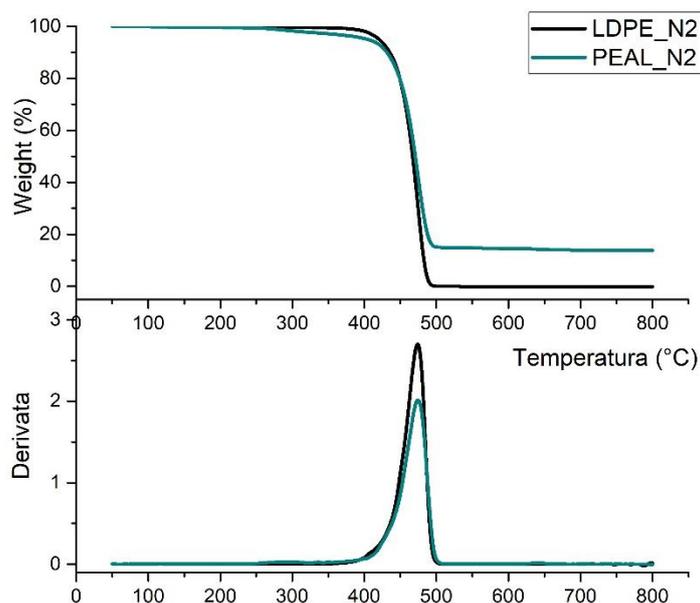
La stabilità termica del PEAL è stata studiata in aria ed in azoto e confrontata con quella dell'LDPE di riferimento nelle stesse condizioni.

In primo luogo, si procede al confronto del comportamento dei due materiali in atmosfera inerte. Nel grafico in alto in Figura 3.5 sono riportate le curve di variazione di massa dell'LDPE di riferimento (in nero) e del PEAL (in verde scuro); al di sotto, le derivate delle curve rispetto alla temperatura.

Per entrambi i materiali si osserva un solo step degradativo con velocità massima di degradazione corrispondente a 474 °C. Emergono, tuttavia, delle differenze relativamente alla temperatura di inizio degradazione (T<sub>2%</sub>) ed al residuo a 800 °C. Per quanto riguarda il primo parametro, il PEAL sembrerebbe più sensibile alla temperatura, in quanto inizia a degradare a 312 °C, cioè 90 °C al di sotto della temperatura registrata per il riferimento (402 °C). Quanto osservato potrebbe dipendere dalla degradazione cui è andato incontro il polimero durante il processo di riciclo, che lo ha reso più sensibile all'inizio della degradazione o dalla presenza di alluminio.

In corrispondenza degli 800 °C, infine, è stato rilevato il residuo finale. Nel caso del PEAL il valore registrato è circa stabile a partire dai 500 °C e corrisponde al 14 % della massa iniziale. Tale valore è simile a quello riportato in letteratura per lo stesso materiale da Lopes et al. (15 %) [4], mentre risulta essere inferiore rispetto al dato riportato da Hidalgo et al. (25 %) [7] e Munoz et al. (25 %) [8]. La discrepanza rispetto alle ultime due fonti riportate potrebbe dipendere dal processo di riciclo adottato da Ecoplasteam S.p.a., il quale prevede il passaggio del materiale in un filtro prima dell'estrusione. Per nessuna delle fonti sopra citate è riportato il

processo di lavorazione del riciclato. Nel caso dell'LDPE, invece, come ci si aspettava il residuo è nullo.



**Figura 3.5** – In alto, confronto tra le curve TGA in azoto dell'LDPE di riferimento (nero) e del PEAL (verde scuro); in basso, confronto tra le derivate (LDPE in nero; PEAL in verde scuro).

Successivamente è stato eseguito il confronto della stabilità termica dei due materiali in aria. Come si può vedere in Figura 3.6 (grafico in alto) l'inizio della degradazione in queste condizioni avviene ad una temperatura paragonabile per i due materiali: 294 °C per l'LDPE (curva nera) e 283 °C per PEAL (curva verde scuro), ed in entrambi i casi inferiore rispetto a quanto osservato in azoto (Figura 3.5). Ciò può essere spiegato con il fenomeno della deidrogenazione ossidativa, che caratterizza la degradazione del polietilene in aria.

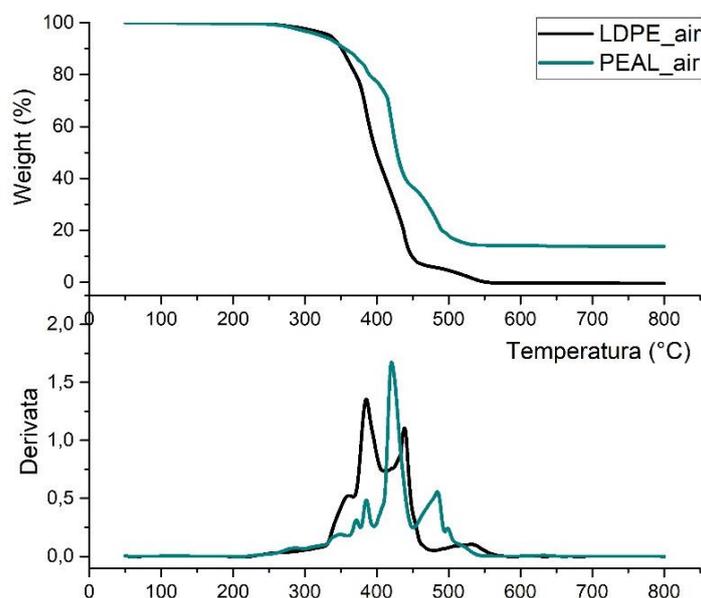
Come noto, la deidrogenazione ossidativa consiste nell'eliminazione di alcuni atomi di idrogeno dalle catene di polimero ad opera dell'ossigeno presente in aria. Ciò implica che si formino frammenti di catena a basso peso molecolare, i quali si allontanano in forma gassosa a temperature inferiori rispetto a quanto osservato in ambiente inerte. Parallelamente, i radicali che si formano nelle catene più lunghe possono andare a costituire una struttura ad anelli aromatici condensati (la cui degradazione è rilevata in Figura 3.6 dallo step degradativo a 531 °C nella curva nera relativa all'LDPE) oppure portare alla formazione di un reticolo. La competizione che si instaura tra la degradazione ad opera dell'ossigeno e la reticolazione si troverebbe alla base dei diversi step degradativi osservabili tra i 350-450 °C per i due materiali (Figura 3.6).

Sebbene sia il PEAL (curva verde scuro) sia l'LDPE (curva nera) siano soggetti a deidrogenazione ossidativa, tuttavia, l'effetto maggiore sulla  $T_{2\%}$  si registra per il materiale di riferimento, la cui temperatura di inizio degradazione diminuisce di 108 °C (a fronte di una diminuzione pari a 29 °C nel caso del PEAL). Ciò potrebbe dipendere dal maggiore impatto della presenza di alluminio nel PEAL rispetto all'effetto dell'ossigeno, che risulterebbe essere meno influente.

Dal confronto (Figura 3.6), inoltre, si osserva che il picco corrispondente alla massima perdita in massa (pari al 41 % per entrambi i materiali) è rilevato ad una temperatura maggiore per il PEAL (curva verde scuro). Esso risulterebbe infatti spostato da 385 °C (LDPE, curva nera) a

420 °C (PEAL, curva verde scuro). Si potrebbe ipotizzare che ciò sia dovuto ad un effetto barriera nei confronti dell'ossigeno ad opera delle lamelle di alluminio disperse nella matrice.

Infine, relativamente al residuo finale a 800 °C, esso è concorde a quanto si osserva in ambiente inerte, ossia nullo per l'LDPE (Figura 3.6, curva nera) e pari al 14 % della massa iniziale per il PEAL (Figura 3.6, curva verde scuro).



**Figura 3.6** - In alto, confronto tra le curve TGA in aria dell'LDPE di riferimento (nero) e del PEAL (verde scuro); In basso, confronto tra le rispettive derivate (LDPE in nero; PEAL in verde scuro).

### 3.1.3. Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

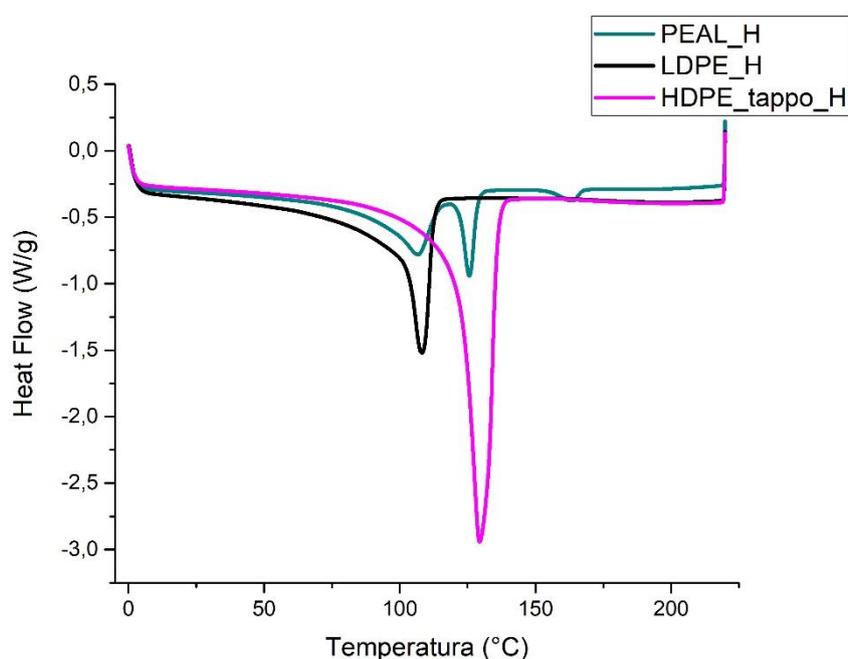
Per la valutazione della cristallinità (Figura 3.7), il materiale in esame (verde scuro) è stato confrontato con l'LDPE di riferimento (nero) e con l'HDPE derivante da un tappo di bottiglia (magenta). Relativamente al riscaldamento, l'analisi è stata fatta sui dati di secondo riscaldamento, in modo tale da avere tutti i materiali nelle stesse condizioni iniziali e ridurre al minimo il contributo degli step precedenti di lavorazione sulla cristallinità.

Quanto emerge è che all'interno del PEAL sono presenti tre diverse specie polimeriche aventi temperatura di fusione pari a 107 °C, 126 °C e 164 °C, rispettivamente. Paragonando tali temperature a quelle dei materiali di riferimento, si potrebbe supporre che il primo picco sia associabile all'LDPE ( $T_f=108$  °C) ed il secondo all'HDPE ( $T_f=129$  °C), dove le differenze di temperatura potrebbero dipendere da una minor dimensione dei cristalli nel PEAL rispetto ai materiali di riferimento. Per quanto riguarda, infine, il segnale a 164 °C, esso indica la presenza di polipropilene (PP), la cui temperatura di fusione corrisponde proprio a 164 °C [9]. Quanto trovato è in accordo con la provenienza del PEAL; trattandosi di materiale di riciclo, infatti, è possibile che si trovino all'interno dei contaminanti di varia natura, come altri tipi di polimero, che non sono stati completamente eliminati a causa di limiti impiantistici. Infine, se si considera l'analisi dello spettro IR-ATR del PEAL (Paragrafo 4.1.1, Figura 3.1 e Figura 3.3) sono stati rilevati i segnali dello stretching e della deformazione della specie  $\text{CH}_3$ , attribuibili al PP [1]. Il polipropilene presente è comunque considerabile al pari di un'impurezza, al contrario, l'HDPE è atteso in quanto aggiunto durante il processo di produzione dell'EcoAllene®.

Relativamente ai calori di fusione, essi possono essere analizzati solamente con un approccio qualitativo, in quanto non si conoscono le concentrazioni relative dell'LDPE e dell'HDPE nel

PEAL e, conseguentemente, non si può concludere se le variazioni nei valori osservati siano dovuti alla variazione del grado di cristallinità oppure ad una diminuzione della quantità di materiale.

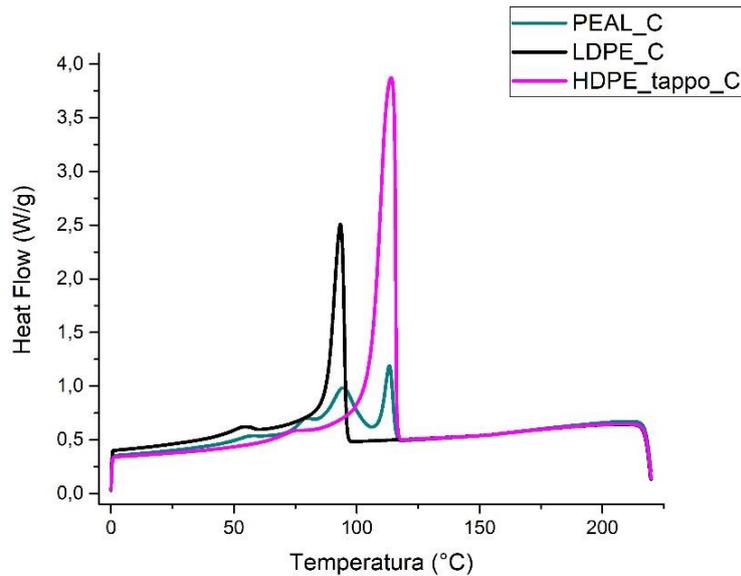
Facendo riferimento alla curva DSC del PEAL (Figura 3.7, verde scuro), il calore relativo al picco dell'LDPE è pari a 49 J/g a fronte di 119 J/g del polimero di riferimento ed il secondo picco registra un valore pari a 16 J/g rispetto a 192 J/g dell'HDPE da tappo; infine, l'area sottesa dal picco correlato al PP equivale a 3,79 J/g.



**Figura 3.7** – Confronto tra le curve DSC al secondo riscaldamento del PEAL (verde scuro), LDPE di riferimento (nero) e HDPE da tappo (magenta).

L'analisi della curva calorimetrica al raffreddamento (Figura 3.8) è consistita nel confronto delle temperature di cristallizzazione del PEAL (verde scuro) e dei materiali di riferimento (LDPE in nero; HDPE da tappo in magenta). Nel caricato in esame risulterebbero quattro segnali relativi alla cristallizzazione di specie polimeriche a 113 °C, 94 °C, 79 °C e 58 °C. In questo caso, tuttavia, non vi è una chiara correlazione tra le temperature del materiale in esame e dei riferimenti tranne per quanto riguarda il picco a maggior temperatura, se confrontato con l'HDPE da tappo (114 °C). I segnali di riferimento relativi all'LDPE, infatti, sono a 93 °C (anch'esso associabile ad un segnale PEAL) e 54 °C.

Si potrebbe, quindi, supporre che il picco a 113 °C sia in parte dovuto all'HDPE ed in parte alle impurezze di PP; il secondo segnale a 94 °C potrebbe derivare in parte dall'LDPE ed in parte dall'HDPE; e, infine, i restanti picchi potrebbero essere dovuti al solo LDPE. Come già sottolineato nell'ambito della discussione dei risultati relativi alle curve DSC al riscaldamento (Figura 3.7), la discrepanza tra le temperature registrate potrebbe derivare dalla diversa dimensione dei domini cristallini, che risulterebbero essere più piccoli nel caso del PEAL.



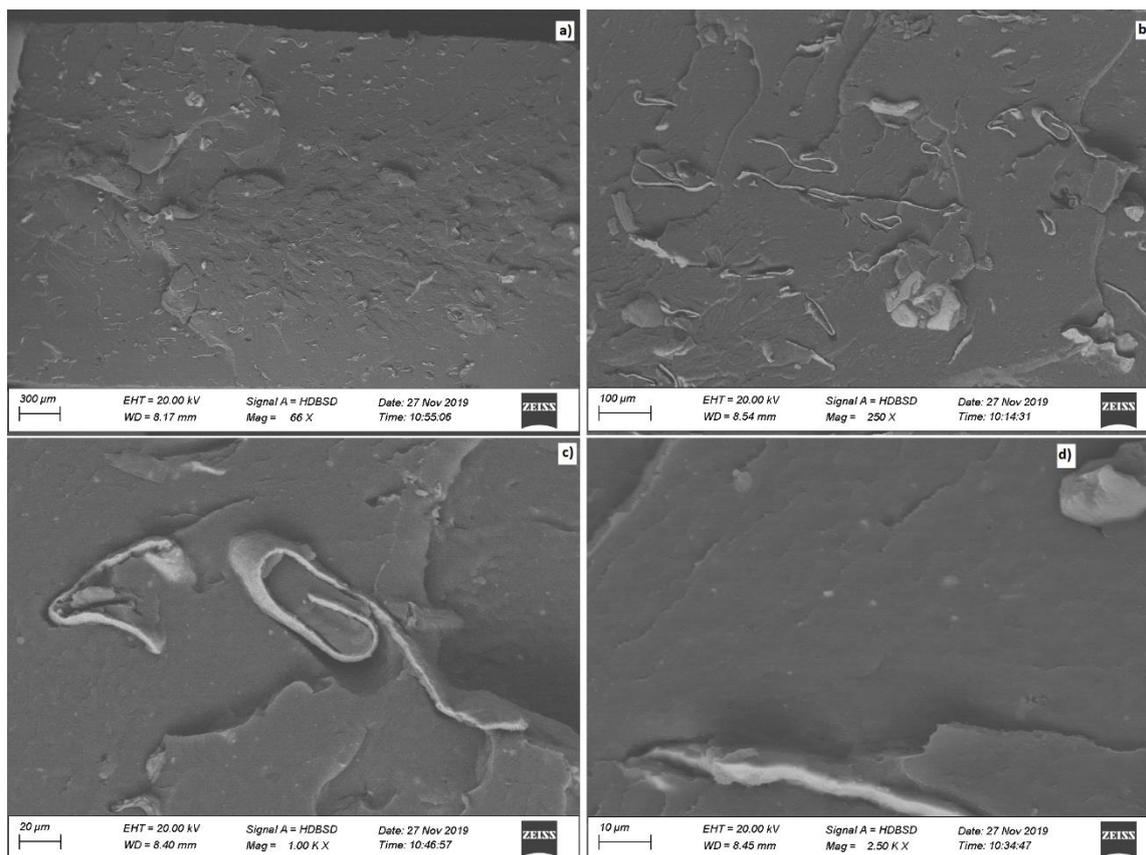
**Figura 3.8** - Confronto tra le curve DSC al raffreddamento del PEAL (verde scuro), LDPE di riferimento (nero) e HDPE da tappo (magenta).

### 3.1.4. Analisi morfologiche (SEM; EDX)

Un provino di PEAL ottenuto per stampaggio a compressione è stato analizzato da un punto di vista morfologico, nella sua sezione, con analisi SEM derivanti da elettroni back scattered. Innanzitutto, dall'immagine ottenuta a 66 ingrandimenti (Figura 3.9\_a)), si può apprezzare la distribuzione pressoché omogenea delle particelle di alluminio nel polimero. Si può quindi escludere che le particelle si raggruppino solo in alcune porzioni di materiale, lasciandone altre di solo polimero. L'unica disuniformità registrata riguarda la porzione più superficiale del materiale (chiamata anche "pelle"), visibile in alto in Figura 3.9\_a). Qui infatti si ha una maggior concentrazione di polimero, a scapito dell'alluminio. Tale fenomeno è in accordo con il processo produttivo usato per ottenere il provino: il materiale polimerico durante lo stampaggio ha una viscosità molto inferiore rispetto alle particelle di alluminio nelle stesse condizioni (che sono solide) e queste ultime hanno una mobilità ridotta. È, pertanto, ad opera del polimero che si ha il riempimento degli spazi tra i "granuli" iniziali di materiale, e della superficie dello stampo.

Aumentando l'ingrandimento a 250x (Figura 3.9\_b)), si può constatare che l'alluminio è in forma di "foglietto" allungato e arrotolato su sé stesso ad inglobare il polimero. Tuttavia, aumentando ulteriormente l'ingrandimento a 1000x (Figura 3.9\_c)), si osserva che non vi è un'intima adesione tra il polimero e l'alluminio, ma sono presenti vuoti tra i due materiali.

Ad ingrandimenti ancora maggiori (2500x), infine, sono state osservate (Figura 3.9\_d)) delle piccole particelle di dimensione prossima al micrometro disperse all'interno del polimero.

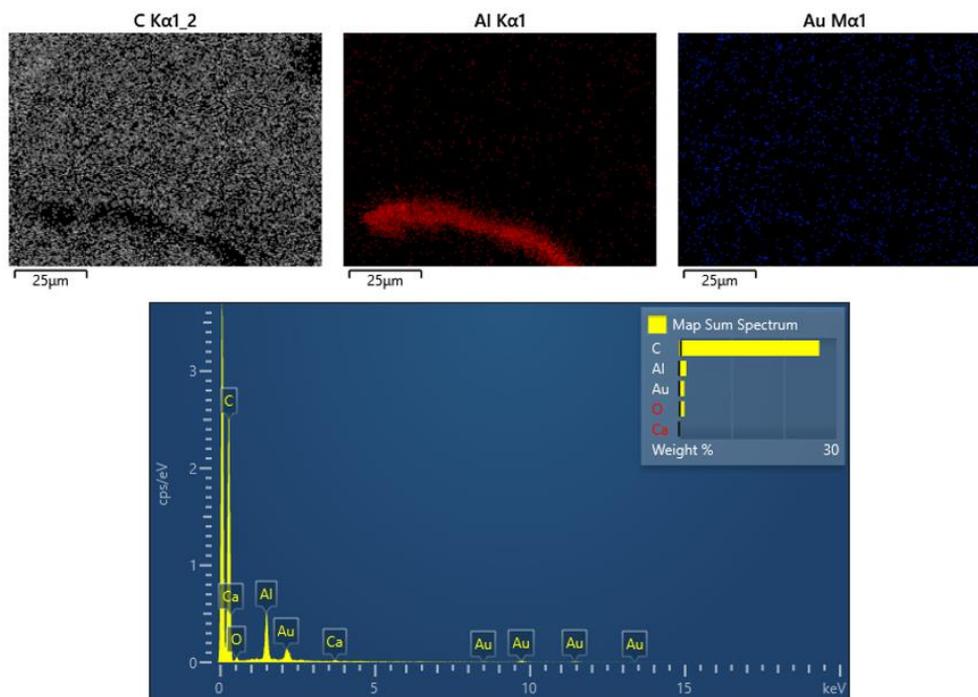


**Figura 3.9** – Immagini SEM-BSD a differenti ingrandimenti della sezione di un provino di PEAL ottenuto per stampaggio a compressione. a) 66x; b) 250x; c) 1000x; d) 2500x.

Sulla porzione di provino in cui sono state osservate tali particelle estranee (Figura 3.9\_d) è stata quindi eseguita una mappatura degli elementi presenti con analisi EDX, di cui sono riportati i risultati in Figura 3.10. Gli elementi maggiormente presenti sono risultati essere il carbonio (sinistra, grigio), l'alluminio (centro, rosso) e l'oro (destra, blu).

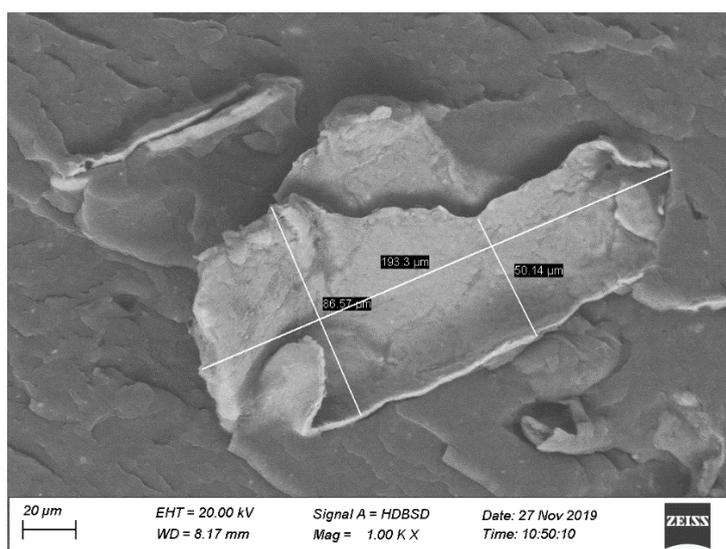
Relativamente al carbonio, esso è legato alla presenza del polimero ed è ovunque distribuito, tranne per la porzione in basso della sezione esaminata. In questa zona, infatti, è presente il flake di alluminio (Figura 3.10, mappa centrale); tale elemento è presente in concentrazione trascurabile al di fuori di tale particella. Infine, per quanto riguarda il terzo elemento rilevato, l'oro, esso deriva dalla doratura necessaria a rendere conduttiva la superficie del polimero e non è significativo ai fini dell'indagine sul materiale.

Considerando, in ultimo, il grafico in basso in Figura 3.10 è possibile apprezzare la presenza del calcio in concentrazioni minori (si veda lo specchio riassuntivo in percentuale di massa riportato nel grafico). Si potrebbe quindi supporre che le particelle rilevate in Figura 3.9\_d siano costituite da carbonato di calcio e siano la conseguenza di contaminazione durante il processo di riciclo e rivalorizzazione del PEAL.



**Figura 3.10** – Mappe degli elementi calcio (grigio), alluminio (rosso) e oro (blu) ottenute con analisi EDX della porzione di provino in Figura 3.9\_d). In basso, tabella riassuntiva degli elementi presenti con specchietto della concentrazione percentuale degli elementi presenti in peso.

Contestualmente all’analisi SEM, infine, sono state misurate le dimensioni di una particella di alluminio, prestando particolare attenzione a selezionarne una completamente esposta sulla superficie, come quella analizzata in Figura 3.11. In particolare, la lunghezza è risultata essere dell’ordine di poche centinaia di micrometri (circa 190 µm) mentre la larghezza sembrerebbe inferiore al centinaio di micrometri (i rilevamenti in due punti sono risultati pari a circa 87 µm e 50 µm)



**Figura 3.11** – Immagine SEM-BSD a ingrandimento 1000x. Dettaglio di sezione di PEAL con rilevazione di larghezza e lunghezza della particella presente.

### 3.1.5. UL-94

L'infiammabilità è stata valutata con il test condotto in condizione orizzontale. Al confronto con la stessa prova fatta sull'LDPE, anche il materiale in esame va incontro a completa combustione, ma, al contrario del riferimento, si innesca alcuni secondi prima. All'esame visivo, inoltre, è stato possibile riscontrare che, sebbene il PEAL goccioli in pezzetti incandescenti e infiammati, il fenomeno è costituito da gocce discrete di materiale (Figura 3.12) e non da un filamento continuo ancora attaccato al provino, come si è invece osservato per l'LDPE tal quale.

La velocità media di combustione nel tratto utile è risultata essere pari a 39 mm/min a fronte di un valore limite di 75 mm/min [10].



**Figura 3.12** – Particolare della prova di infiammabilità UL-94 orizzontale del PEAL. Nell'immagine è raffigurato il provino in combustione nel tratto utile ed una goccia di materiale infuocato in caduta.

Essendo la velocità di combustione inferiore al limite indicato dalla norma, il PEAL è classificato HB. Tuttavia, avendo constatato un copioso gocciolamento, non desiderato, il materiale non è stato sottoposto a prova verticale.

### 3.1.6. Cono calorimetro

Dal test di combustione forzata con fiamma sono stati esaminati la massa residua, la velocità di rilascio del calore (Heat Release Rate o HRR), il calore totale sviluppato (Total Heat Release-THR) e l'opacità dei fumi (Total Smoke Release-TSR) durante la combustione. Si precisa che i dati relativi al PEAL ed all'LDPE, riportati nei grafici seguenti (Figura 3.13; Figura 3.16; Figura 3.17), sono i valori medi calcolati dalle prove eseguite su più provini per ciascun materiale.

Per quanto riguarda l'entità del residuo al termine della combustione del PEAL, esso è pari al 14 %, in accordo a quanto atteso in base alla concentrazione di alluminio presente nel polimero. Anche nel caso dell'LDPE il valore registrato (0 %) è coerente.

In Figura 3.13 sono confrontati i dati relativi alla velocità di rilascio del calore (curve HRR) del PEAL (verde scuro) e dell'LDPE di riferimento (nero). Dal grafico (Figura 3.13) è possibile evidenziare che la carica di alluminio influenza il comportamento a combustione del polimero. In primo luogo, si osserva che il tempo di innesco del PEAL (58 s) risulta inferiore di circa 10 secondi rispetto a quello dell'LDPE (68 s). Si potrebbe supporre che tale fenomeno sia legato

alla presenza dell'alluminio in forma metallica, il quale potrebbe cioè svolgere un ruolo catalitico. Tuttavia, come è stato osservato dalle immagini SEM (Paragrafo 4.1.4), le dimensioni delle particelle di alluminio sono nell'ordine del centinaio di micrometri, cioè troppo grandi per dare effetto catalitico (per il quale si richiedono dimensioni pari a decine di nanometri). Di conseguenza, sebbene non si possa escludere una limitata azione catalitica da parte delle particelle di dimensione inferiore, l'innescò anticipato nel caso del PEAL potrebbe essere più plausibilmente spiegato con la provenienza da riciclo del materiale (al contrario del riferimento che è vergine). A causa della prima vita utile e del processo di rivalorizzazione, infatti, le catene polimeriche potrebbero essere maggiormente danneggiate e, pertanto, andare incontro a degradazione in condizioni meno severe rispetto al materiale vergine.

Relativamente alla forma della curva del PEAL (Figura 3.13-curve verde scuro), anch'essa potrebbe essere spiegata con la presenza delle particelle di alluminio al suo interno. In particolare, si potrebbe supporre che lo strato superficiale di polimero ("pelle") vada incontro a degradazione (primo picco della curva), lasciando esposta la carica metallica che ostacola la combustione del polimero sottostante per circa 20 secondi e, successivamente, il materiale polimerico continua a bruciare (secondo picco), lasciando come unico residuo l'alluminio.

Il contributo della presenza della carica metallica ha effetti anche sul picco di maggiore intensità della curva HRR (pkHRR). Per il PEAL, infatti, risulta pari a  $856 \text{ kW/m}^2$ , a fronte del valore di riferimento osservato per l'LDPE di  $1867 \text{ kW/m}^2$ . Il rapporto tra questi due dati è di circa 0,46, tuttavia il rapporto tra le concentrazioni di polimero nei due casi è di 0,86. Ciò comporta che l'alluminio abbia un ruolo "attivo" nel modificare il comportamento a combustione del polimero in quanto, se il contributo dell'alluminio fosse limitato alla riduzione della massa coinvolta nella combustione, i valori del rapporto tra le concentrazioni e le intensità di pkHRR sarebbero confrontabili.

Inoltre, per il PEAL il valore di picco (Figura 3.13) è mantenuto per meno di 25 s, mentre nel caso della presenza dell'alluminio, esso resta compreso in un range di  $800 \pm 100 \text{ kW/m}^2$  per circa 150-200 s. La combustione è quindi maggiormente controllata nel caso del PEAL.

Il maggior controllo nella combustione può anche essere trovato nel tempo di picco, pari a 183s per il PEAL, ossia ritardato di quasi il 20 % rispetto al materiale di riferimento (156 s).

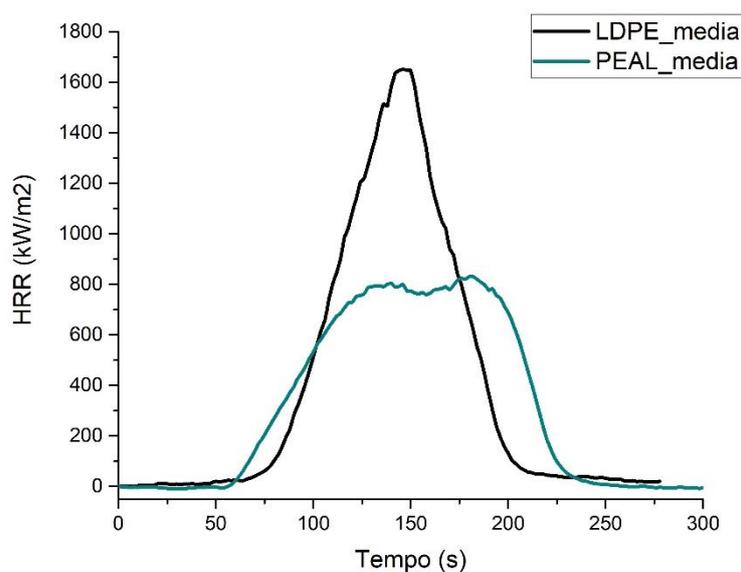
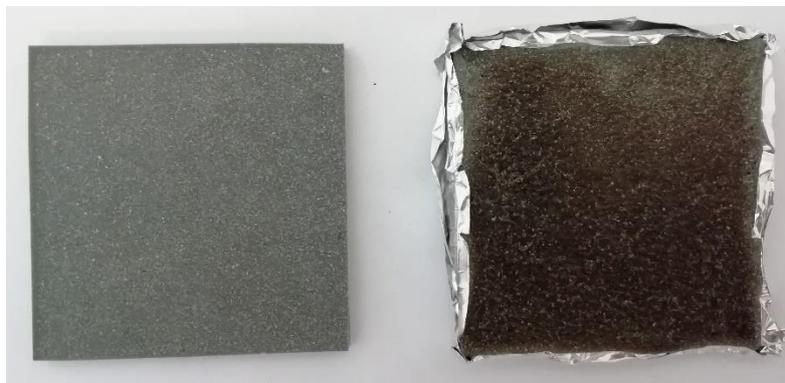


Figura 3.13 – Confronto tra le curve medie (HRR) dell'LDPE (nero) e del PEAL (verde scuro).

In fase di analisi è stato ipotizzato che la maggiore diminuzione nell'entità del picco rispetto alle attese e l'aumento del tempo totale di combustione potessero dipendere da un fenomeno fisico. In particolare, si è supposto che i "foglietti" di alluminio potessero migrare in superficie negli istanti prima dell'innesco, grazie alla diminuzione della viscosità del polimero. Ciò avrebbe portato alla formazione di uno strato metallico protettivo che avrebbe, in parte, rallentato la combustione, ostacolando anche la migrazione dei prodotti sviluppati.

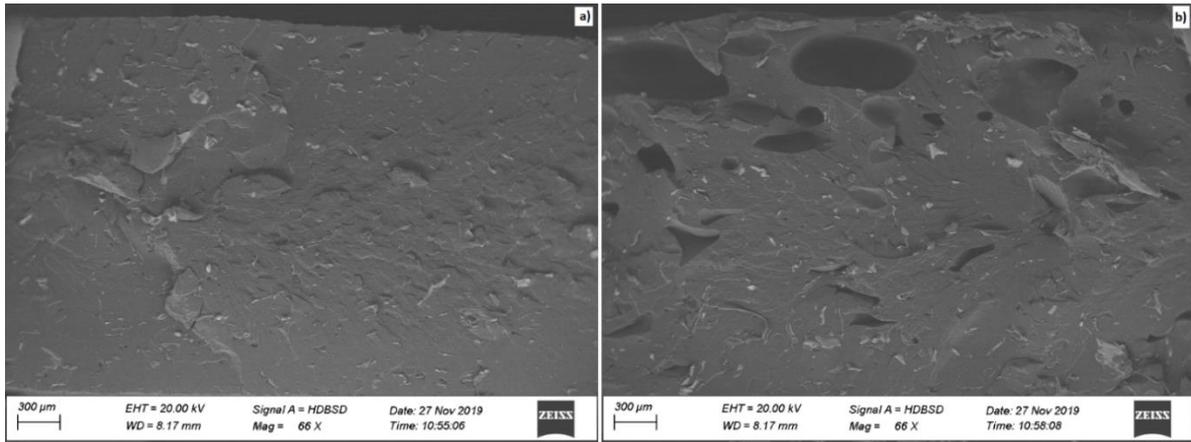
Al fine di avere riscontro di quanto supposto, quindi, è stata fatta una prova al cono calorimetro, interrompendo il test prima dell'inizio della combustione (56 s).

In primo luogo, il materiale è stato confrontato con il PEAL prima della prova. In Figura 3.14 è possibile apprezzare il cambiamento di aspetto superficiale del PEAL a seguito dell'esposizione alla fonte di calore. In particolare, la colorazione farebbe presupporre che in superficie si sia formato uno strato di residuo carbonioso.



**Figura 3.14** – Sulla sinistra, provino di PEAL prima della combustione al cono; sulla destra, provino di PEAL all'interno dell'incarto in alluminio, a seguito della prova al cono interrotta prima dell'innesco (56 s).

Successivamente, la sezione del provino è stata esaminata al SEM per avere riscontro della migrazione. Come si può vedere in Figura 3.15, tuttavia, non vi sono evidenze del fenomeno al confronto del PEAL prima (Immagine a)) e dopo (Immagine b)) la prova. L'ipotesi del fenomeno fisico alla base delle osservazioni riportate precedentemente è stata quindi scartata. Nell'immagine relativa al materiale testato (Figura 3.15 - Immagine b)) è invece possibile apprezzare la degradazione che si stava realizzando, a carico dello strato più superficiale. Sono, infatti, ben visibili nella parte alta dell'immagine delle bolle, dovute alla degradazione del polimero ed al suo allontanamento in forma gassosa.

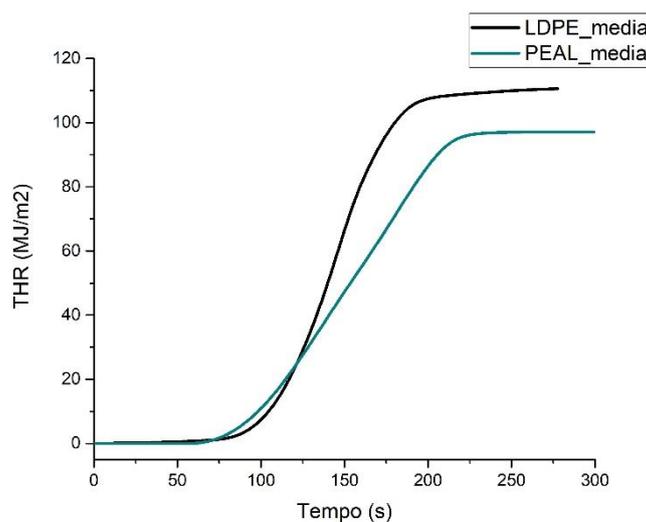


**Figura 3.15** – Immagine SEM ad ingrandimento 66x della sezione del provino di PEAL tal quale (a) al confronto con lo stesso materiale sottoposto a test al cono calorimetro interrotto prima dell’inizio della combustione (b). Alla parte alta della figura corrisponde la superficie superiore del provino.

Facendo nuovamente riferimento ai risultati ottenuti dalla prova al cono calorimetro completa, si procede ad esaminare quanto concerne il calore totale sviluppato o THR, equivalente all’area sottesa dalla curva HRR, e riportato in Figura 3.16.

Sia per il PEAL (verde scuro) sia per l’LDPE (nero) si osserva un solo step di rilascio di calore, che si esaurisce in poco più di 100 s e l’entità del calore sviluppato da entrambi i materiali supera il 70 % del totale entro i 175 s dall’inizio della prova. Tuttavia, confrontando le pendenze, il materiale caricato ha un andamento costante ed inferiore rispetto al riferimento, per il quale si osservano due diverse velocità di rilascio del calore, la cui transizione avviene a circa 150 s dall’inizio della prova.

Per quanto concerne invece i valori finali rilevati, il materiale di riferimento ha sviluppato  $109 \text{ MJ/m}^2$ , mentre il calore derivante dalla combustione del PEAL è pari a  $97 \text{ MJ/m}^2$ . Quest’ultimo è confrontabile con quello teorico atteso, calcolato in base alla concentrazione di polimero nel materiale caricato (86 %), pari a  $95 \text{ MJ/m}^2$ .



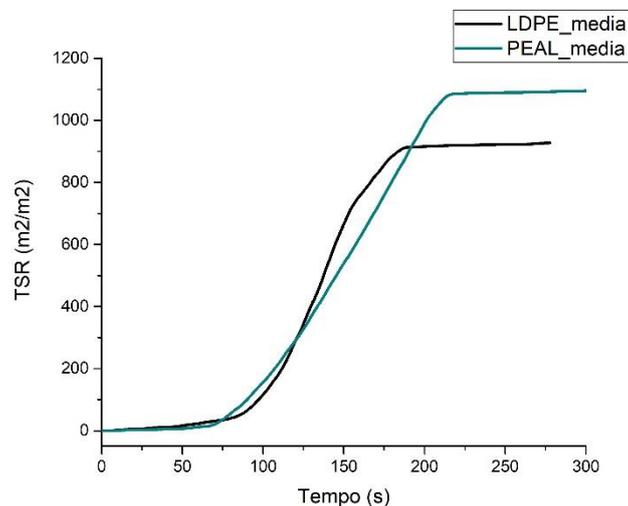
**Figura 3.16** - Confronto tra le curve THR medie di LDPE (nero) e PEAL (verde scuro).

Infine, si riportano le valutazioni fatte relativamente all'opacità dei fumi sviluppati durante la combustione. Dal confronto tra le curve di Total Smoke Release (TSR) in Figura 3.17 emerge che il materiale di riferimento inizia a produrre fumi opachi alcune decine di secondi prima rispetto al caricato, ciononostante tra i 75 e i 125 s circa, l'opacità dei fumi del PEAL è maggiore rispetto a quella dell'LDPE. Tale tendenza si inverte a partire dai 125 s.

Si può constatare, quindi, che la velocità di opacizzazione dei fumi sia più uniforme e costante per il materiale caricato.

Dal grafico (Figura 3.17), inoltre, emerge un dato relativamente all'opacità complessiva dei fumi. Per il PEAL si registra un valore, in assoluto, maggiore rispetto all'LDPE di riferimento, cioè oltre 1100 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> a fronte di circa 900 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> di partenza. Il dato è ancora più allarmante se si considera che, nel caso del caricato, il polimero presente è pari all'86 % di quanto è invece nel riferimento di materiale vergine.

Questo fenomeno potrebbe essere spiegato considerando la provenienza del PEAL. Esso, infatti, potrebbe contenere una maggior quantità di contaminanti (si consideri che il materiale in esame è di colore grigio intenso, a fronte di un bianco latteo del riferimento), che incidono negativamente sull'opacità dei fumi sviluppati.



**Figura 3.17** - Confronto tra le curve TSR medie di LDPE (nero) e PEAL (verde scuro).

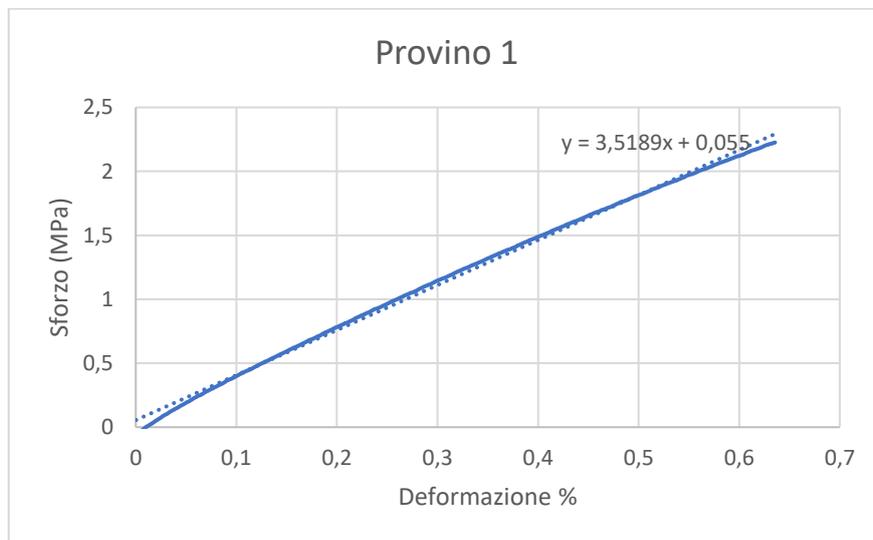
In conclusione, se la prova al cono ha mostrato alcuni miglioramenti del comportamento del PEAL rispetto all'LDPE tal quale, il copioso gocciolamento di materiale infuocato durante la prova di infiammabilità e l'opacità dei fumi prodotti, hanno reso di interesse lo sviluppo di una miscelazione basata su PEAL ma con comportamento migliore in termini di ritardo alla fiamma.

### 3.1.7. Proprietà meccaniche

In ultimo, il PEAL è stato oggetto di test a trazione, da cui sono stati ricavati dati circa il modulo, lo sforzo a rottura e l'allungamento a rottura. Il modulo è stato calcolato con il software Excel come segue. Per ogni provino è stata selezionata la porzione di curva sforzo-deformazione corrispondente alla velocità di deformazione di 1 mm/min e, di questa, è stata ricavata la linea di tendenza con l'apposito comando ("Aggiungi linea di tendenza..."); dall'equazione della linea di tendenza, il modulo è stato calcolato approssimando il valore del coefficiente angolare alla seconda cifra decimale e moltiplicandolo per cento. Il dato ottenuto è espresso in MPa.

I moduli dei provini sono stati quindi mediati sul totale delle prove eseguite, ottenendo il valore

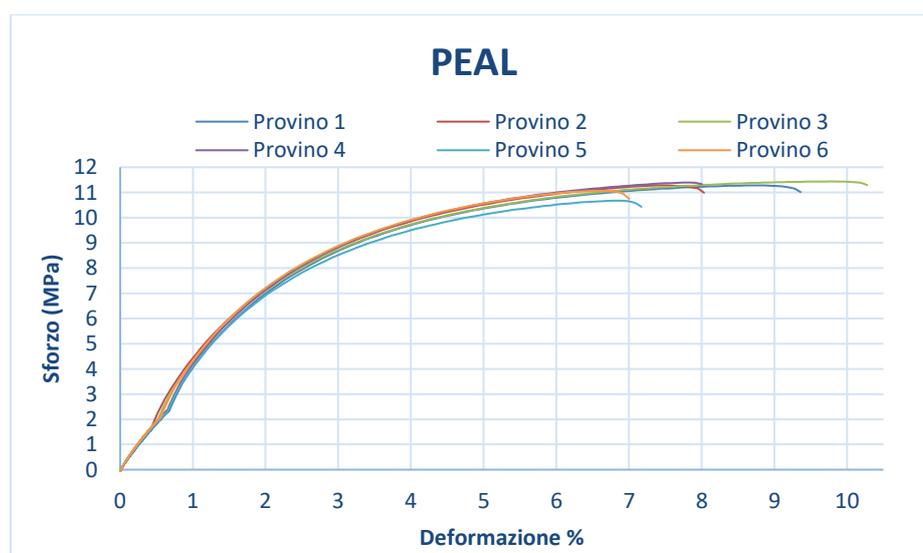
medio per il materiale. In Figura 3.18 è riportato, ad esempio, il grafico relativo al calcolo del modulo del Provino 1 con relativa linea di tendenza e sua equazione.



**Figura 3.18** – Porzione della curva sforzo-deformazione del Provino 1 di PEAL ottenuta alla velocità di deformazione di 1 mm/min (azzurro pieno), con la corrispondente linea di tendenza (azzurro tratteggiato) e sua equazione.

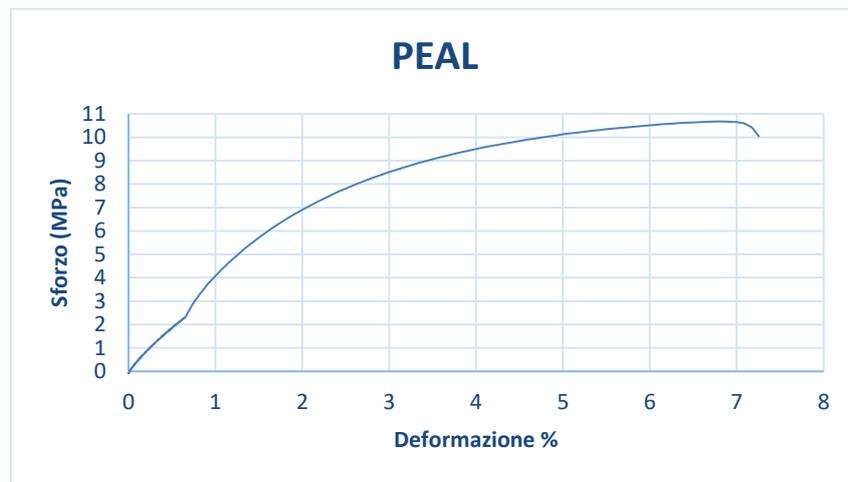
In Figura 3.19 sono riportate le curve sforzo-deformazione del materiale. La particolare forma assunta dalle curve al di sotto dell'1 % di deformazione è dovuta al cambiamento di velocità di prova da 1 mm/min a 50 mm/min ed è presente in tutti i grafici ottenuti.

Il valore medio del modulo è risultato pari a 372 MPa. Per quanto riguarda invece lo sforzo massimo a rottura, esso è, in media, pari a 11 MPa. Infine, relativamente all'allungamento a rottura, il valore rilevato dallo strumento è pari al 7 %. Tuttavia, in Figura 3.19 si può apprezzare una certa variabilità di questo dato tra i differenti provini (tra il 7 % ed il 10 %).



**Figura 3.19** – Curve sforzo-deformazione di sei provini di PEAL, ottenute da prova a trazione.

Tra le curve presentate in Figura 3.19, quella relativa al Provino 5 (riportata in Figura 3.20) è stata scelta quale rappresentativa del comportamento del materiale.



**Figura 3.20** – Curva sforzo-deformazione del Provino 5 di PEAL, scelta come rappresentativa del comportamento del materiale.

In Tabella 3.2 sono riassunti i valori di modulo di Young, sforzo massimo a rottura e allungamento percentuale a rottura del PEAL.

**Tabella 3.2** – Riassunto dei valori di riferimento di modulo di Young, sforzo a rottura e allungamento a rottura del PEAL.

<b>Materiale</b>	<b>Modulo di Young (MPa)</b>	<b>Sforzo a rottura (MPa)</b>	<b>Allungamento a rottura (%)</b>
PEAL	372	11	7

## 3.2. Caratterizzazione formulazioni intumescenti

Dopo aver caratterizzato il materiale tal quale si è proceduto a testare le formulazioni a carattere intumescente candidate (PEALAPP30 – Paragrafo 4.2.1, PEALIFR3031– Paragrafo 4.2.2, PEALIFR4031– Paragrafo 4.2.3). Per tutte e tre è stata analizzata la stabilità termica (TGA) e l’infiammabilità (UL-94). Infine, il materiale che è risultato essere più prestazionale in termini di resistenza al fuoco, è stato oggetto di una più approfondita caratterizzazione (cono calorimetro, IR-ATR, DSC, SEM, test di trazione).

### 3.2.1. PEALAPP30

#### 3.2.1.1. Termogravimetria a scansione (TGA)

Il primo materiale intumescente di cui è stata analizzata la stabilità termica è il PEAL additivato del solo APP. Questo additivo sviluppa specie gassose all’aumentare della temperatura (Figura 3.21) e permette la formazione di uno strato intumescente se lo sviluppo di gas avviene contemporaneamente alla produzione di un residuo solido che li può intrappolare. Quest’ultimo, solitamente di natura carboniosa (char) può essere ottenuto con l’aggiunta di un apposito additivo (ad esempio PER) oppure grazie al contributo del polimero stesso, se questo produce un residuo idoneo (come nel caso delle poliammidi) [11].

Il polietilene tal quale, solitamente, non è idoneo alla formazione di una struttura intumescente per sola aggiunta di APP perché non produce residuo carbonioso e si consuma completamente a causa della degradazione (a titolo di esempio si veda la curva TGA relativa all’LDPE di riferimento in Figura 3.5 oppure Figura 3.6). Tuttavia, dalla prova al cono interrotta (Paragrafo 4.1.6) è emerso che il PEAL sembrerebbe produrre char (Figura 3.14) prima della combustione. Inoltre, al confronto tra le curve TGA (Figura 3.21) del materiale (verde scuro) e dell’additivo (verde chiaro) emerge che il primo step di produzione di gas da parte dell’APP avviene quando il polietilene nel PEAL sta solo iniziando a degradare, pertanto è plausibile che possa esserci un effetto intumescente per cooperazione tra i due materiali.

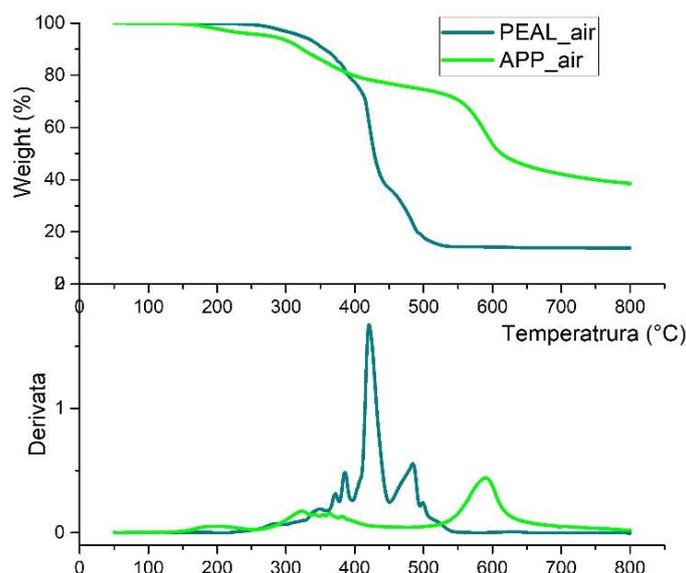
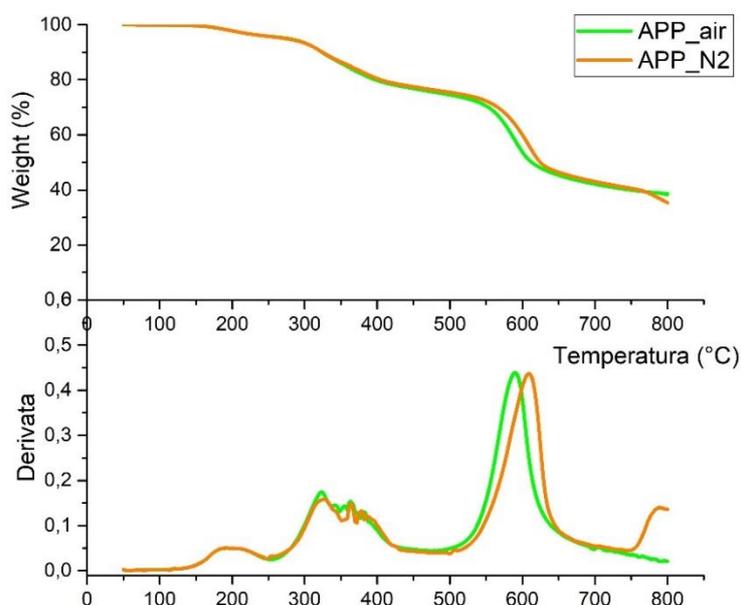


Figura 3.21 – Confronto tra le curve TGA in aria del PEAL (verde scuro) e dell’APP (verde chiaro).

Volendo approfondire il comportamento dell'APP alla degradazione termica, si fa riferimento alla Figura 3.22, in cui sono riportate le curve TGA della sostanza in aria (verde chiaro) e in azoto (arancio) e le relative derivate. I tre step degradativi osservabili sono stati investigati da Camino et al. [12]. In particolare, i primi due step sarebbero riconducibili all'eliminazione dell'acqua e dell'ammoniaca dalle molecole, mentre il terzo sarebbe interpretabile con la rottura delle catene fosforiche e la conseguente eliminazione dei prodotti [12].

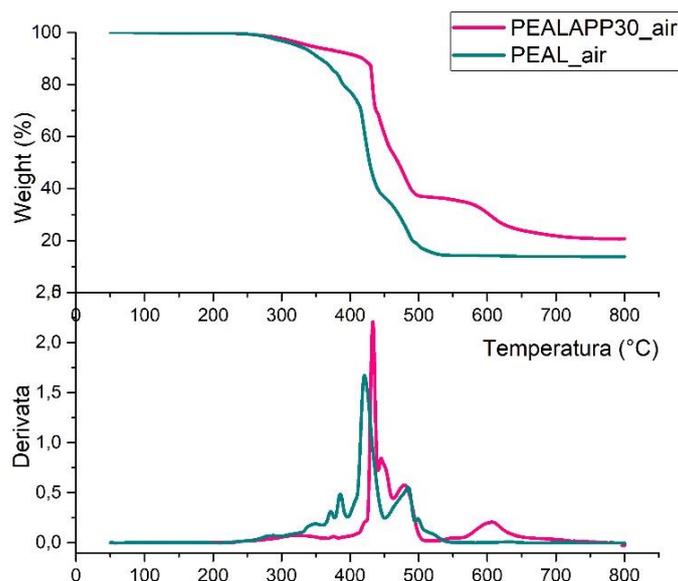
In secondo luogo, dai grafici in Figura 3.22 si può osservare che il comportamento della sostanza in esame non sembrerebbe strettamente dipendente dall'atmosfera di prova. Infatti, le due curve (aria - verde chiaro; azoto - arancio) risultano essere confrontabili sia in termini di temperature caratteristiche ( $T_{2\%} = 295 \text{ °C}$ ;  $T_1 = 191 \text{ °C}$  in azoto e  $194 \text{ °C}$  in aria;  $T_2 = 326 \text{ °C}$  in azoto e  $323 \text{ °C}$  in aria;  $T_3 = 609 \text{ °C}$  in azoto e  $590 \text{ °C}$  in aria), sia in termini di diminuzione di massa ( $N_2$ :aria,  $W_1 = 4:4 \%$ ;  $W_2 = 18:19 \%$   $W_3 = 43: 34 \%$ ).



**Figura 3.22** – Confronto delle curve TGA dell'APP in aria (verde chiaro) e azoto (arancio).

L'inserimento di APP apporta una stabilità alla termossidazione (vedi confronto tra le curve di stabilità termica in aria (Figura 3.23) del PEALAPP30 (rosa) e del PEAL (verde scuro). Sebbene l'inizio della degradazione intervenga ad una temperatura confrontabile per i due materiali ( $T_{2\%} = 283 \text{ °C}$  per PEAL e  $295 \text{ °C}$  per PEALAPP30), infatti, le perdite di peso più importanti sono registrate a circa  $50 \text{ °C}$  in più nel materiale additivato. La presenza dell'APP, pertanto, sembrerebbe aumentare la resistenza alla termossidazione.

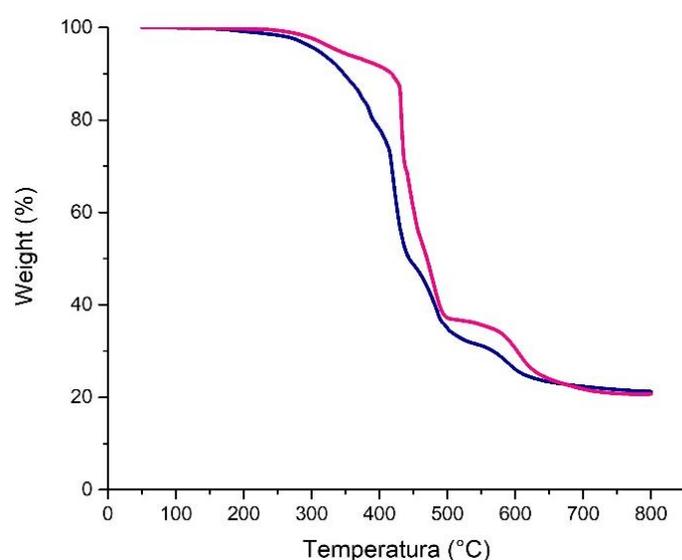
Inoltre, quando l'additivo è presente si registra un residuo finale maggiore ( $21 \%$  a fronte di  $14 \%$  per il PEAL).



**Figura 3.23** – In alto, confronto tra le curve TGA in aria di PEALAPP30 (rosa) e PEAL (verde scuro); in basso le corrispondenti derivate.

In Figura 3.24 sono riportate a confronto la curva TGA sperimentale del PEALAPP30 (rosa) e quella teorica calcolata (blu scuro), in aria. La curva teorica è stata calcolata come la media pesata delle curve TGA in aria dei due materiali costituenti (PEAL e APP). In tal modo si ha il risultato che si otterrebbe se le due sostanze messe a contatto, all'aumentare della temperatura, si comportassero come se fossero tra loro indipendenti. Ogni variazione da tale previsione è, quindi indice di interazione.

In particolare (Figura 3.24), si osserva che gli step di perdita di massa sono circa confrontabili, ma si verificano ad una temperatura di 25 – 50 °C maggiore nel caso sperimentale (curva rosa). Anche la  $T_{2\%}$  della curva sperimentale risulta aumentata di circa 30 °C. Il residuo finale, invece, è confrontabile.

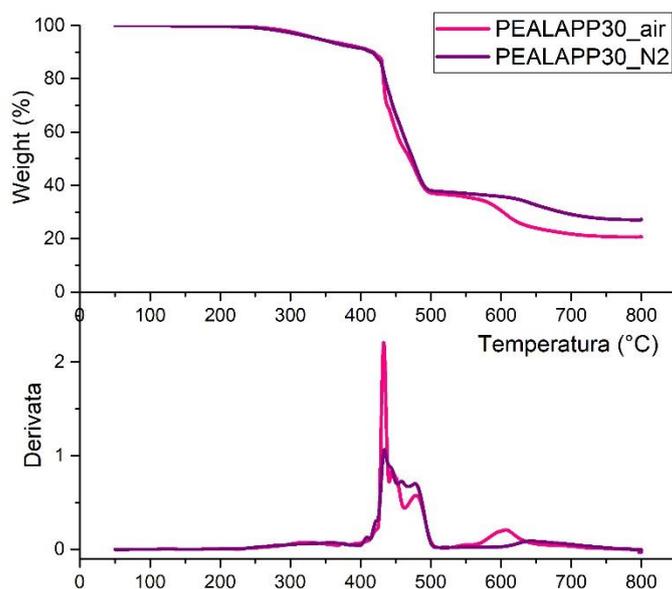


**Figura 3.24** – Confronto tra la curva TGA teorica (blu scuro) e sperimentale (rosa) del PEALAPP30 in aria.

Infine, si riporta per completezza il confronto (Figura 3.25) tra la stabilità termica del PEALAPP30 in ambiente inerte (viola) ed in aria (rosa). Tale analisi è di interesse in quanto è emerso che il PEAL è sensibile all'atmosfera in termini di degradazione termica (Figura 3.6) mentre questa risulterebbe quasi ininfluenza nel caso dell'additivo (Figura 3.22). È quindi di interesse capire cosa succeda nel caso del materiale derivante dalla loro unione.

La presenza dell'APP, in particolare, sembrerebbe ridurre anche la sensibilità del materiale base all'atmosfera. In Figura 3.25, infatti, si osserva che la temperatura di inizio degradazione è pari a 288 °C per il materiale in azoto (viola) e 295 °C in aria (rosa). Inoltre, la perdita di massa è in entrambi i casi concentrata tra i 400 ed i 500 °C, come si può apprezzare dal grafico (Figura 3.25 in basso) relativo alle derivate. Il comportamento del materiale alle due atmosfere sembrerebbe differire solamente al di sopra del 600 °C, per cui l'ultimo step degradativo registrato in aria è a 601 °C mentre in azoto è a 643 °C. Inoltre, il residuo finale è superiore quando l'analisi termogravimetrica è condotta in azoto (27 % invece di 21%).

Tuttavia, è importante precisare che le disparità osservate al confronto tra le due curve (Figura 3.25) sono state registrate al di sopra dei 550 °C.



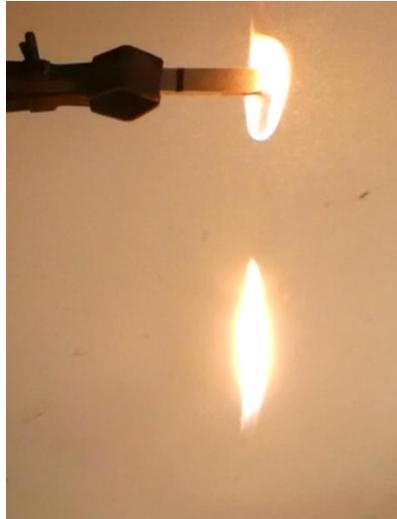
**Figura 3.25** – Confronto tra le curve TGA del PEALAPP30 in aria (rosa) ed in azoto (viola).

In conclusione, si può constatare che la sola presenza dell'additivo APP induce un aumento della stabilità termica (Figura 3.23), che risulterebbe favorita anche da un'interazione di tale sostanza con il PEAL (Figura 3.24) e che, in ultimo, il materiale finale sembra meno sensibile all'atmosfera di degradazione (Figura 3.25).

#### 3.2.1.2. *UL-94*

Il materiale è stato sottoposto, inizialmente, a test UL-94 con configurazione orizzontale, di cui è riportato un estratto in Figura 3.26. Il provino è andato incontro a completa combustione, accompagnata da gocciolamento infuocato, con gocce ben distinte le une dalle altre. La porzione di materiale ancora fissata al supporto durante la combustione, inoltre, è “colata” in modo accentuato prima di staccarsi. Infine non è stato possibile apprezzare la formazione di char, tipico dei materiali a carattere intumescente.

Ciononostante, la velocità di combustione è risultata pari a 26 mm/min, quindi inferiore al limite di 75 mm/min posto dalla norma [10], conseguentemente il materiale è classificato HB. Inoltre, la velocità di combustione del PEALAPP30 nel tratto utile è inferiore a quella del PEAL di riferimento, pari a 39 mm/min.



**Figura 3.26** - Particolare della prova di infiammabilità UL-94 orizzontale del PEALAPP30. Nell'immagine è raffigurato il provino in combustione nel tratto utile ed una goccia di materiale infuocato in caduta. È inoltre apprezzabile la “colatura” di materiale dal provino prima del distacco.

Essendo il materiale risultato HB, è stato di seguito oggetto di test UL-94 in configurazione verticale. Il provino, esposto a due ripetizioni di fiamma, alla prima applicazione si è spento dopo 34 s, mentre alla seconda dopo 21 s. Il primo valore, in particolare, è superiore al limite imposto dalla classificazione V2 [13].

In entrambi, inoltre, i casi si è assistito ad un copioso gocciolamento di materiale infuocato e al raggiungimento delle pinze da parte della fiamma, sebbene il materiale non si sia completamente consumato. Di conseguenza, il PEALAPP30 è risultato non classificabile al test verticale UL-94.

In Figura 3.27 è possibile apprezzare il dettaglio del provino sottoposto a combustione UL-94 verticale. In particolare non si osservano le bolle tipiche dei materiali a comportamento intumescente.



**Figura 3.27** – Residuo di PEALAPP30 a seguito del test di infiammabilità verticale UL-94.

A seguito del fallimento della prova UL-94 verticale e del copioso gocciolamento nella prova orizzontale, il materiale è stato escluso da ulteriori approfondimenti.

### 3.2.2. PEALIFR3031

#### 3.2.2.1. Termogravimetria a scansione (TGA)

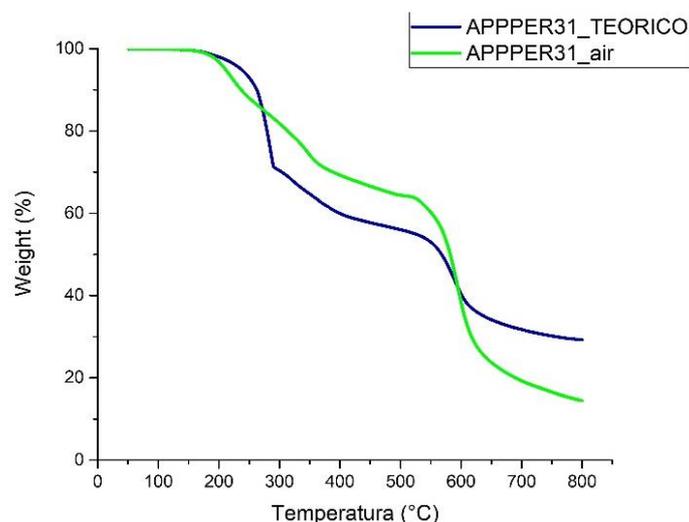
Oltre al PEALAPP30 (Paragrafo 4.2.1) è stata testata una seconda tipologia di materiale a comportamento intumescente, contenete la miscela APP-PER in rapporto 3:1. La discussione sulla stabilità termica del PEALIFR3031 seguirà l'analisi del comportamento del solo additivo APPPER31 all'aumento della temperatura.

In Figura 3.28 è riportato il confronto tra la stabilità termica sperimentale (curva verde chiaro) e teorica (curva blu scuro) della miscela di polvere APPPER31 in aria. La curva teorica è stata ottenuta dalla media pesata delle curve reali in aria dell'APP e del PER rispetto alla loro concentrazione nella miscela; tale condizione corrisponde a quanto si otterrebbe se le due sostanze a contatto non interagissero tra loro all'aumento della temperatura.

Come si osserva in Figura 3.28, invece, la curva teoria (blu scuro) e sperimentale (verde chiaro) differiscono sia in termini di temperature caratteristiche sia per quanto riguarda il residuo finale registrato. Quanto emerso dal confronto tra i dati è in accordo a quanto riportato da Camino et al. [12], relativamente al confronto tra le curve di stabilità termica sperimentale e teorica di una miscela APP:PER=1:1, fino a 500 °C. In particolare, la T<sub>2%</sub> sperimentale risulterebbe anticipata di circa 75 °C rispetto a quella teoricamente prevista; inoltre, al di sopra dei 300 °C si dovrebbe osservare un'inversione di tendenza, che fa registrare una perdita di massa inferiore nella curva sperimentale rispetto a quanto teoricamente previsto [12].

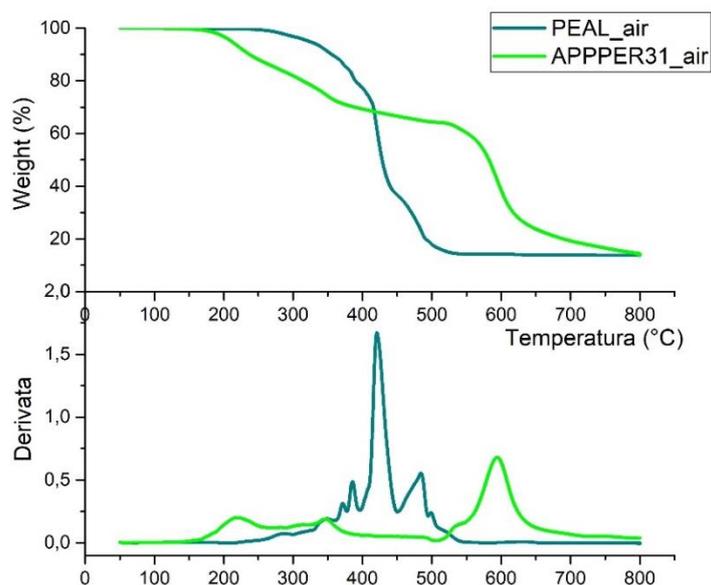
Quanto riportato in Figura 3.28 è, sotto certi aspetti, riconducibile a quanto descritto [12]. La diminuzione di temperatura di inizio degradazione rilevata (Figura 3.28) tra caso sperimentale (verde chiaro) e teorico (blu scuro) è prossima a 10 °C (190 °C per lo sperimentale e 201 °C per il teorico). Si registra, inoltre, una perdita di massa inferiore nel caso della curva sperimentale tra i 300 °C e i 600 °C circa. Oltre i 600 °C, tuttavia, si ha un'ulteriore inversione di tendenza, che porterebbe a ipotizzare che l'interazione tra APP e PER porti allo sviluppo di prodotti volatili in questo intervallo di temperature. Il residuo sperimentale, infatti, è nell'ordine del 15 %, a fronte di un valore teorico atteso circa pari al 30 % del peso iniziale.

Le differenze riscontrabili rispetto a quanto descritto da Camino et al. [12] potrebbero essere ricondotte alla diversa concentrazione tra APP e PER esaminata, oltre che al diverso intervallo di temperature (nel grafico in esame l'analisi è stata condotta fino a 800 °C invece che fino a 500 °C).



**Figura 3.28** – Confronto tra la curva TGA sperimentale (verde chiaro) e teorica (blu scuro) dell’APPPER31 in aria. La curva teorica è stata calcolata come media pesata rispetto alla concentrazione in massa delle curve TGA reali in aria dell’APP e del PER.

La stabilità termica dell’additivo intumescente è stata quindi confrontata (Figura 3.29) con quella del PEAL in aria. Dai grafici riportati in Figura 3.29 (variazione percentuale in peso in alto; derivata in basso) emerge che i primi due step di produzione di specie gassose (ammoniaca ed acqua) [12] avvengono in un intervallo di temperatura in cui la perdita di massa del PEAL varia tra lo 0 % ed il 30 % circa. Ciò comporta che, in linea teorica, sarebbe ancora presente una quantità di polimero sufficiente ad intrappolare i gas, quindi, a produrre lo strato intumescente.

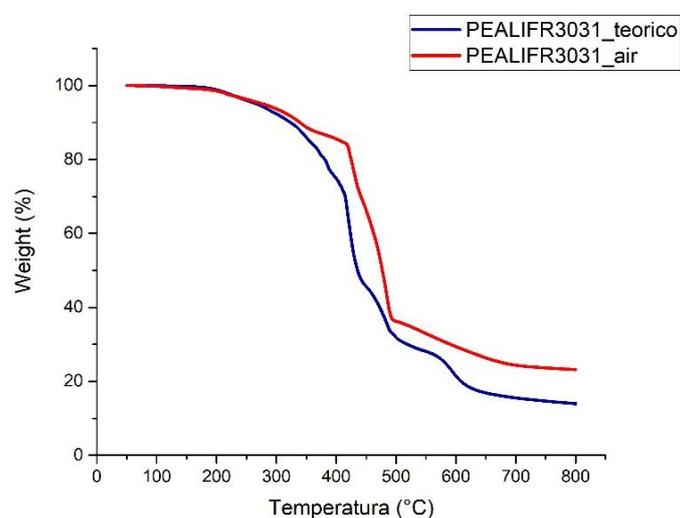


**Figura 3.29** – Confronto tra le curve TGA del PEAL (verde scuro) e dell’APPPER31 (verde chiaro) in aria. Nel grafico in alto, la variazione percentuale di massa all’aumentare della temperatura; nel grafico in basso, la derivata della curva del grafico di sopra.

In Figura 3.30 è riportato il confronto tra la TGA in aria del PEALIFR3031 sperimentale (rossa) e teorica (blu scuro). Quest'ultima ottenuta dalla media pesata delle curve TGA reali in aria del PEAL e dell'APPPER31 rispetto alla loro concentrazione in massa.

Dal grafico (Figura 3.30) emerge che l'inizio della degradazione è prevedibile in modo abbastanza accurato, con un valore teorico pari a 216 °C, a fronte di un valore sperimentale di 213 °C. Si registrano, invece, variazioni sia per quanto riguarda le temperature caratteristiche dei successivi step degradativi sia relativamente al residuo finale. In particolare, nel caso sperimentale la degradazione del polimero sarebbe ritardata di circa 25-50 °C e porterebbe inoltre ad un'inferiore diminuzione di massa. Quest'ultima dovrebbe essere prossima al 10 % se calcolata, mentre risulterebbe essere pari al 23 % della massa iniziale nella prova sperimentale.

Tali evidenze suggerirebbero, quindi, che vi sia un'interazione costruttiva tra il PEAL e l'additivo intumescente, che porta ad ottenere una stabilità termica superiore delle attese.



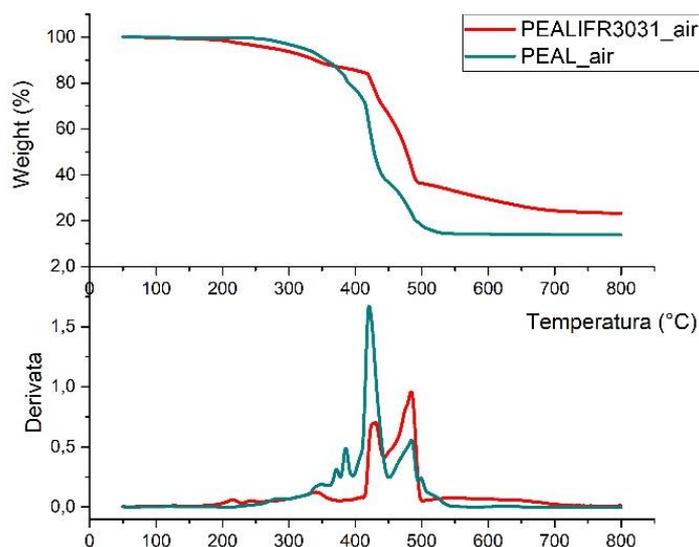
**Figura 3.30** - Confronto tra la curva TGA sperimentale (rossa) e teorica (blu scuro) del PEALIFR3031 in aria. La curva teorica è stata calcolata come media pesata rispetto alla concentrazione in massa delle curve TGA reali in aria del PEAL e della miscela APPPER31.

In Figura 3.31, infine, è riportato il confronto tra la stabilità termica del PEALIFR3031 (rosso) e del PEAL (verde scuro) in aria.

Il primo dato da prendere in considerazione riguarda la temperatura di inizio degradazione, che è pari a 213 °C per il materiale additivato e 283 °C per il PEAL, ossia si registra una diminuzione di 70°C nel caso del materiale ritardato alla fiamma. Questo fenomeno può essere spiegato considerando che le reazioni necessarie allo sviluppo dei gas (acqua e ammoniaca) all'interno dell'additivo avvengono a partire dai 125 °C circa [12] e che la massima velocità di reazione del primo step si registra a 265 °C [12]. La diminuzione della  $T_{2\%}$ , quindi, sarebbe funzionale all'attivazione dell'additivo. Ciò può essere maggiormente apprezzato dal grafico relativo alla derivata delle curve TGA (Figura 3.31 in basso): oltre la  $T_{2\%}$ , la massa del PEALIFR3031 resta circa costante fino ad oltre i 400 °C (temperatura alla quale la perdita cumulativa ammonta a circa il 12 %); al contrario, per il PEAL la perdita che si registra tra la  $T_{2\%}$  e i 400 °C ammonta al 23 %, quindi circa al doppio.

Sebbene la degradazione inizi prima, quindi, la condizione del materiale additivato da intumescente risulterebbe essere più conservativa.

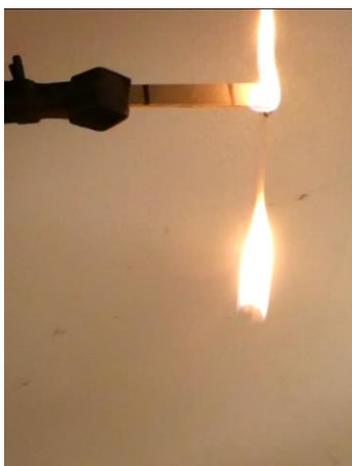
Infine, anche per quanto riguarda il residuo finale, nel caso del PEALIFR3031 ammonta al 24%, a fronte di un valore del 14 % per il materiale senza additivo intumescente.



**Figura 3.31** – Confronto tra le curve TGA in aria del PEALIFR3031 (rosso) e del PEAL (verde scuro). Nel grafico in alto è riportata la variazione percentuale di massa rispetto alla temperatura; in basso l'andamento della derivata della perdita di massa rispetto alla temperatura.

#### 3.2.2.2. *UL-94*

Il PEALIFR3031 testato in configurazione orizzontale all'UL-94 si spegne prima che le fiamme raggiungano il tratto utile. Il materiale è quindi classificato HB. Ciononostante, si segnala che lo spegnimento del provino avviene a seguito del gocciolamento di materiale infuocato, come si può vedere in Figura 3.32.



**Figura 3.32** - Particolare della prova di infiammabilità UL-94 orizzontale del PEALIFR3031. Nell'immagine è raffigurato il provino in combustione nel tratto utile ed una goccia di materiale infuocato in caduta.

Inoltre, all'esame visivo del provino al termine della prova (Figura 3.33) è stato possibile apprezzare la "colatura" di materiale, come già nel caso del PEALAPP30 (Figura 3.26) ed un deposito di char nella zona interessata dalla combustione.



**Figura 3.33** – Provino di PEALIFR3031 a seguito del test di infiammabilità UL-94 orizzontale.

Successivamente, il materiale è stato sottoposto al test di infiammabilità UL-94 in configurazione verticale. In questa condizione il PEALIFR3031 mostra un comportamento apprezzabilmente diverso tra i provini testati.

In due delle prove eseguite il provino si è spento a seguito della prima applicazione perché si è separata la porzione di materiale interessata dalla combustione (Figura 3.34); tuttavia, in entrambi i casi, a seguito della seconda applicazione il fuoco ha raggiunto le pinze. Per il primo dei due provini testati, inoltre, alla seconda applicazione il fuoco ha interessato una porzione ampia del campione prima della fine dei 10 secondi di applicazione della fiamma esterna, che ha consumato tutto il materiale, lasciando un residuo di char non consistente (il quale si è frantumato durante la rimozione dalle clamp).

Nel caso del secondo campione, invece, alla seconda applicazione il materiale non è stato completamente consumato, ed il residuo era duro e strutturalmente consistente.

Il terzo provino, infine, ha mostrato un comportamento migliore, in quanto, sebbene abbia anch'esso gocciolato infuocato a seguito di entrambe le applicazioni della fiamma esterna, si è spento dopo il gocciolamento, lasciando una struttura consistente al termine della combustione. In questo caso, inoltre, la fiamma non raggiunge le pinze.



**Figura 3.34** - Particolare della prova di infiammabilità UL-94 verticale del PEALIFR3031. Nell'immagine è raffigurato il provino in combustione nel tratto utile ed una goccia di materiale infuocato in caduta.

In tutti i casi, il test in configurazione verticale non è stato superato a causa del raggiungimento delle pinze da parte della fiamma. Si sottolinea che, considerando solamente il tempo di combustione, il materiale sarebbe invece stato classificato V1, in quanto brucia una media di 16 s dopo la prima applicazione e circa 32 s dopo la seconda, a fronte di valori limite rispettivamente pari a 30 s e 250 s [13]. La classificazione sarebbe scesa a V2 tenendo in considerazione anche il gocciolamento.

Infine, al confronto tra l'aspetto del provino all'inizio della combustione (Figura 3.35\_a) ed al termine della prova (Figura 3.35\_b) emerge che sebbene nel primo caso sia apprezzabile lo sviluppo di char, esso non ha un'interazione ottimale con i gas sviluppati dall'additivo, in quanto non forma la tipica struttura "a bolle" dell'intumescenza (che dovrebbe invece essere visibile in Figura 3.35\_b)).



**Figura 3.35** – A sinistra (a)) dettaglio della combustione del PEALIFR3031 in cui è possibile apprezzare la formazione di char; a destra (b)) provino al termine della prova di infiammabilità verticale.

A causa della non classificazione del materiale alla prova UL-94 verticale, il PEALIFR3031 è stato scartato ed escluso da ulteriori approfondimenti.

### 3.2.3. PEALIFR4031

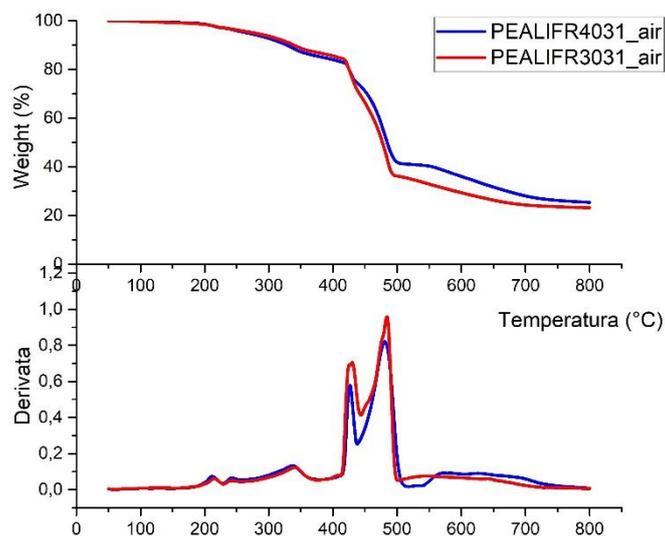
Considerando l'aumento della stabilità termica rispetto al PEAL ed il comportamento alla combustione osservati nel caso del PEALIFR3031, si è cercato di migliorare le performances di questa miscelazione, aumentando ulteriormente la concentrazione di additivo intumescente. In particolare, in questo secondo caso è stato utilizzato il 40 % in massa di APPPER31.

#### 3.2.3.1. Termogravimetria a scansione (TGA)

Il comportamento del PEALIFR4031 all'aumentare della temperatura in aria è stato confrontato con quello della miscelazione al 30 % in Figura 3.36. Dai grafici ivi riportati emerge che al di sotto dei 400 °C circa, in cui la perdita di peso è principalmente imputabile alle reazioni che avvengono all'interno dell'additivo (come discusso nel Paragrafo 4.2.2.1, Figura 3.29 e Figura 3.31), il comportamento è pressoché sovrapponibile ( $T_{2\%} = 211$  °C per PEALIFR4031 e  $T_{2\%} = 213$  °C per PEALIFR3031;  $W_{400\text{ °C}} = 84$  % per PEALIFR4031 e  $W_{400\text{ °C}} = 86$  % per PEALIFR3031).

Anche al di sopra di questa temperatura il comportamento dei materiali è molto simile, ma si

registra uno spostamento della curva di degradazione del PEALIFR4031 (Figura 3.36 blu) a temperature maggiori. Tuttavia, si precisa che, sebbene gli step di perdita di massa siano spostati a temperature maggiori, la massima velocità di diminuzione registrata tra i 400 e i 500°C risulterebbe essere di alcuni gradi inferiore nel caso del materiale maggiormente additivato ( $T_a = 427$  °C per PEALIFR4031 ed  $T_a = 430$  °C per PEALIFR3031;  $T_b = 481$  °C per PEALIFR4031 e  $T_b = 484$  °C per PEALIFR3031).

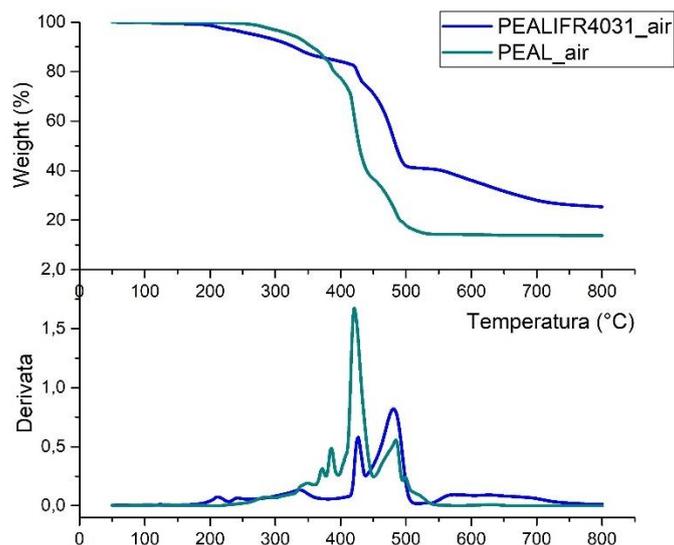


**Figura 3.36** – Confronto tra le curve di stabilità termica in aria di PEALIFR4031 (blu) e PEALIFR3031 (rosso). In alto il grafico relativo alla diminuzione percentuale di massa all'aumento della temperatura; in basso il le derivate delle curve sovrastanti.

In conclusione, il comportamento del PEAL additivato al 30 % oppure al 40 %, risulterebbe essere confrontabile in aria. La variazione di alcuni gradi registrata nelle temperature caratteristiche, così come il diverso residuo finale (26 % per il PEALIFR4031 e 23% per il PEALIFR3031) potrebbero essere attribuiti alla diversa concentrazione di additivo.

Per completezza, in Figura 3.37 si riporta il confronto con il PEAL (si confronti con Paragrafo 4.2.2.1 Figura 3.31 cui sono demandate le spiegazioni).

Anche nel caso del materiale additivato al 40 % si può apprezzare la diminuzione di temperatura di inizio degradazione ( $T_{2\%} = 283$  °C per il PEAL e  $T_{2\%} = 211$  °C per PEALIFR4031), seguita da un aumento delle temperature caratteristiche degli step a maggiore diminuzione di massa ( $T_{Wmax} = 420$  °C per il PEAL;  $T_{Wmax} = 480$  °C per il PEALIFR4031). Infine, come già osservato nel confronto precedente (Figura 3.31), il residuo finale è maggiore nel caso del materiale additivato ( $R_{PEAL} = 14$  %;  $R_{PEALIFR4031} = 26$  %).



**Figura 3.37** - Confronto tra le curve di stabilità termica in aria di PEALIFR4031 (blu) e PEAL (verde scuro). In alto il grafico relativo alla diminuzione percentuale di massa all'aumento della temperatura; in basso il le derivate delle curve sovrastanti.

### 3.2.3.2. *UL-94*

Il materiale è stato testato, in primo luogo, in configurazione orizzontale. Come si può apprezzare dalla Figura 3.38, già durante i trenta secondi di applicazione diretta della fiamma previsti dalla norma, il materiale ha iniziato a sviluppare lo strato di char “a bolle”, rigonfiando ed annerendo nella zona interessata dalla combustione.



**Figura 3.38** – Dettaglio di prova UL-94 in configurazione orizzontale di PEALIFR4031 durante i 30 secondi di applicazione della fiamma. Si noti la formazione dello strato di residuo carbonioso rigonfiato osservabile nella porzione di provino interessata dalla fiamma.

A seguito della rimozione della fiamma esterna, inoltre, il materiale ha continuato a bruciare per circa 10 secondi prima di spegnersi e prima di raggiungere il tratto utile. Per tale motivo è stato classificato HB.

Infine, come per il PEALIFR3031 (Figura 3.33) il materiale ha mostrato la tendenza a “colare”

verso il basso durante la combustione, ma in questo caso il fenomeno non è culminato in gocciolamento (assente durante tutta la prova). La protuberanza di char pendente dal provino, in particolare, è inferiore al centimetro (Figura 3.39).



**Figura 3.39** - Dettaglio di prova UL-94 in configurazione orizzontale di PEALIFR4031 al termine della combustione. È possibile apprezzare il fumo derivante dallo spegnimento e la “lingua” di char protesa verso il basso.

Alla prova verticale tutti i campioni di PEALIFR4031 sono stati sottoposti a due applicazioni della fiamma. A seguito della prima applicazione lo spegnimento è avvenuto in circa 1 s, mentre, dopo la seconda, la combustione è durata una media di 11 s. Tali tempi sono compatibili con i limiti richiesti ai materiali classificabili V0, se si tiene inoltre in considerazione che le fiamme non hanno raggiunto le pinze.

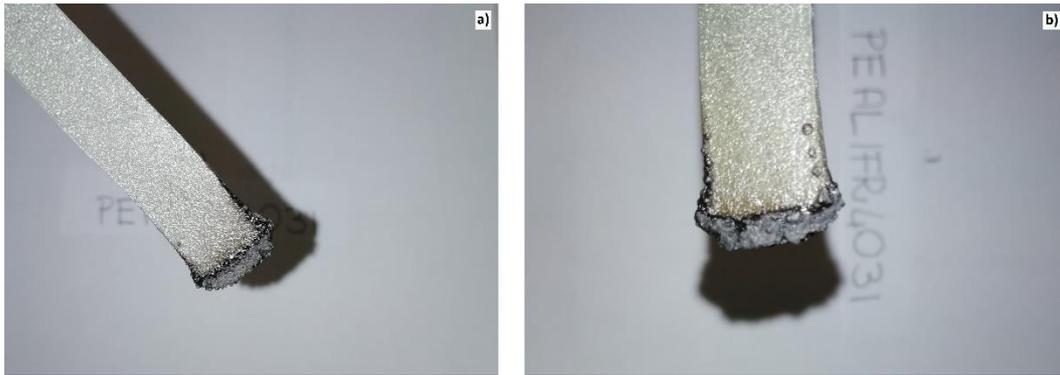
Tuttavia, è necessario specificare che a seguito della seconda applicazione della fiamma, per tutti i provini testati, lo spegnimento è avvenuto a seguito del distacco della porzione di materiale infuocato (residuo medio finale pari al 14 %). Il quale, ha raggiunto il piano di appoggio ancora infuocato, come si può vedere in Figura 3.40. Per tale motivo il PEALIFR4031 è classificato V2 al test di infiammabilità UL-94 in configurazione verticale.



**Figura 3.40** – Dettaglio della prova UL-94 verticale su PEALIFR4031. In figura si può apprezzare l'istante in cui il provino si spegne a seguito del gocciolamento di materiale infuocato.

Relativamente al comportamento intumescente osservato durante il test in verticale, è possibile apprezzare lo sviluppo della struttura protettiva al confronto delle immagini in Figura 3.41 e 4.42.

Nella prima immagine (Figura 3.41) è riportato il particolare di due provini (a) e b)) a seguito dello spegnimento, dopo la prima applicazione della fiamma. In particolare, si può osservare la formazione di una struttura rigonfiata rispetto al profilo del provino (Figura 3.41 a)). Tali bolle, per alcuni provini (Figura 3.41 b)) si sono formate anche al di fuori dell'area di contatto diretto con la fiamma.



**Figura 3.41** – Dettaglio di provino di PEALIFR4031 a seguito della prima applicazione della fiamma al test UL-94 in configurazione verticale. a) Provino 1; b) Provino 2.

Anche al termine della combustione è stato possibile apprezzare le bolle dovute al rigonfiamento del polimero (Figura 3.42), ma contrariamente a quanto osservato pocanzi (Figura 3.41), il loro numero è diminuito mentre la loro dimensione è aumentata. Inoltre, non sono più concentrate in un'area, ma si distribuiscono in modo pressoché uniforme lungo il perimetro del provino, dove questo è entrato direttamente a contatto con la fiamma.



**Figura 3.42** – Residuo del provino di PEALIFR4031 al termine della prova di combustione UL-94 verticale. Nella parte sinistra della figura si possono vedere le bolle tipiche del comportamento intumescente.

### 3.2.3.3. Cono calorimetro

Essendo stato il PEALIFR4031 classificato V2, è stato oggetto di ulteriori approfondimenti. Il comportamento durante la combustione è stato confrontato con quello del materiale base (PEAL) considerando i parametri già esaminati nel caso della caratterizzazione del PEAL tal quale (Paragrafo 4.1.6): la massa residua, la velocità di rilascio del calore (Heat Release Rate o HRR), il calore totale sviluppato durante la combustione (Total Heat Release-THR) e l'opacità dei fumi (Total Smoke Release-TSR).

Per entrambi i materiali si riporta nei grafici (Figura 3.43, Figura 3.44, Figura 3.45) la curva media ottenuta da quelle dei provini esaminati.

La massa registrata al termine della combustione corrisponde a circa il 14 % nel caso del PEAL ed al 33 % per il PEALIFR4031. Il primo valore è già stato discusso precedentemente

(Paragrafo 4.1.6). Per quanto riguarda il dato relativo al materiale additivato, invece, non è possibile fare considerazioni, in quanto non sono stati trovati modelli in letteratura per prevederlo. In questa sede ci si limita a constatare che il residuo nel caso del PEALIFR4031, è maggiore rispetto a quello del materiale base.

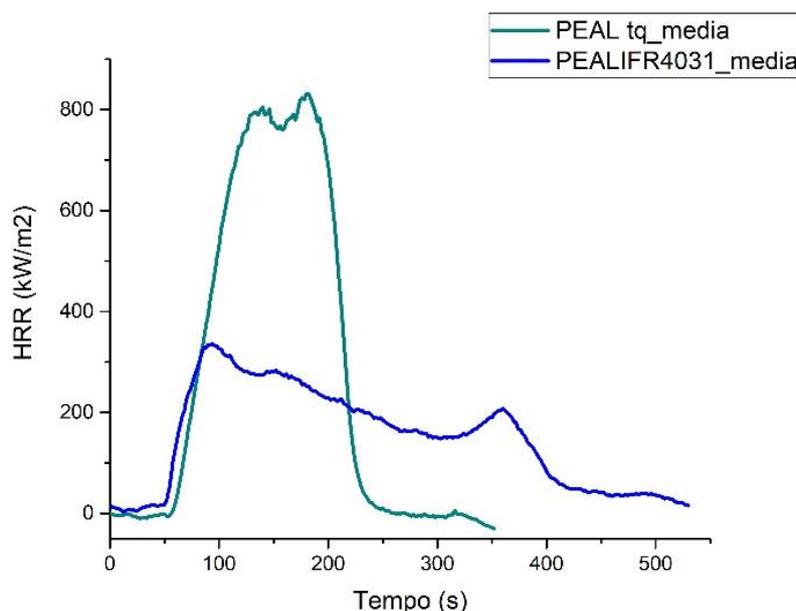
I dati relativi all'HRR sono riportati in Figura 3.43. In primo luogo, si può osservare che il tempo di innesco per il materiale caricato è inferiore (50 s) al confronto con il PEAL (58 s). Anche il tempo di picco (pkHRR) è registrato ad un tempo inferiore nel caso del PEALIFR4031 (93 s) rispetto al materiale di partenza (183 s). In quest'ultimo caso, in particolar modo, il dato a seguito dell'additivazione è circa la metà di quello del materiale tal quale.

Allo stesso tempo, il PEAL fa registrare due picchi di intensità confrontabile in meno di 100 s, ed il valore di HRR massimo è pari a  $856 \text{ kW/m}^2$ . Al contrario, il materiale a carattere intumescente, presenta un primo picco ad intensità maggiore, seguito da una "spalla" di entità inferiore ed infine un secondo picco ancora meno intenso. Sebbene il tempo di picco sia circa dimezzato, l'intensità massima registrata è pari a  $343 \text{ kW/m}^2$  (circa il 40 % del valore di partenza); inoltre il valore di HRR diminuisce di circa  $150 \text{ kW/m}^2$  tra i due picchi che caratterizzano la curva (mentre per il PEAL il valore era circa costante).

L'andamento a doppio picco del PEALIFR4031 si può spiegare con la presenza dello strato di char protettivo. Si ha il primo picco prima della formazione dello strato protettivo. Successivamente al suo consolidamento, invece, l'intensità dei dati registrati diminuisce. Tale strato intumescente, tuttavia, collassa su sé stesso dopo alcuni secondi dalla sua formazione e, sulla curva, si registra un nuovo aumento dei dati, in quanto si ha la combustione di nuovo polimero e la fuoriuscita dei prodotti, i quali possono ancora andare incontro a combustione in fase gassosa, portando ad un nuovo aumento del valore di HRR.

In ultimo, si osserva che il tempo totale di combustione per il PEAL è mediamente pari a 150 s, mentre per il PEALIFR4031 è prossimo a 300 s.

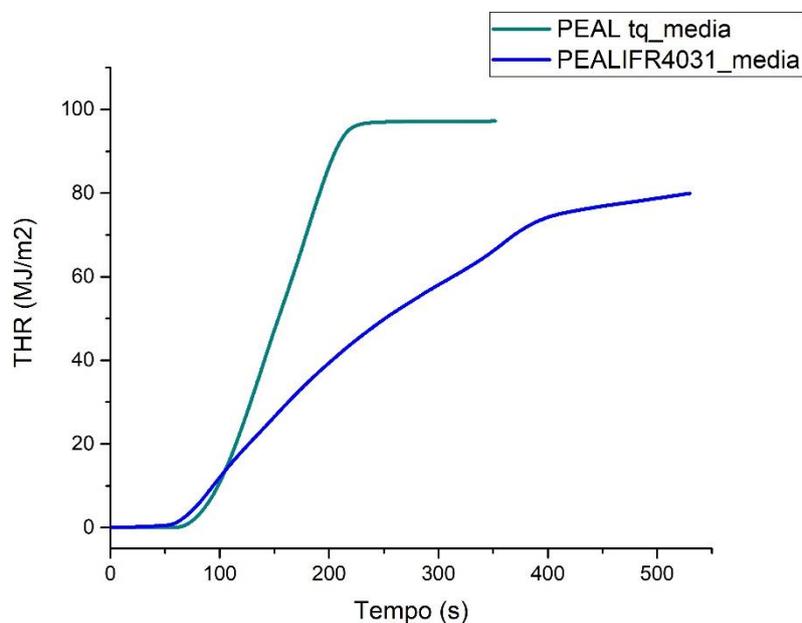
Sebbene, quindi, il tempo di innesco sia inferiore nel caso del caricato, la minore intensità del picco massimo unitamente all'andamento decrescente dei dati, evidenzia un comportamento più controllato durante la combustione del PEALIFR4031 rispetto al materiale non caricato.



**Figura 3.43** – Confronto tra la curva HRR media del PEAL (verde scuro) e del PEALIFR4031 (blu).

In Figura 3.44 sono riportate le curve relative allo sviluppo di calore durante la combustione (PEAL - in verde scuro; PEALIFR4031 - in blu). Dal confronto emerge che, sebbene il materiale caricato (blu) inizi a sviluppare calore alcuni secondi prima rispetto al materiale tal quale, la pendenza della curva (e quindi la velocità di emissione del calore) è inferiore. In particolare, il PEALIFR4031 emette calore con velocità approssimativamente costante fino a circa 250 secondi dall'inizio del test e, successivamente, diminuisce ulteriormente la pendenza, fino a raggiungere un valore finale cumulativo di calore prodotto prossimo a 80 MJ/m<sup>2</sup>. Al contrario, la velocità nel caso del PEAL è molto superiore (Figura 3.44 curva verde scuro) e pressoché costante. Il materiale di partenza, infatti, sembrerebbe sviluppare completamente il calore di combustione in circa 100 s (cioè in meno della metà del tempo del PEALIFR4031) per raggiungere il valore finale di circa 100 MJ/m<sup>2</sup> in, approssimativamente, 200 s dall'inizio dell'analisi.

Oltre ad avere un pkHRR inferiore ed un tempo di combustione maggiore (Figura 3.43), il materiale caricato sembrerebbe presentare anche una minor velocità di produzione del calore ed un valore finale inferiore (Figura 3.44).



**Figura 3.44** - Confronto tra la curva THR media del PEAL (verde scuro) e del PEALIFR4031 (blu).

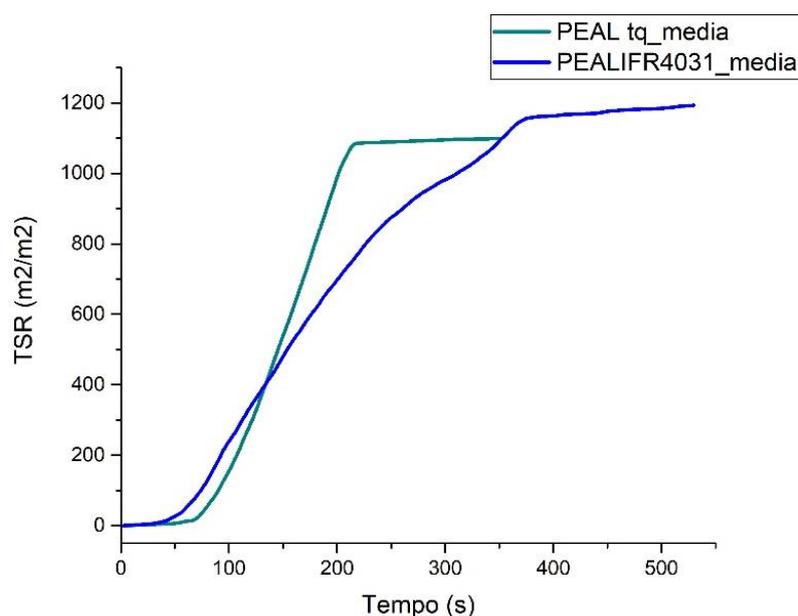
L'ultimo dato considerato nell'ambito della prova al cono calorimetro riguarda l'opacità dei fumi, che può essere apprezzata al confronto tra le curve TSR in Figura 3.45. In questo caso si può osservare che per il polimero a comportamento intumescente l'opacità inizia ad aumentare da circa 50 s dall'inizio della prova ed è superiore a quella rilevata per il materiale base fino a 150 s dall'inizio del test. Successivamente la pendenza della curva diminuisce, fino ad arrivare al valore finale di circa 1200 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> a 400 s dall'inizio della prova.

L'opacità dei fumi nel caso del PEAL, invece, aumenta con velocità costante e si sviluppa completamente in circa 100 s, per raggiungere un valore prossimo a 1100 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>, ossia confrontabile a quello registrato per il PEALIFR4031.

Il fatto che la produzione di fumi opachi inizi prima nel materiale caricato, e che, tranne tra i 150 s e i 300 s circa dall'inizio del test, essi siano più opachi rispetto a quelli del materiale di partenza potrebbe essere spiegata con la presenza dell'intumescente. Esso, infatti, funziona

grazie alla reazione tra le molecole dei suoi costituenti, da cui si sviluppano, oltre ad acqua e ammoniaca, anche molecole organiche (dal PER e dal polimero) e non organiche (dall'APP), che sono più opache rispetto ai soli fumi prodotti durante al combustione del PEAL tal quale.

Infine, si richiama l'attenzione sul tempo in cui si inizia a registrare un valore diverso da zero di TSR (Figura 3.45) e di THR (Figura 3.44). In particolare, la prima delle due curve ad avere un valore non nullo è quella relativa all'opacità dei fumi (Figura 3.45). Ciò perché l'opacità aumenta all'aumentare dei fumi prodotti (se questi non sono trasparenti al laser), ed essi sono prodotti da quando il materiale inizia a degradare; al contrario, il THR inizia a crescere quando lo strumento rileva il consumo di ossigeno e questo avviene quando si innesca la fiamma, cioè in ritardo rispetto a quando sono prodotti i primi fumi di degradazione.



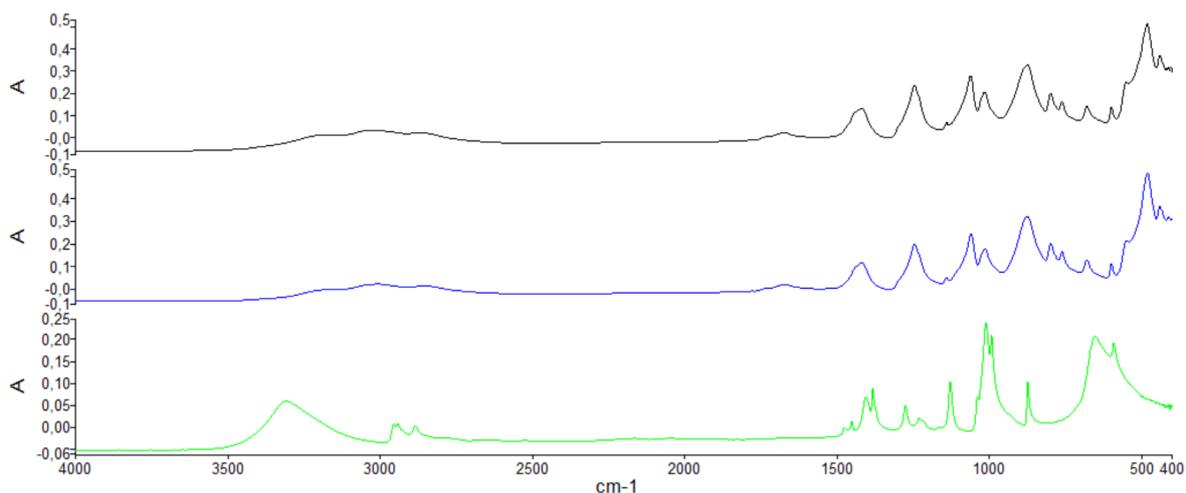
**Figura 3.45** - Confronto tra la curva TSR media del PEAL (verde scuro) e del PEALIFR4031 (blu).

#### 3.2.3.4. Spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (IR-ATR)

L'approfondimento del PEALIFR4031 è proseguito con l'analisi dello spettro IR-ATR del materiale ed il suo confronto con quello dei materiali di partenza PEAL (dettagliato nel Paragrafo 4.1.1) ed APPPER31. In riferimento a quest'ultima sostanza è necessario prestare attenzione all'effetto che il processo produttivo del compound ha sulla sua struttura.

In primo luogo, si procede a descrivere lo spettro IR-ATR relativo alla miscela di APPPER31, ottenuta dopo aver messo a contatto le due polveri ed averle lavorate per circa 1 minuto con un mortaio. In Figura 3.46 è riportato il confronto tra gli spettri dell'APP (blu), del PER (verde) e della loro miscela in rapporto 3:1 APPPER31 (nero). Ad una prima analisi si potrebbe osservare che il contributo principale allo spettro della miscela (nero) sia dato dall'APP (blu), tuttavia esso è caratterizzato anche da alcuni segnali riconducibili al PER.

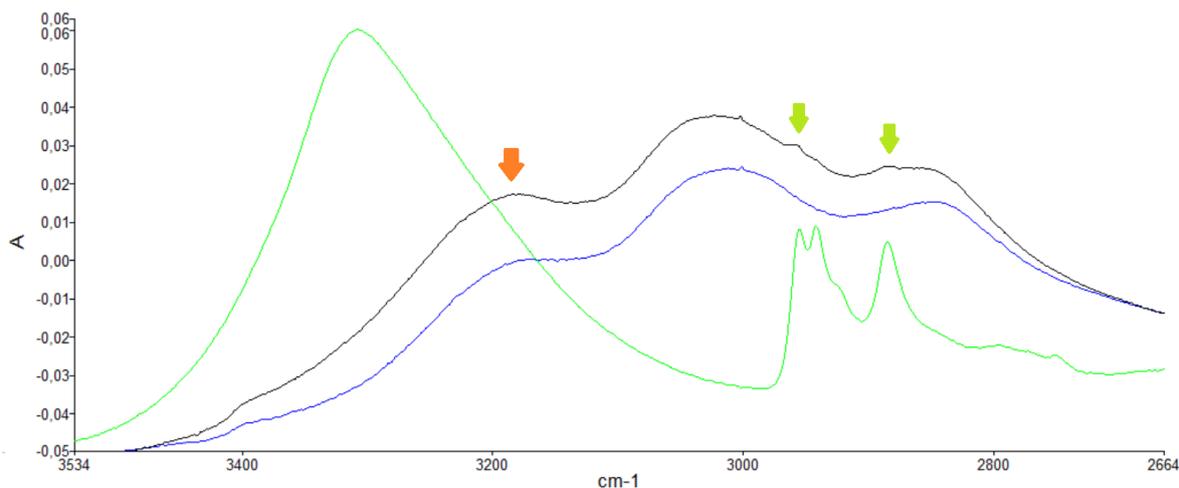
Il fatto che nello spettro della miscela sia maggiormente identificabile l'APP del PER è legato a due fattori: in primo luogo, la concentrazione di APP è tre volte maggiore rispetto a quella del PER; inoltre, i coefficienti di estinzione molare dei gruppi PER risultano minori, infatti anche nel caso dello spettro ottenuto per la polvere pura al 100 % si registra, in assoluto, un'intensità pari a circa la metà di quella dell'APP.



**Figura 3.46** - Confronto degli spettri IR-ATR della miscela APPPER31 tq (nero), APP (blu) e PER (verde) tra 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , con risoluzione pari a 2  $\text{cm}^{-1}$ .

Considerando, quindi, la somiglianza tra spettro IR dell'APPPER31 e dell'APP, si procede ad analizzare lo spettro evidenziando graficamente solo i contributi riconducibili alla presenza di PER.

Iniziando ad analizzare lo spettro a partire dalle lunghezze d'onda maggiori, è possibile identificare, in primo luogo, i segnali relativi allo stretching dell'NH contenuto nelle molecole di APP [1]. Si fa riferimento, in particolare, ai picchi a 3400  $\text{cm}^{-1}$ , 3177  $\text{cm}^{-1}$ , 3023  $\text{cm}^{-1}$  e 2853  $\text{cm}^{-1}$ . In questo intervallo, tuttavia, è possibile identificare anche il contributo del PER, come è stato evidenziato in Figura 3.47. Relativamente al segnale a 3177  $\text{cm}^{-1}$  (curva nera, indicato con una freccia arancio), infatti esso è più largo rispetto al corrispondente segnale nella curva dell'APP tal quale (blu), ed anche il rapporto con il segnale a 3023  $\text{cm}^{-1}$  (corrispondente al picco a 3001  $\text{cm}^{-1}$  nell'APP) cambia: passa infatti da 47,06 nell'APP puro a 2,16 nella miscela. Inoltre, la presenza del PER si riscontra anche nella comparsa di due assorbimenti sui picchi (indicati con due frecce verde chiaro in Figura 3.47), identificabili a 2956  $\text{cm}^{-1}$  e 2885  $\text{cm}^{-1}$  ed attribuibili allo stretching della specie  $\text{CH}_2$  [3].



**Figura 3.47** – Confronto degli spettri IR-ATR della miscela APPPER31 tq (nero), APP (blu) e PER (verde) tra 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , con risoluzione pari a 2  $\text{cm}^{-1}$ . La freccia arancione identifica un picco legato al contributo del PER e dell'APP contemporaneamente; le frecce verde chiaro indicano il contributo della presenza del PER nella miscela APPPER31.

Per lunghezze d'onda inferiori a quelle presentate in Figura 3.47, è possibile rilevare una spalla a 1733  $\text{cm}^{-1}$ , attribuibile all'APP, che tuttavia non è stato possibile interpretare; ed il segnale a 1672  $\text{cm}^{-1}$  riconducibile alla vibrazione del legame P-OH, sempre nell'APP [14].

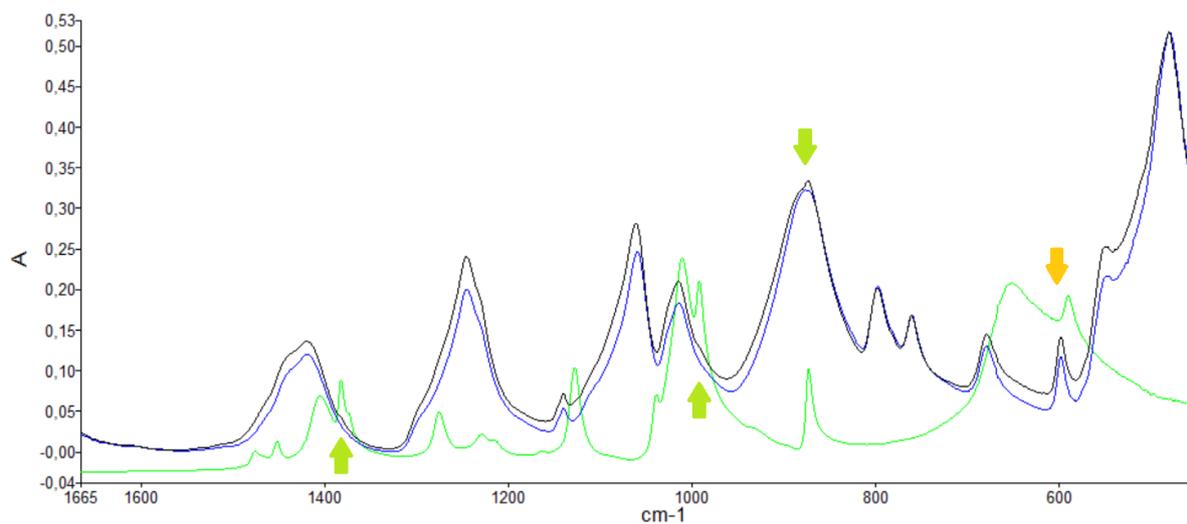
Il confronto tra i tre spettri (APPPER31 in nero; APP in blu; PER in verde) al di sotto di 1665  $\text{cm}^{-1}$  è presentato in Figura 3.36, in cui sono evidenti i contributi legati alla presenza dell'APP. In particolare, il picco a 1420  $\text{cm}^{-1}$  è attribuibile deformazione del legame NH [1]; altri sono invece correlabili alla specie fosfato, 1245  $\text{cm}^{-1}$  vibrazione P=O [14]; 1059  $\text{cm}^{-1}$  ed 877  $\text{cm}^{-1}$  stretching simmetrico ed antisimmetrico del P-O, rispettivamente [15]; 1014  $\text{cm}^{-1}$  vibrazione simmetrica di  $\text{PO}_2$  e  $\text{PO}_3$  [15]; 798  $\text{cm}^{-1}$  legami P-O-P di catena [15].

Infine, come atteso in base alla tipologia di APP utilizzata (Forma I) nello spettro si osservano i picchi distintivi di questa particolare forma e legati alla lunghezza media delle catene di  $\text{PO}_3^-$  [16]. Tali picchi sono a 760, 679 e 599  $\text{cm}^{-1}$ .

In Figura 3.48 è possibile, inoltre, rilevare i segnali riconducibili al PER. Nello specifico si ha la comparsa di due spalle rispettivamente a 1380 e 992  $\text{cm}^{-1}$  (frecce verde chiaro), oltre alla comparsa di un picco a 871  $\text{cm}^{-1}$  (freccia verde chiaro). Infine, si registra la variazione nell'altezza relativa tra il picco a 599  $\text{cm}^{-1}$  e quello a 760  $\text{cm}^{-1}$ , preso come riferimento. In particolare, il rapporto passa da 1,42 nell'APP tal quale a 1,21 nella miscela. Il picco in esame è stato indicato con una freccia arancione in Figura 3.48.

Si precisa che tutti i contributi del PER riscontrati nello spettro dell'APPPER31 nell'intervallo di lunghezze d'onda in esame, sono riconducibili allo stretching del legame C-C di catena [3].

Il segnale a 479  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 3.48), infine, è attribuibile all'APP ma non ha trovato riscontri plausibili con le specie in esame, in letteratura.



**Figura 3.48** - Dettaglio di confronto tra APPPER31 (nero), APP (blu) e PER (verde). In verde le frecce dei picchi attribuibili al PER ed in arancio quella relativa alla sovrapposizione tra APP e PER.

I picchi, le corrispondenti lunghezze d'onda, le relative attribuzioni e le interpretazioni sono riportati in Tabella 3.3.

**Tabella 3.3** – Numero del picco; lunghezza d’onda; attribuzione; interpretazione dello spettro IR-ATR dell’APPPER31.

<b>APPPER31</b>			
<b>N° picco</b>	<b>Lunghezza d’onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Attribuzione</b>	<b>Modo vibrazionale e gruppo funzionale</b>
1	3400	APP	Stretching NH [1]
2	3177	APP; PER	Stretching NH [1]; Stretching CH <sub>2</sub> [3]
3	3023	APP	Stretching NH [1]
4	2956	PER	Stretching CH <sub>2</sub> [3]
5	2885	PER	Stretching CH <sub>2</sub> [3]
6	1733	APP	Non attribuito
7	1672	APP	Vibrazione P-OH [14]
8	1420	APP	deformazione del legame NH [1]
9	1380	PER	Stretching legame C-C di catena [3]
10	1245	APP	vibrazione P=O [14]
11	1059	APP	stretching simmetrico del P-O [15]
12	1014	APP	vibrazione simmetrica di PO <sub>2</sub> e PO <sub>3</sub> [15]
13	992	PER	Stretching legame C-C di catena [3]
14	877	APP	Stretching antisimmetrico del P-O [15]
15	871	PER	Stretching legame C-C di catena [3]
16	798	APP	Legami P-O-P di catena [15]
17	760	APP	catene di PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [16]
18	679	APP	catene di PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [16]
19	599	APP; PER	catene di PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [16]; Stretching legame C-C di catena [3]
20	479	APP	Non attribuito

A seguito dell’interpretazione dello spettro IR-ATR dell’APPPER31 è stato investigato l’effetto dell’estrusione sulla miscela di polveri. In particolare, il processo produttivo del materiale ritardato alla fiamma consiste nel mantenimento per 3 min a 180 °C del polimero e della miscela di polveri, all’interno del Brabender, quindi sotto l’effetto delle forze di taglio esercitate dalle viti controrotanti. Considerando che tale temperatura è all’interno del primo step di reazione tra APP e PER [12], è stato quindi ipotizzato che durante l’estrusione potessero svolgersi alcune delle reazioni tra le due specie, e quindi che la struttura delle molecole potesse modificarsi durante questo passaggio.

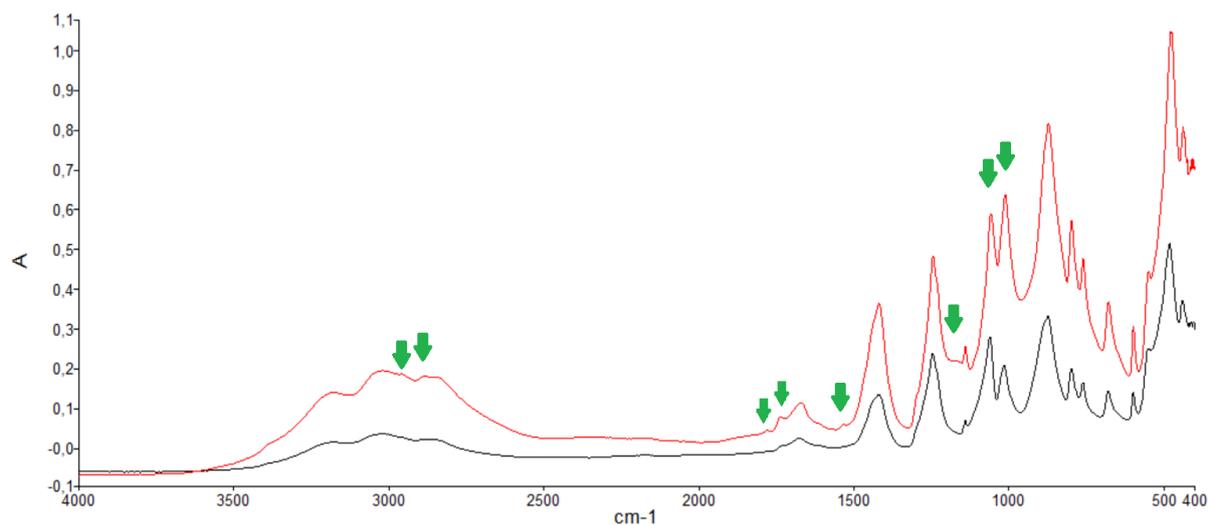
Al fine di simulare il processo di estrusione del blend polimerico, la miscela di polveri è stata tenuta a 180 °C per 10 min in muffola. In Figura 3.49 è quindi riportato il confronto tra gli spettri IR-ATR dell’APPPER31 prima (nero) e dopo (rosso) la simulazione di estrusione, indicando con frecce di colore verde le differenze tra i segnali.

In primo luogo, si osserva (Figura 3.49) che il trattamento cui è stata sottoposta la miscela di polveri non ha compromesso le strutture che assicurano la funzionalità intumescente, quali gli NH (i segnali relativi oltre i 2500 cm<sup>-1</sup>) e le specie contenenti fosforo (visibili al di sotto dei 1700 cm<sup>-1</sup>).

Tuttavia, è possibile rilevare una diminuzione di intensità relativa tra i due picchi a 2956 cm<sup>-1</sup> e 2885 cm<sup>-1</sup> (evidenziati con le prime due frecce verdi da sinistra), dovuti alla presenza del PER.

Il rapporto tra di essi, infatti, diminuisce da 1,5 a 1.

Inoltre, sono stati rilevati quattro nuovi picchi a  $1780\text{ cm}^{-1}$ ,  $1738\text{ cm}^{-1}$ ,  $1533\text{ cm}^{-1}$ ,  $1169\text{ cm}^{-1}$ , indicati anch'essi da frecce verdi (Figura 3.49); infine, le due frecce a lunghezze d'onda inferiori ( $1059\text{ cm}^{-1}$  e  $1014\text{ cm}^{-1}$ ) evidenziano l'inversione del rapporto tra i corrispondenti picchi. In particolare, nella miscela non trattata esso corrisponde a 1,08, mentre a seguito della permanenza in stufa vale 0,75.



**Figura 3.49** – Confronto tra gli spettri IR-ATR dell'APPPER31 prima (nero) e dopo (rosso) la simulazione del processo di estrusione. Le frecce verdi indicano le differenze tra i due spettri.

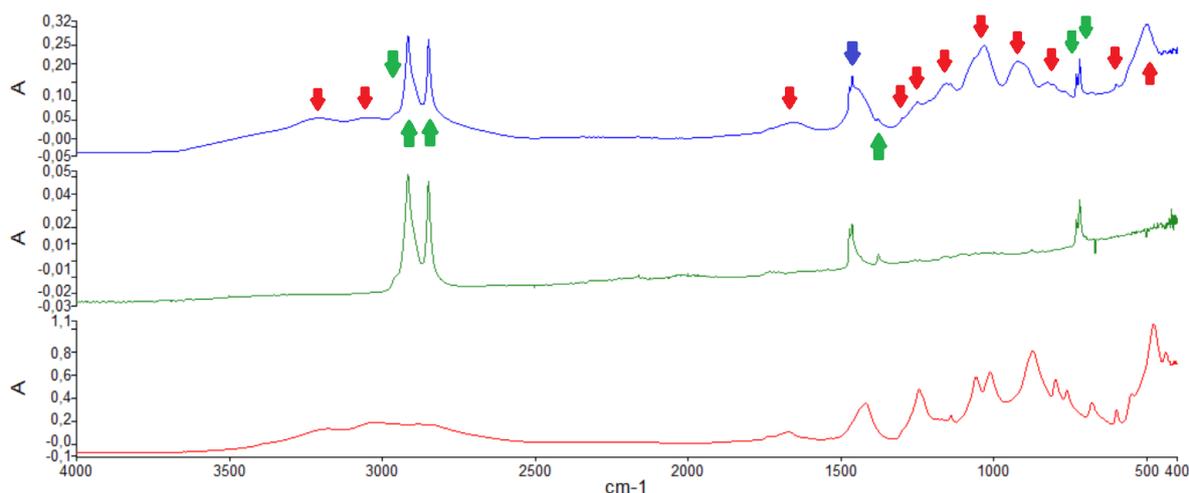
Tali variazioni nello spettro IR dell'APPPER31 potrebbero essere attribuite a variazioni morfologiche all'interno dell'APP in quanto, come osservato durante l'analisi dello spettro della miscela prima del trattamento in stufa (Figura 3.46, Figura 3.47, Figura 3.48), è questa sostanza a caratterizzare maggiormente i segnali osservati.

Ora che sia lo spettro IR-ATR del PEAL (Paragrafo 4.1.1) sia quello della miscela di polveri APPPER31 post trattamento termico sono stati esaminati, si procede ad analizzare lo spettro relativo al PEALIFR4031 per confronto con quelli dei riferimenti.

In Figura 3.50 è possibile apprezzare che il materiale finale (PEALIFR4031, curva blu) presenta sia alcuni picchi legati alla presenza delle polveri a comportamento intumescente (APPPER31, curva rossa), contraddistinti da frecce rosse, sia alcuni dovuti al materiale polimerico base (PEAL, curva verde scuro) indicati con frecce verdi. Nel caso di una sola porzione di spettro del PEALIFR4031, segnato con una freccia blu, è stato riscontrato un contributo da entrambi i componenti di partenza, che sarà approfondito successivamente.

Sebbene la morfologia dei picchi sia in alcuni casi differente (Figura 3.50), nel materiale finale sono ancora presenti i segnali relativi all'NH (oltre i  $2500\text{ cm}^{-1}$ ) ed alle specie contenenti fosforo (al di sotto dei  $1700\text{ cm}^{-1}$ ), conseguentemente si ha la conferma che le specie responsabili del comportamento intumescente sono ancora presenti ed attive anche nel blend finale.

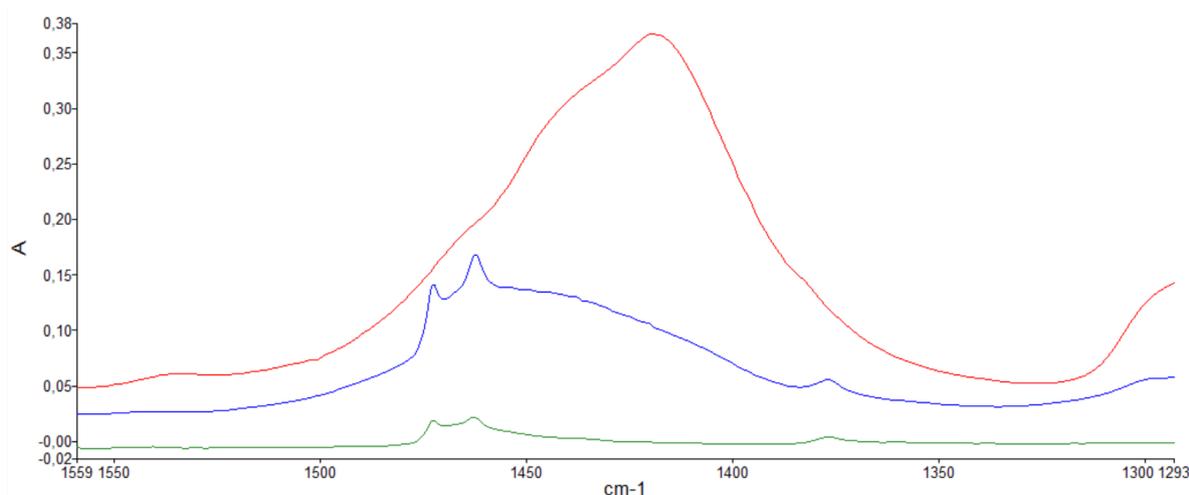
Per la discussione dei segnali, si rimanda ai paragrafi relativi ai materiali di partenza (Paragrafo 4.1.1 – PEAL; Paragrafo 4.2.3.4 – APPPER31 post-trattamento). L'elenco dei picchi rilevati per il PEALIFR4031 e la relativa attribuzione è riportato in Tabella 3.4 a fine del presente paragrafo.



**Figura 3.50** - Confronto tra gli spettri di PEALIFR4031 (blu), APPPER31 post-trattamento in muffola (rosso) e PEAL tal quale (verde scuro). Le frecce in rosso indicano i segnali riconducibili alla presenza della miscela APPPER31 post-trattamento, quelle in verde scuro i picchi attribuibili alla presenza di PEAL e quella blu, il segnale riconducibile alla contemporanea presenza dei due costituenti.

Infine, in Figura 3.51 è riportato l'ingrandimento del confronto tra gli spettri nell'intervallo  $1559 - 1293 \text{ cm}^{-1}$ , contraddistinto dalla freccia blu in Figura 3.50. Dalla curva relativa al PEALIFR4031 (blu) è possibile apprezzare che i picchi a  $1472$  ed a  $1462 \text{ cm}^{-1}$  sono legati alla presenza del PEAL (verde scuro), tuttavia vi è un contributo da parte dell'APPPER31 (rosso) sia per quanto riguarda il rapporto relativo tra i picchi, sia per la comparsa del segnale a  $1440 \text{ cm}^{-1}$ , assente nel materiale di partenza.

Relativamente al rapporto tra i picchi, esso aumenta da 1,11 a 1,21; mentre il rapporto tra il picco di intensità maggiore e la valle diminuisce da 1,50 a 1,30. Tale variazione potrebbe essere legata al contributo dell'APPPER31, il quale presenta un segnale intenso ed ampio a  $1420 \text{ cm}^{-1}$ . Tale segnale potrebbe anche essere fatto corrispondere al picco rilevato a  $1440 \text{ cm}^{-1}$  nello spettro del PEALIFR4031 (Figura 3.51).



**Figura 3.51** – Dettaglio del confronto tra gli spettri IR-ATR del PEALIFR4031 (blu), APPPER31 post trattamento termico (rosso), PEAL (verde scuro) tra  $1559$  e  $1293 \text{ cm}^{-1}$ . La porzione raffigurata corrisponde alla parte di spettro contraddistinta con la freccia blu in Figura 3.50.

**Tabella 3.4** – Numero picco; lunghezza d’onda (cm<sup>-1</sup>); attribuzione; per il PEALIFR4031.

<b>PEALIFR4031</b>		
<b>N° picco</b>	<b>Lunghezza d’onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Attribuzione</b>
1	3194	APPPER31
2	3039	APPPER31
3	2949	PEAL
4	2916	PEAL
5	2848	PEAL
6	1658	APPPER31
7	1472	PEAL; (APPPER31)
8	1462	PEAL; (APPPER31)
9	1440	APPPER31
10	1376	PEAL
11	1300	APPPER31
12	1248	APPPER31
13	1150	APPPER31
14	1032	APPPER31
15	926	APPPER31
16	822	APPPER31
17	730	PEAL
18	719	PEAL
19	599	APPPER31
20	499	APPPER31

### 3.2.3.5. *Calorimetria a scansione differenziale (DSC)*

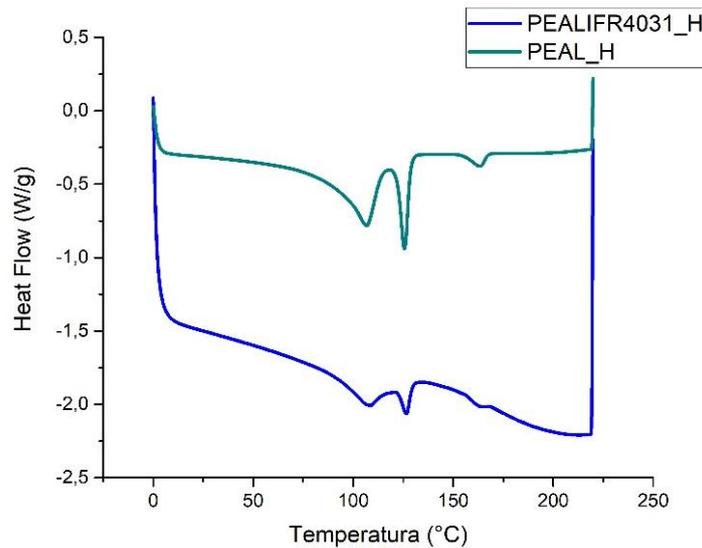
Il PEALIFR4031, inoltre, è stato oggetto di analisi DSC, i cui risultati sono stati confrontati con quelli del PEAL in Figura 3.52 (secondo riscaldamento) e Figura 3.53 (raffreddamento).

Relativamente alla prima immagine presentata (Figura 3.52), si può osservare che per entrambi i materiali (PEALIFR4031 in blu; PEAL in verde scuro) sono presenti tre picchi di forma simile, le cui temperature di riferimento coincidono ( $T_1=107\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_2=126\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_3=164\text{ }^\circ\text{C}$ ). Si può quindi supporre che essi siano associabili all’LDPE, all’HDPE ed al PP, rispettivamente, come discusso nel Paragrafo 4.1.3 al materiale di partenza.

Per quanto riguarda i calori sviluppati, i valori registrati sono 32 J/g (picco 1), 8 J/g (picco 2) e 2 J/g (picco 3). Tali valori sono, quindi, stati confrontati con quelli teorici, calcolati dai dati del PEAL di partenza, in base alla concentrazione del polimero nel materiale caricato. Nel caso del primo picco, il valore sperimentale è due punti percentuali maggiore rispetto al valore atteso (30 J/g); per il secondo, al contrario, è il valore teorico ad essere superiore allo sperimentale di due punti percentuali (10 J/g); mentre nel terzo caso i due valori sono confrontabili.

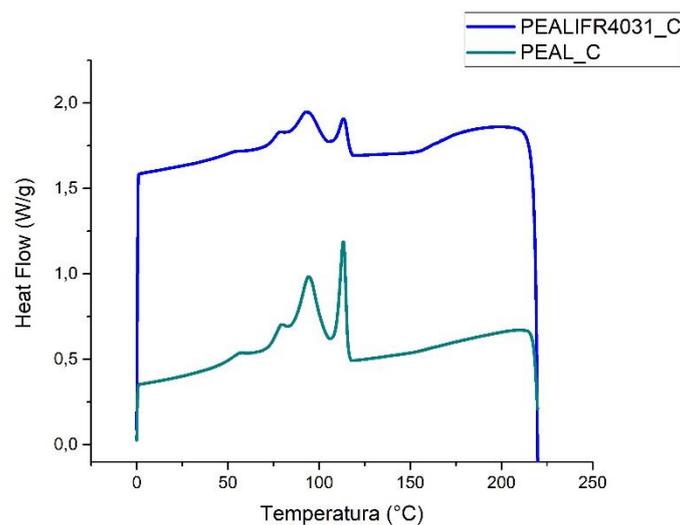
Quanto ottenuto è indicativo della differenza tra la percentuale di cristallinità teorica e sperimentale. In particolare, dove il calore sperimentale è superiore a quello teorico vuol dire che la cristallinità sperimentale è superiore a quella teorica. Ciò è possibile se si ipotizza un’azione nucleante da parte dell’additivo intumescente nei confronti del polimero. Al contrario, dove il calore sperimentale è inferiore a quello teorico, si potrebbe supporre un disturbo da parte dell’additivo nei confronti della disposizione spaziale delle catene polimeriche. Questo duplice comportamento dell’APPPER31 nei confronti del polimero può essere spiegato considerando che esso è costituito da un’eterofase (LDPE, HDPE, PP), di conseguenza la morfologia delle catene è diversa e quindi anche la loro interazione con l’additivo. Dai dati raccolti, quindi, si potrebbe supporre che esso funga da nucleante nei

confronti dell'LDPE, mentre disturbi la cristallinità dell'HDPE; non sembrerebbe invece influire in modo apprezzabile sul PP.



**Figura 3.52** - Confronto tra le curve DSC al secondo riscaldamento del PEALIFR4031 (blu) e del PEAL (verde scuro).

Anche al confronto tra le curve DSC al raffreddamento (Figura 3.53) i due materiali sono confrontabili in termini di temperature caratteristiche. Partendo dai valori maggiori, in particolare, i dati registrati sono:  $T_1 = 114$  °C per PEALIFR4031 e  $T_1 = 113$  °C per PEAL;  $T_2 = 94$  °C e  $T_3 = 79$  °C per entrambi;  $T_4 = 57$  °C per PEALIFR4031 e  $T_4 = 58$  °C per PEAL.



**Figura 3.53** - Confronto tra le curve DSC al raffreddamento del PEALIFR4031 (blu) e del PEAL (verde scuro).

### 3.2.3.6. *Analisi morfologiche (SEM; EDX)*

Un provino stampato a compressione del materiale in esame è stato osservato con il microscopio elettronico in una sua sezione. Quanto rilevato è riportato in Figura 3.54.

In primo luogo, a 100 ingrandimenti (Figura 3.54 a)) è possibile osservare una pressoché omogenea distribuzione di vuoti di forma sferica. Osservando più attentamente l'immagine, inoltre, si rilevano anche dei cerchi sulla sezione del materiale. Si potrebbe quindi supporre che all'interno del materiale ci siano delle strutture sferiche, le quali, all'atto della rottura del provino, sono state in parte scalzate (lasciando i vuoti) ed in parte si sono rotte nella matrice (sfere).

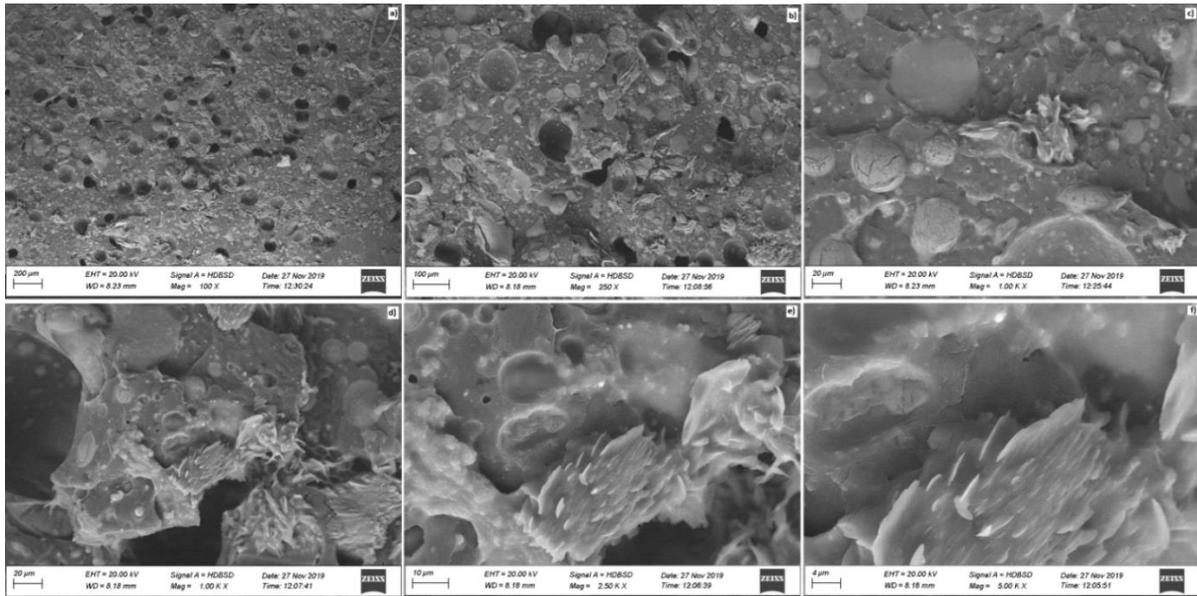
Inoltre, è possibile osservare (Figura 3.54 a)) delle zone contraddistinte da materiale più compatto ed organizzate in modo allungato, con un aspetto più "rugoso".

Una porzione della superficie in esame è stata esaminata a 250 ingrandimenti (Figura 3.54 b)). Con queste condizioni di analisi, nel caso del PEAL tal quale è possibile osservare con chiarezza i flakes di alluminio (Figura 3.9). In questo caso, invece, il metallo è difficilmente rilevabile e, anzi, era più chiaramente osservabile con l'ingrandimento inferiore (Figura 3.54 a)) sebbene anche in questa condizione, le particelle fossero nell'ordine della decina di unità o meno. Ciò potrebbe essere legata alla minor concentrazione di alluminio nel PEALIFR4031 (circa l'8 % della massa totale) rispetto al solo PEAL (14 %).

In Figura 3.54 b) è possibile constatare che le strutture sferiche hanno dimensione inferiore ai 100  $\mu\text{m}$  e, in particolare, i vuoti sono mediamente di dimensione superiore rispetto alle circonferenze. Ciò potrebbe suggerire che, se quanto ipotizzato pocanzi relativamente alla morfologia osservata in Figura 3.54 a) fosse corretto, il clivaggio oppure l'estrazione dalla matrice delle particelle sferiche sarebbe fortemente legata alla dimensione delle stesse.

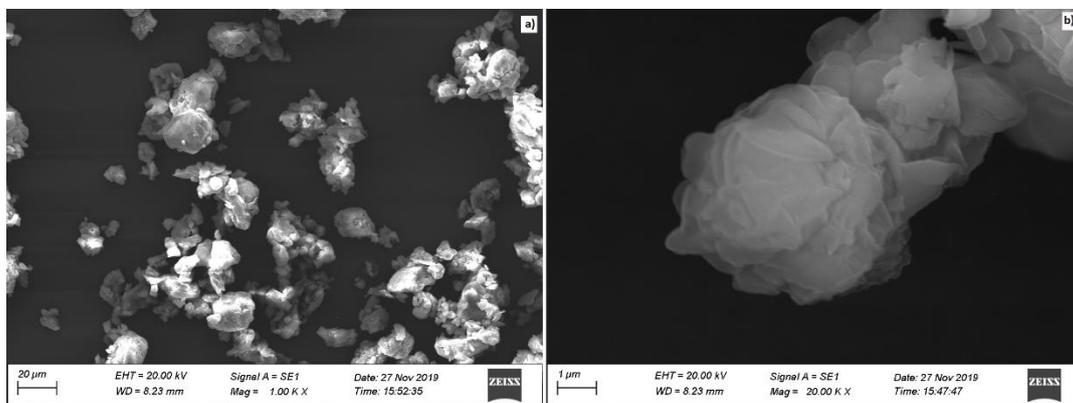
Aumentando ulteriormente l'ingrandimento a 1000 x si è quindi proceduto ad esaminare più nel dettaglio sia le strutture sferiche (Figura 3.54 c)) sia le porzioni più impaccate a carattere allungato (Figura 3.54 d)). In particolare, si è potuto constatare (Figura 3.54 c)) che le strutture soggette a clivaggio hanno un diametro di circa 20  $\mu\text{m}$  e che sono presenti anche particelle di dimensione inferiore ai 10  $\mu\text{m}$ . Relativamente all'aspetto delle superfici sferiche clivate, è possibile osservare che in alcuni casi essa è liscia, mentre in altri presenta delle spaccature. Quest'ultima morfologia è dovuta alla degradazione del materiale a seguito dell'interazione con il fascio di elettroni sonda.

In Figura 3.54 d) è stata indagata una porzione di materiale contraddistinta dalle strutture impaccate. A questo ingrandimento è possibile constatare che si tratta strutture lamellari impaccate, di spessore nell'ordine dei 20  $\mu\text{m}$  e larghezza pari a circa 50  $\mu\text{m}$ . A 2500 ingrandimenti (Figura 3.54 e)), inoltre, si osserva che i piani costituenti tale struttura lamellare non sono singoli, ma a loro volta costituiti da strutture lamellari allineate, con dimensione variabile e mediamente compresa tra 1 e 10  $\mu\text{m}$  (Figura 3.54 f)).



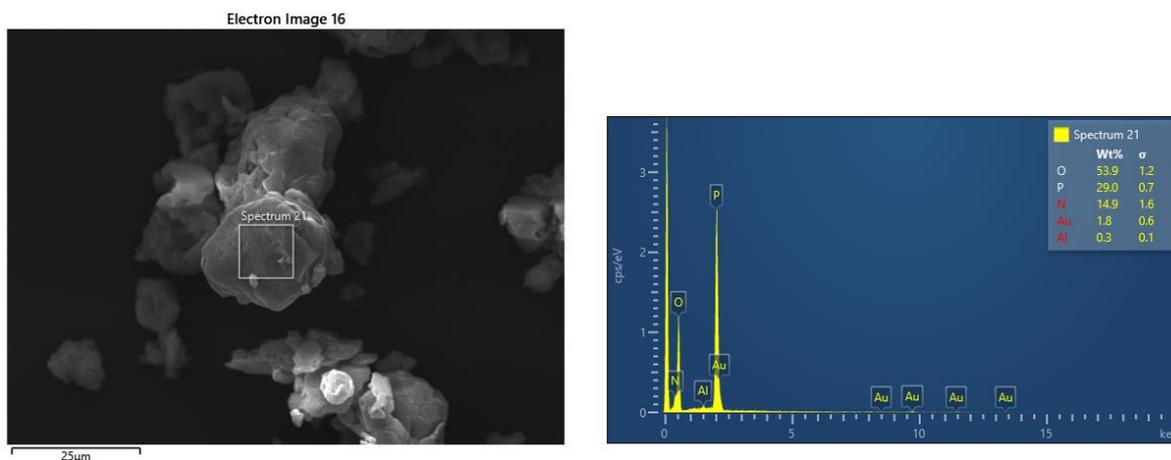
**Figura 3.54** – Immagini SEM-BSD del PEALIFR4031 a diversi ingrandimenti: a) 100 x; b) 250 x; c) 1000 x; d) 1000 x; e) 2500 x; f) 5000 x.

Le strutture descritte in Figura 3.54 sono state confrontate con le immagini SEM dell'APP e del PER tal quali in polvere. Come si può apprezzare in Figura 3.55 a), l'APP tende ad organizzarsi in strutture allungate di dimensioni medie nell'ordine della decina di micrometri. Tali strutture sono costituite da lamelle (Figura 3.55 b)), che in alcuni casi hanno un aspetto aciculare, il cui diametro è mediamente compreso tra 1 e 5  $\mu\text{m}$ .



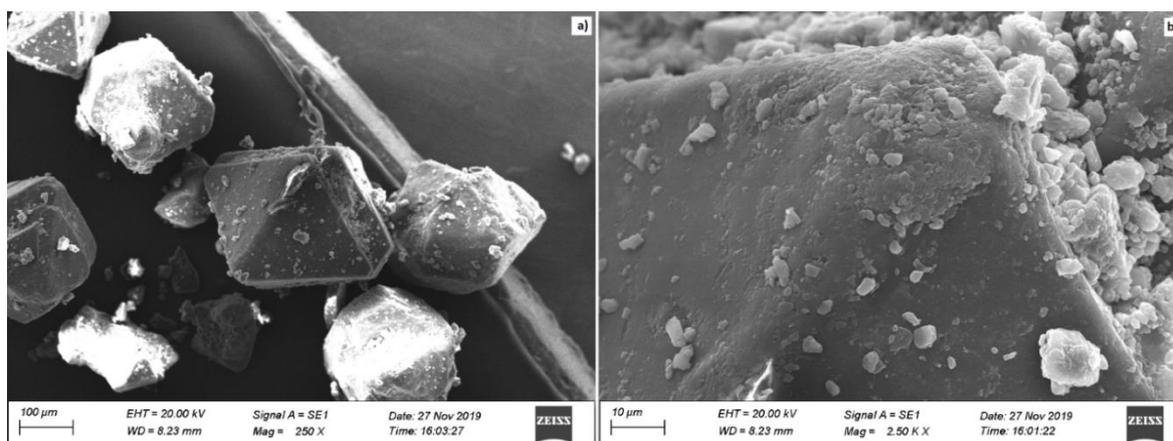
**Figura 3.55** – Immagini SEM dell'APP tal quale in polvere a diversi ingrandimenti: a) 1000 x; b) 20000 x.

A conferma che quanto analizzato sia effettivamente APP, inoltre, è stata eseguita un'analisi EDX su una delle lamelle (Figura 3.56). Quanto emerso è che gli elementi presenti in maggior quantità sono ossigeno, fosforo ed azoto, ossia che quanto osservato è APP.



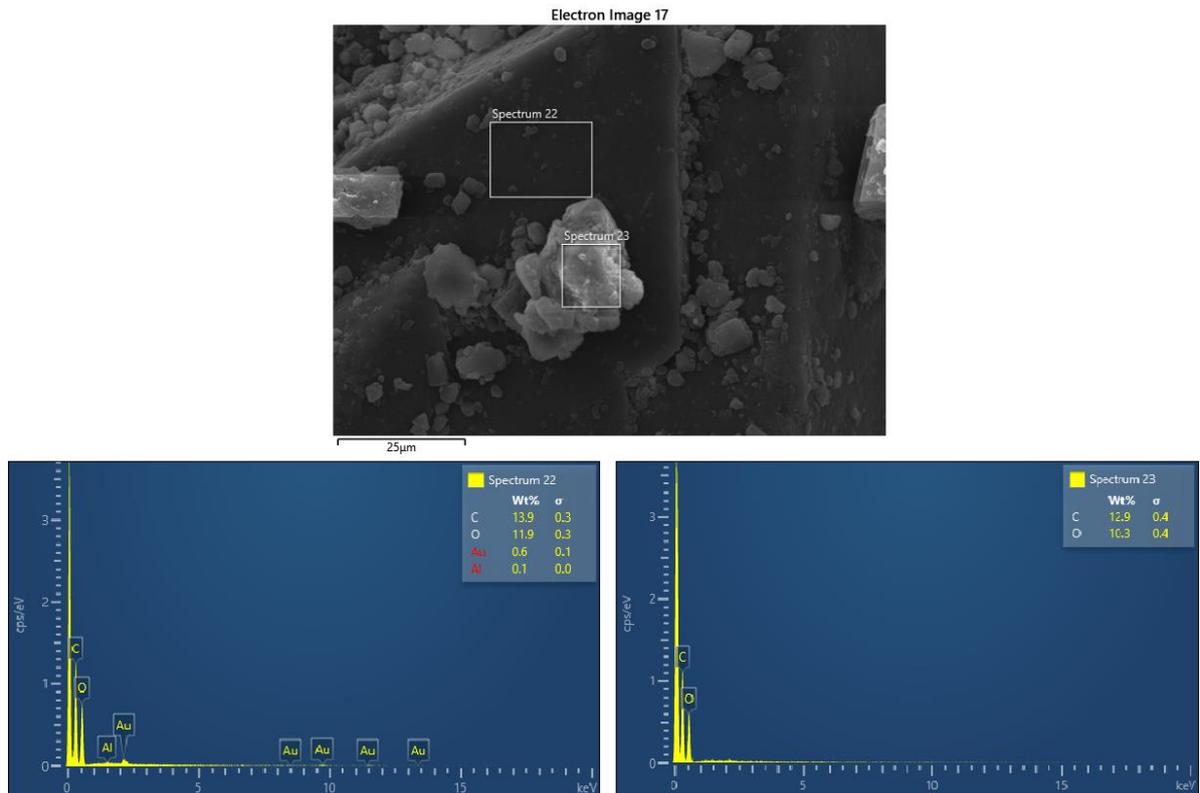
**Figura 3.56** – Analisi EDX dell’APP tal quale in polvere: a sinistra, porzione di materiale esaminata (“Spectrum 21”); a destra, il grafico riporta gli elementi identificati e il loro rapporto relativo in massa.

Dall’osservazione SEM del PER emerge che (Figura 3.57 a) esso è costituito da unità principali di forma ottaedrica, la cui dimensione maggiore è compresa tra i 100 ed i 300 µm circa. Sulla superficie di queste strutture sono poi presenti delle particelle secondarie (Figura 3.57 b) nell’ordine del micron.



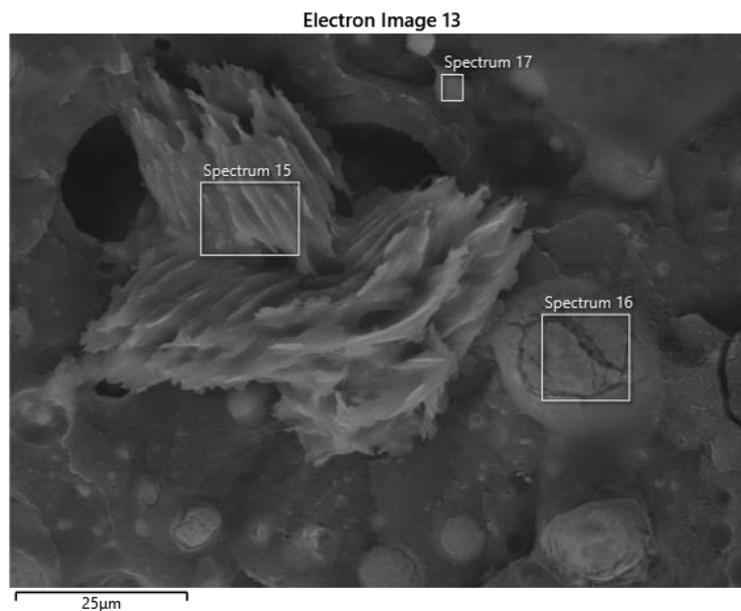
**Figura 3.57** – Immagini SEM del PER tal quale in polvere a diversi ingrandimenti: a) 250 x; b) 2500 x.

È stata inoltre condotta un’analisi EDX (Figura 3.58) sia sulle strutture primarie (“Spectrum 22”) sia sulle secondarie (“Spectrum 23”). Quanto emerge è che in entrambi i casi gli elementi maggiormente presenti sono il carbonio e l’ossigeno, ed anche le concentrazioni sono confrontabili (C:O = 13,9:11,9 in “Spectrum 22”; C:O = 12,9:10,3 in “Spectrum 23”). Si potrebbe quindi concludere che le particelle secondarie siano il prodotto della frammentazione delle particelle primarie.



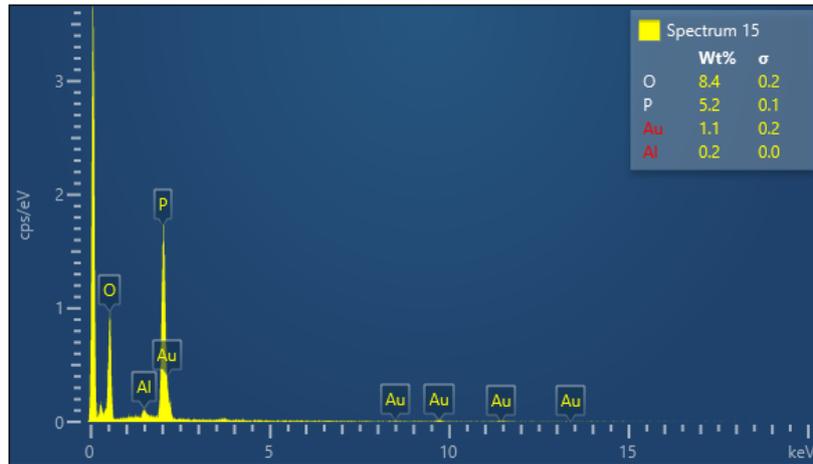
**Figura 3.58** – Analisi EDX del PER tal quale in polvere: in alto, la porzione di materiale esaminata; in basso il grafico riporta gli elementi identificati e il loro rapporto relativo in massa per le aree denominate “Spectrum 22” (a sinistra) e “Spectrum 23” (a destra).

Avendo approfondito la morfologia degli additivi, si è quindi proceduto ad eseguire un’analisi EDX (Figura 3.59) sulle strutture osservate nel PEALIFR4031 (Figura 3.54).



**Figura 3.59** – Porzione di PEALIFR4031 sottoposta ad analisi EDX: “Spectrum 15” si riferisce alla morfologia lamellare; “Spectrum 16” alle particelle sferiche di dimensione maggiore; “Spectrum 17” alle particelle di dimensione minore.

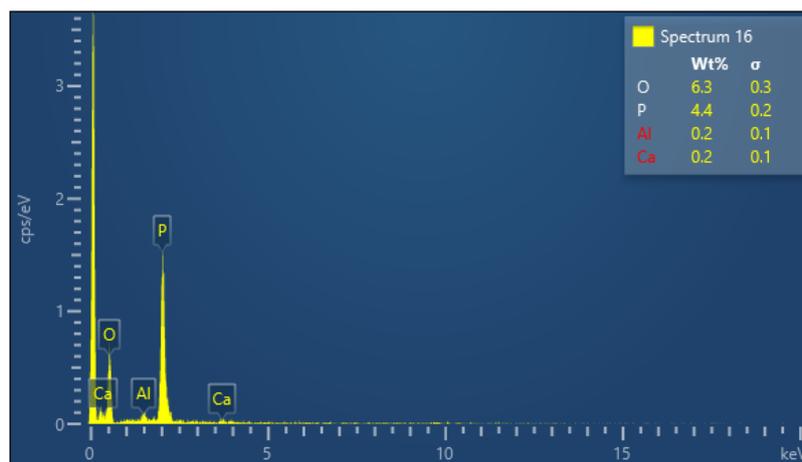
Dall'analisi relativa alla porzione lamellare (Figura 3.60) è possibile stabilire che si tratta di APP, in quanto, in primo luogo, la morfologia lamellare è simile (confronto con Figura 3.55), ed inoltre i due elementi maggiormente presenti sono il fosforo e l'ossigeno, costituenti della catena base dell'APP.



**Figura 3.60** – Grafico raffigurante il risultato dell'analisi EDX della porzione di materiale denominata "Spectrum 15" in Figura 3.59, corrispondente alla struttura lamellare all'interno del PEALIFR4031.

Anche le strutture sferiche di dimensione maggiore sembrerebbero costituite di APP (Figura 3.61), in quanto gli elementi presenti sono nuovamente l'ossigeno ed il fosforo, ed anche il rapporto relativo tra le concentrazioni in massa è confrontabile con quello rilevato per la struttura lamellare (Figura 3.60). In particolare, O:P = 8,4:5,2 nel caso di "Spectrum 15" e O:P =6,3:4,4 per "Spectrum 16".

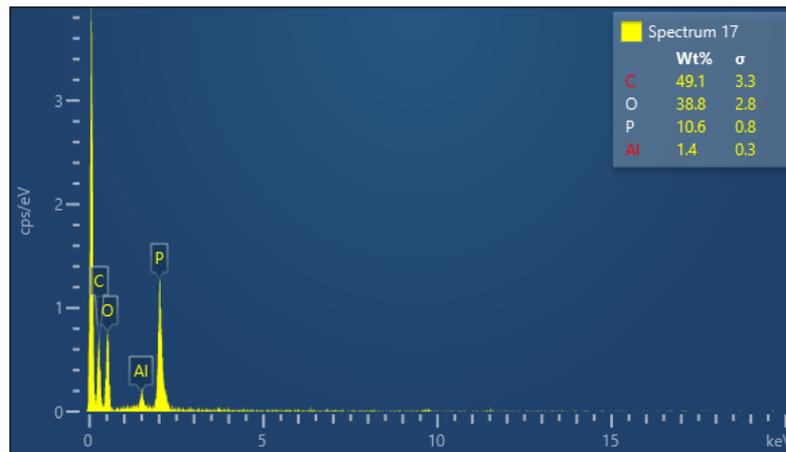
Si segnala la presenza di calcio, che deriva da contaminazioni del processo produttivo del PEAL.



**Figura 3.61** - Grafico raffigurante il risultato dell'analisi EDX della porzione di materiale denominata "Spectrum 16" in Figura 3.59, corrispondente alla struttura sferica di dimensione maggiore nel PEALIFR4031.

Infine, anche all'interno delle strutture sferiche di dimensione inferiore sembrerebbe essere presente dell'APP (Figura 3.62). In esse, tuttavia, è stata rilevata anche la presenza di carbonio,

in concentrazione pari a 49,1 %. Tale elemento potrebbe derivare sia dalla presenza del PER sia da quella del polimero.



**Figura 3.62** - Grafico raffigurante il risultato dell'analisi EDX della porzione di materiale denominata "Spectrum 17" in Figura 3.59, corrispondente alla struttura sferica di dimensione inferiore nel PEALIFR4031.

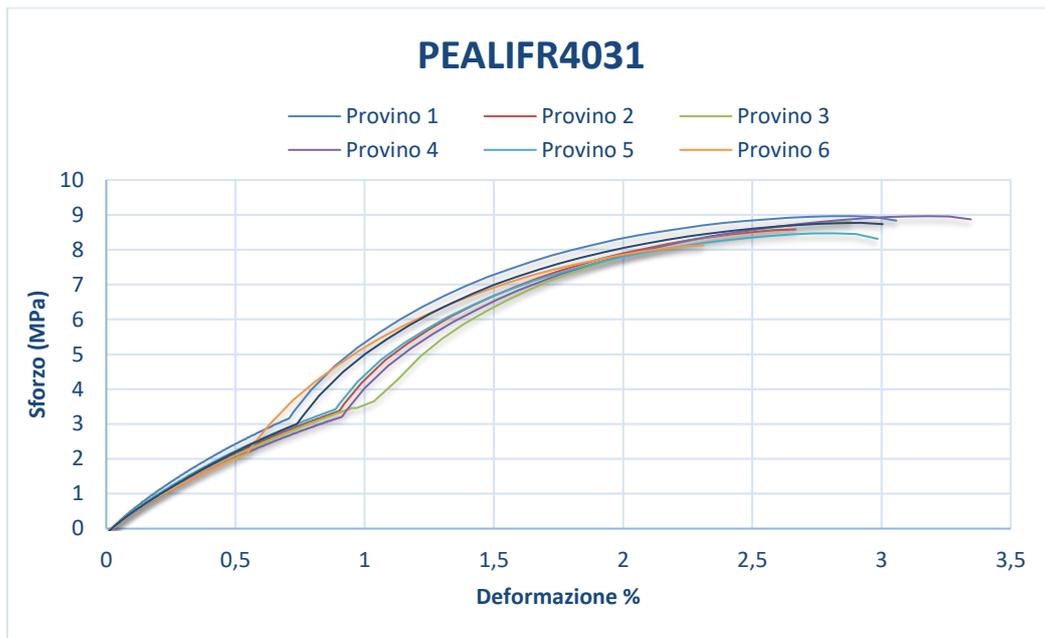
In conclusione, quanto emerge dall'analisi morfologica svolta sulla sezione del campione, è che l'APP all'interno del PEAL tende a segregare, formando strutture lamellari oppure sferiche, di dimensione molto maggiore rispetto a quando si trova da solo. Ciò potrebbe derivare dalla scarsa affinità chimica tra l'APP e il polietilene.

Inoltre, non sembrerebbe esserci un intimo contatto tra gli additivi APP e PER, per i quali si potrebbe supporre una compresenza solamente nelle strutture sferiche di dimensione inferiore. Questo comporta che il materiale in condizioni di combustione non esprima la sua massima efficienza, in quanto gli additivi non interagiscono nel modo più efficace tra loro.

#### 3.2.3.7. *Proprietà meccaniche*

In ultimo, le proprietà meccaniche del PEALIFR4031 sono state confrontate con quelle relative al PEAL (Paragrafo 4.1.7). In Figura 3.63 sono riportate le curve sforzo-deformazione dei provini di PEALIFR4031 sottoposti a prova a trazione.

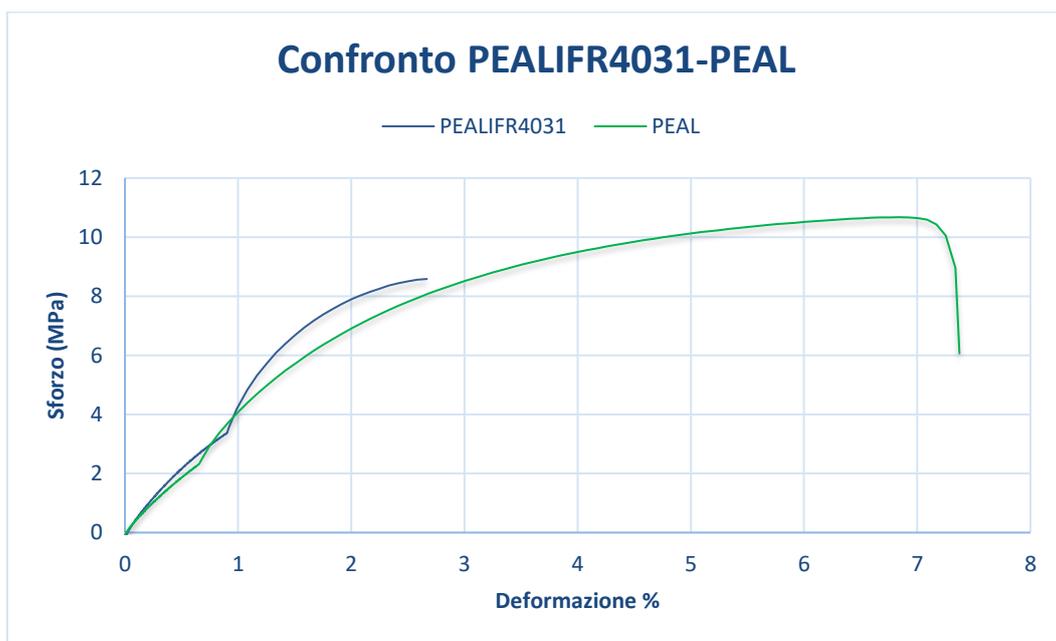
Il modulo del materiale risulterebbe essere pari a 388 MPa, lo sforzo a rottura 9 MPa e l'allungamento a rottura medio pari al 3 %.



**Figura 3.63** - Curve sforzo-deformazione di sei provini di PEALIFR4031, ottenute da prova a trazione.

Come per il materiale di partenza (Paragrafo 4.1.7), anche per il PEALIFR4031 è stata scelta la curva relativa ad un provino, quale riferimento del comportamento meccanico del materiale. In tal caso è stato selezionato il Provino 2.

Dal confronto tra le curve sforzo-deformazione del PEALIFR4031 (blu) e del PEAL (verde scuro) in Figura 3.64, emerge che il comportamento meccanico dei due materiali differisce rispetto a tutti e tre gli aspetti considerati. In Tabella 3.5 sono riassunti i valori di riferimento di modulo, sforzo a rottura ed allungamento a rottura.



**Figura 3.64** – Confronto tra le curve sforzo-deformazione rappresentative del PEALIFR4031 (blu) e del PEAL (verde).

**Tabella 3.5** – Confronto tra i valori caratteristici di PEAL e PEALIFR4031 in termini di modulo, sforzo a rottura e allungamento percentuale a rottura.

<b>Materiale</b>	<b>Modulo elastico (MPa)</b>	<b>Sforzo a rottura (MPa)</b>	<b>Allungamento a rottura (%)</b>
PEAL	372	11	7
PEALIFR4031	388	9	3

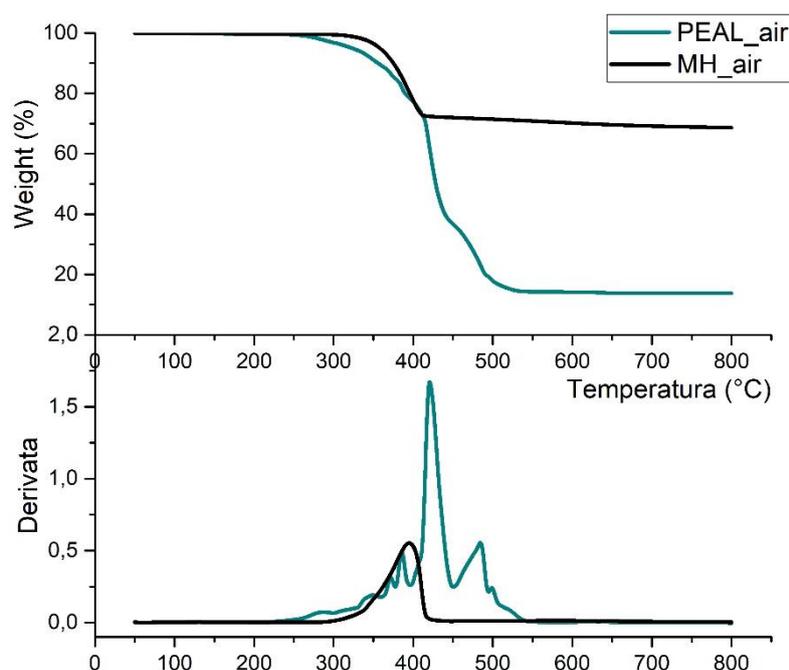
### 3.3. Caratterizzazione formulazioni a base di idrossido di magnesio

Anche i materiali additivati con idrossido di magnesio (MH) sono stati oggetto di approfondimento (PEAL50MH – Paragrafo 4.3.1, PEAL60MH – Paragrafo 4.3.2), al pari di quelli a carattere intumescente. In primo luogo sono state esaminate la stabilità termica (TGA) e la resistenza al fuoco (UL-94); il materiale risultato migliore rispetto a queste prove, inoltre, è stato sottoposto a test successivi (cono calorimetro, IR-ATR, DSC, SEM, test di trazione).

#### 3.3.1. PEAL50MH

##### 3.3.1.1. Termogravimetria a scansione (TGA)

Come si può vedere in Figura 3.65, l'idrossido di magnesio (nero) può essere utilizzato come ritardante di fiamma per il PEAL (verde scuro) perché, in aria, la  $T_{2\%}$  è a 337 °C e lo step di reazione inizia a 300 °C, facendo registrare il picco di velocità a 395 °C. Nello stesso range di temperatura la perdita di massa del PEAL passa dal 3 % a 300 °C al 21 % a 395 °C (si veda Paragrafo 4.1.2 per l'analisi della TGA del PEAL). Intervenendo in questo intervallo di temperatura, pertanto, l'MH potrebbe ritardare l'inizio della degradazione ( $T_{2\%\_PEAL}=283$  °C) del materiale di partenza.

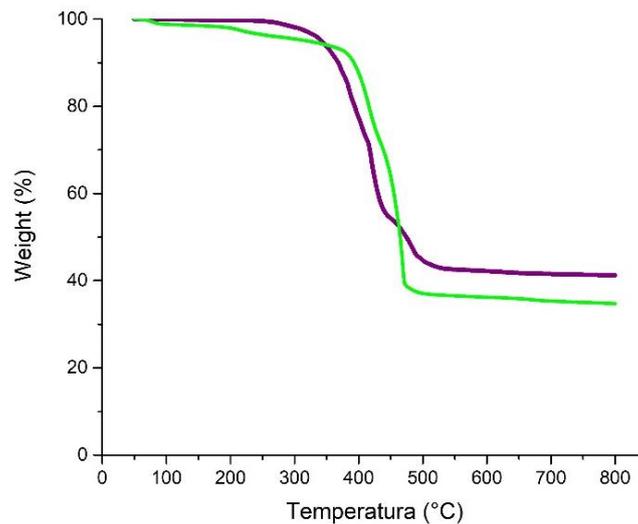


**Figura 3.65** – Confronto tra le curve di stabilità termica in aria del PEAL (verde scuro) e dell'idrossido di magnesio (nero). In alto, il grafico relativo alla variazione di massa all'aumentare della temperatura; in basso, la derivata delle curve del grafico in alto.

Quanto si ottiene al confronto (Figura 3.66) tra la curva TGA sperimentale (verde chiaro) in aria del PEAL50MH e quella teorica (viola), calcolata come media pesata delle curve reali in aria del PEAL e dell'MH, evidenzia una duplice interazione tra il PEAL e l'additivo. Nel caso sperimentale, infatti, la temperatura di inizio degradazione è pari a 191 °C mentre lo stesso parametro nel caso teorico è rilevato a 304 °C. Tra la  $T_{2\%}$  ed i 350 °C circa, inoltre, la perdita

di massa sperimentale è maggiore di quella prevista. In questo intervallo di temperatura, quindi, l'interazione tra il materiale base e l'additivo sembrerebbe peggiorativo nei confronti della stabilità termica.

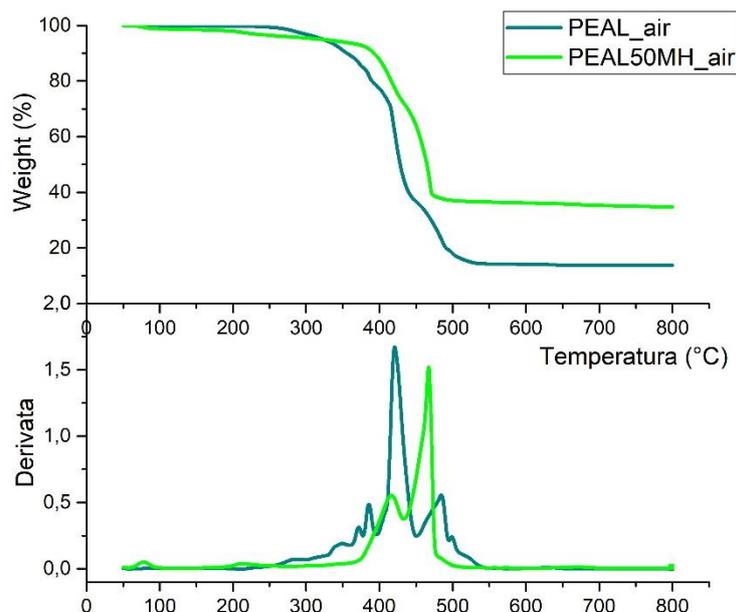
Al di sopra dei 350 °C e fino a circa 450 °C, invece, la tendenza si inverte, facendo registrare un aumento della temperatura dello step degradativo nell'ordine della ventina di gradi nel caso sperimentale. Infine, oltre i 450 °C, si osserva nuovamente un'interazione sfavorevole tra il PEAL e l'idrossido di magnesio per il quale il residuo finale calcolato (48 %) supera quello sperimentale (35 %) del 13 %.



**Figura 3.66** – Confronto tra le curve di stabilità termica in aria del PEAL50MH teorico (viola) e sperimentale (verde chiaro).

Infine, si riporta il confronto tra la stabilità termica in aria del PEAL e del PEAL50MH (Figura 3.67). Il materiale ritardato alla fiamma sembrerebbe essere meno prestazionale in termini di temperatura di inizio degradazione e fino a circa 300 °C. Per il materiale di partenza, infatti, la  $T_{2\%}$  è pari a 283 °C, a fronte dei 191 °C del PEAL50MH. Al di sopra di questa temperatura, tuttavia, si registra uno spostamento degli step degradativi a temperature più alte di circa 20-50 °C.

Infine, sebbene il residuo finale (35 %) sia inferiore al teorico atteso, esso è comunque superiore a quello del PEAL tal quale (14 %).



**Figura 3.67** – Confronto tra le curve TGA del PEAL (verde scuro) e del PEAL50MH (verde chiaro). In alto, il grafico relativo alla variazione di massa all’aumentare della temperatura; in basso, la derivata delle curve del grafico in alto.

Da quanto risulta dalle prove TGA, il PEAL50MH sembrerebbe un candidato promettente per la migioria delle prestazioni al fuoco del PEAL.

### 3.3.1.2. UL-94

Successivamente il materiale è stato testato all’infiammabilità con la prova UL-94 in configurazione orizzontale. Tutti i provini si sono spenti prima che la fiamma raggiungesse il tratto utile, pertanto il materiale è classificabile come HB.

Alla prova in configurazione verticale, invece, i provini sono risultati essere non classificabili. Essi, infatti, già alla prima esposizione alla fiamma, si sono spenti a seguito del distacco di materiale infuocato dopo una media di 54 s di combustione. Tale valore risulta essere superiore anche al limite della classe V2, posto a 30 s.

Non risultando classificabile alla prova in configurazione verticale, il PEAL50MH è stato escluso da ulteriori approfondimenti.

### 3.3.2. PEAL60MH

Il secondo materiale analizzato è il PEAL60MH, che contiene il 10 % in massa in più di MH rispetto al PEAL50MH. La scelta di approfondire ulteriormente i materiali additivati con idrossidi inorganici, nonostante il PEAL50MH sia risultato non classificabile all’UL-94 (Paragrafo 4.3.1.2), è legata a più motivazioni. In primo luogo, il ritardante inorganico ha comunque mostrato delle migiorie promettenti rispetto al PEAL per quanto riguarda la stabilità termica (Paragrafo 4.3.1.1) e la resistenza all’infiammabilità in configurazione orizzontale (Paragrafo 4.3.1.2). Inoltre, la concentrazione di MH solitamente utilizzata nei polimeri per avere risultati soddisfacenti varia tra il 50 ed il 65 %. Conseguentemente è ancora accettabile utilizzare un rapporto PEAL:MH=40:60.

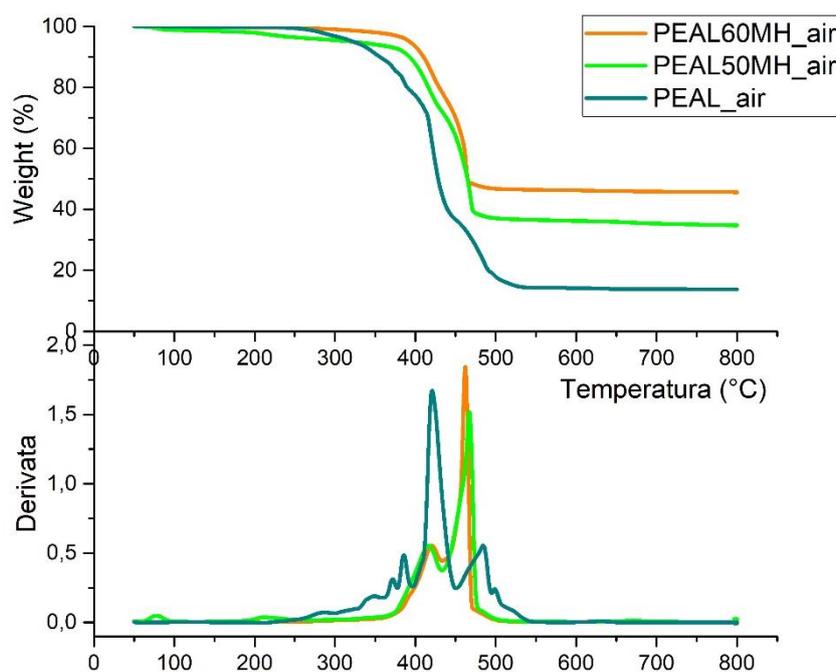
### 3.3.2.1. Termogravimetria a scansione (TGA)

In Figura 3.68, il PEAL60MH (arancio) è stato confrontato con il PEAL50MH (verde chiaro) e con il PEAL tal quale (verde scuro), al fine di comprendere come l'aumento di concentrazione di additivo influisse sulla stabilità termica.

Quanto emerge è che il PEAL60MH mostra due step degradativi principali, simili a quelli del PEAL50MH in termini di temperature caratteristiche ( $T_1=420\text{ °C}$  per PEAL60MH e  $T_1=416\text{ °C}$  per PEAL50MH;  $T_2=462\text{ °C}$  per PEAL60MH e  $T_2=467\text{ °C}$  per PEAL50MH) e diminuzione di massa ( $W_1=20\%$  per PEAL60MH e  $W_1=24\%$  per PEAL50MH;  $W_2=31\%$  per PEAL60MH e  $W_2=34\%$  per PEAL50MH). Tuttavia, il comportamento differisce in due porzioni della curva.

In primo luogo, il materiale maggiormente additivato non mostra la riduzione della temperatura di inizio degradazione né una maggior diminuzione di massa rispetto al PEAL al di sotto dei  $300\text{ °C}$ , come invece rilevato per il PEAL50MH. Al contrario, la  $T_{2\%}$  del PEAL60MH è pari a  $351\text{ °C}$ , cioè di  $68\text{ °C}$  superiore a quella del materiale tal quale.

Inoltre, anche il residuo finale è maggiore ( $46\%$ ), come prevedibile, al confronto con il materiale meno additivato ( $35\%$ ). Tuttavia, anche nel caso del PEAL60MH, tale residuo risulta essere inferiore rispetto a quello teoricamente calcolato, dalla somma del residuo di alluminio e dell'ossido di magnesio derivante dalla reazione di disidratazione. In questo caso, in particolare, la massa finale attesa avrebbe dovuto essere il  $56\%$  di quella iniziale.



**Figura 3.68** -Confronto tra le curve TGA in aria del PEAL60MH (arancio), PEAL50MH (verde chiaro) e PEAL (verde scuro). In alto, il grafico relativo alla diminuzione percentuale di peso all'aumentare della temperatura; in basso, le derivate di tali curve.

Si sottolinea che quanto osservato al di sotto dei  $300\text{ °C}$  nel caso del PEAL50MH risulta essere un comportamento anomalo. In primo luogo, sia il PEAL sia l'MH hanno temperature di inizio degradazione tra gli  $80$  e i  $120\text{ °C}$  al di sopra di quella osservata per l'additivato (Figura 3.65). Inoltre, si potrebbe escludere che tale comportamento sia il prodotto dell'interazione del PEAL e dell'MH, perché se così fosse stato, la curva del PEAL60MH avrebbe avuto un andamento simile, mentre quest'ultima è molto diversa nello stesso intervallo di temperatura (Figura 3.68).

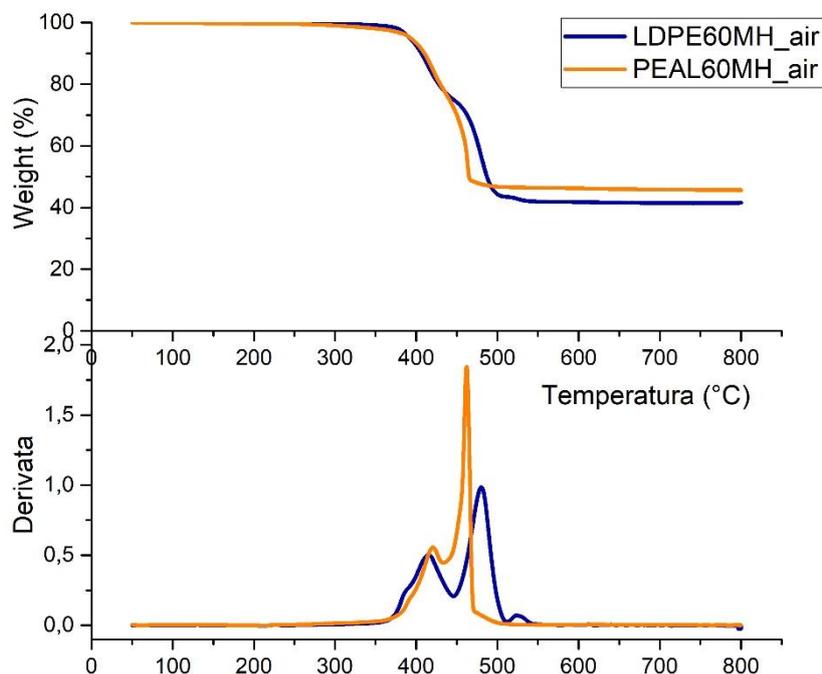
A tal proposito, non è stato possibile spiegare tale evidenza sperimentale. È stato invece indagato l'effetto della presenza di alluminio (Figura 3.69) confrontando le curve TGA in aria del PEAL60MH (arancio) e dell'LDPE60MH (blu scuro).

Per quanto riguarda il comportamento del materiale di riferimento, si osserva che segue quanto descritto da Wang et al. [17] relativamente alla presenza di tre step degradativi ( $T_1=415\text{ °C}$ ;  $T_2=480\text{ °C}$ ;  $T_3=523\text{ °C}$ ), il primo dei quali (tra  $350\text{ e }450\text{ °C}$ ) associabile al verificarsi della reazione di disidratazione ad opera dell'idrossido di magnesio [18]. Al contrario, nel PEAL60MH sinora descritto sono stati rilevati solamente due step degradativi, le cui temperature sono simili a quelle del materiale di riferimento ( $T_1=420\text{ °C}$ ;  $T_2=462\text{ °C}$ ), sebbene la seconda risulti inferiore.

Infine, il residuo di LDPE60MH al termine dell'analisi corrisponde a quanto teoricamente calcolato in base allo svolgersi della reazione di disidratazione, e pari al 41 % della massa iniziale. Come già osservato in precedenza, invece, in presenza di alluminio il residuo è inferiore a quanto atteso.

In conclusione, la presenza dell'alluminio sembrerebbe non alterare in modo apprezzabile la reazione dell'additivo (associabile al primo picco degradativo), mentre parrebbe interagire con il polimero, alterando i due successivi step degradativi, che si riducono ad uno solo (con velocità massima di riduzione della massa a temperatura inferiore) quando il metallo è presente.

Inoltre, considerando che solamente nel caso della presenza delle particelle di alluminio si registra una diminuzione del residuo finale, si potrebbe supporre che la sua presenza aumenti l'entità della riduzione di massa dal materiale.



**Figura 3.69** – Confronto tra le curve TGA in aria del LDPE60MH (blu scuro) e del PEAL60MH (arancio). In alto, il grafico relativo alla diminuzione percentuale di peso all'aumentare della temperatura; in basso, le derivate di tali curve.

### 3.3.2.2. *UL-94*

Considerando che il PEAL50MH in configurazione orizzontale si è sempre spento prima del raggiungimento del tratto utile da parte della fiamma, il PEAL60MH è stato valutato solamente all'infiammabilità in configurazione verticale.

In questa condizione i provini sono stati sottoposti a due esposizioni alla fiamma per 10 s, come previsto dalla norma. In entrambi i casi, durante il contatto con la fiamma è stato possibile osservare un rigonfiamento contenuto all'interno del quale si è osservata dell'incandescenza, nella porzione di provino direttamente interessata dalla fonte esterna di calore, come si può vedere in Figura 3.70. In un solo caso, alla seconda applicazione della fiamma esterna è stata rilevata una fiamma sullo spessore del provino, la quale si è spenta dopo circa 1 s.



**Figura 3.70** – Dettaglio della prova UL-94 in configurazione verticale del PEAL60MH. L'immagine ritrae il provino durante la prima esposizione alla fiamma.

Il tempo medio di combustione dopo la rimozione della fiamma esterna è stato pari a 1 s per entrambe le ripetizioni, per un tempo totale medio di 3 s. Inoltre, la riduzione di massa può essere considerata trascurabile, considerando che equivale a circa il 2 % di quella iniziale. Infine, da nessun campione è avvenuto distacco di materiale.

Per quanto descritto, quindi, il PEAL60MH può essere classificato V0 alla prova di infiammabilità UL-94 in configurazione verticale.

### 3.3.2.3. *Cono calorimetro*

Il secondo test eseguito per valutare il comportamento del PEAL60MH alla combustione è l'analisi al cono calorimetro, di cui saranno esaminati i risultati relativi all'HRR, al THR ed al TSR al confronto di quanto ottenuto per il PEAL tal quale. A causa della variabilità dei dati, inoltre, i tre provini di materiale ritardato saranno analizzati separatamente.

In Figura 3.71 è riportato il confronto dell'Heat Release Rate del PEAL (verde scuro) e del PEAL60MH (Provino 1 in arancio; Provino 2 in viola; Provino 3 in rosso). Le migliori riscontrabili nel materiale caricato riguardano il tempo di innesco, il tempo di picco e la sua massima intensità.

Relativamente al primo parametro, per il PEAL60MH si registra un tempo medio pari a 144 s (155 s, 139 s, 138 s rispettivamente), cioè oltre il doppio di quello del PEAL (58 s). Inoltre, anche il tempo di picco del materiale caricato è maggiore del doppio di quello del materiale di

partenza; il valore medio di  $tpkHRR$ , infatti è 480 s (530 s, 426 s, 484 s) nel primo caso e solamente 183 s nel secondo. Ciò risulta particolarmente significativo se si considera la differenza tra questi due valori in termini di tempo aggiuntivo per fuggire fornito ad eventuali persone nei pressi del materiale. Inoltre, è importante sottolineare che in corrispondenza del  $tpkHRR$  del PEAL (che anticipa di alcuni secondi la fine dell'emissione di calore), il PEAL60MH ha iniziato a produrre calore da meno di 50 s, ed il valore medio puntualmente rilevato con il software Origin è pari a  $194 \text{ kW/m}^2$ , cioè di oltre quattro volte inferiore il calore sviluppato dal materiale non additivato ( $pkHRR_{PEAL60MH}=856 \text{ kW/m}^2$ ).

L'intensità del picco di HRR nel PEAL60MH è anch'essa notevolmente inferiore al confronto con il PEAL. Nel primo caso, infatti, il valore medio è pari a  $269 \text{ kW/m}^2$  ( $234 \text{ kW/m}^2$ ,  $319 \text{ kW/m}^2$ ,  $253 \text{ kW/m}^2$ ) mentre nel secondo è pari a  $856 \text{ kW/m}^2$ . L'aggiunta dell'additivo, quindi, riduce di oltre tre volte l'intensità del picco massimo.

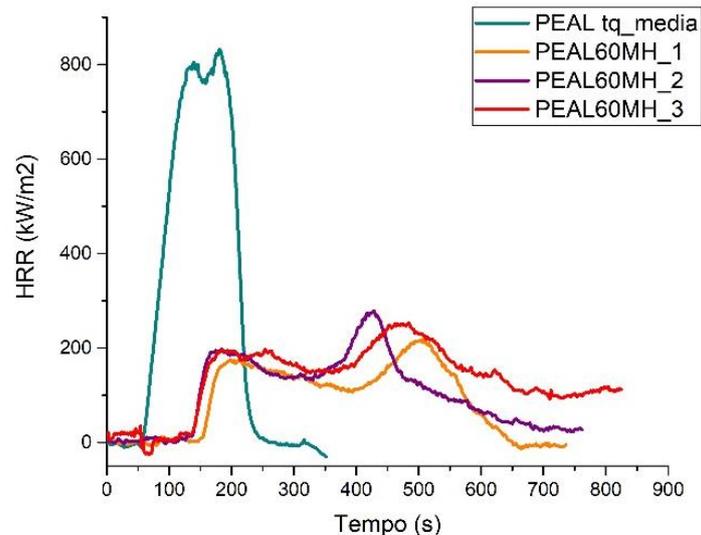
Infine, relativamente alla forma delle curve (Figura 3.71), in entrambi i casi sono presenti due picchi, ma questi sono spiegabili in modo diverso per i due materiali. Nel caso del PEAL il fenomeno è stato approfondito nel Paragrafo 4.1.6, attribuendolo alla presenza delle particelle di alluminio. Nel caso del materiale caricato, invece, può essere spiegato con lo sviluppo dello strato di ossido durante la combustione. In particolare, la superficie inizia a rigonfiare dopo pochi secondi dall'inizio della prova. Questa struttura ostacola l'allontanamento dei prodotti di degradazione del polimero, causando quindi la diminuzione del calore sviluppato a causa della loro combustione. Questo strato protettivo, tuttavia, si cricca dopo alcuni minuti di combustione (come si può vedere in Figura 3.72), di conseguenza i prodotti di degradazione intrappolati all'interno fuoriescono, partecipando alla combustione, quindi si registra un secondo picco nella curva HRR.

La situazione ottimale sarebbe l'assenza del secondo picco e tale si otterrebbe se si riuscisse ad impedire la rottura dello strato di ossido. Quanto ottenuto è comunque accettabile, in quanto il secondo picco è di intensità paragonabile al primo, quindi la combustione è comunque controllata.

L'intervento dell'MH è anche alla base di altre caratteristiche della curva HRR già descritte. L'aumento del tempo di ignizione, ad esempio, può essere spiegato considerando che a circa  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  avviene la reazione di disidratazione dell'idrossido con conseguente liberazione di molecole di acqua. Queste entrano a far parte dei fumi costituiti dai prodotti di degradazione del polimero, che stazionano al di sopra della superficie, diluendoli. Ciò rallenta il raggiungimento della concentrazione critica di combustibile a seguito del quale si innesca la combustione.

Inoltre [19], anche l'intensità massima di calore prodotto è ridotta per la presenza di MH. Ciò perché la quantità di polimero presente è inferiore. Tuttavia, come è emerso dal confronto tra i  $pkHRR$  dei due materiali, la riduzione che si registra è maggiore di quella calcolabile teoricamente, considerando la sola diminuzione di concentrazione di polimero nel materiale finale. Questo suggerisce che l'MH abbia una qualche interazione con il polimero e ne ostacoli parzialmente la degradazione.

Infine, anche l'aumento del tempo totale di combustione è da ricercare nella presenza dell'additivo inorganico. La formazione dello strato protettivo, infatti, ostacola il rilascio del combustibile anche a seguito della sua rottura; quindi, essendo questo emesso con un'intensità minore, è anche rilasciato per più tempo, quindi la combustione è più prolungata.



**Figura 3.71** - Confronto tra la curva HRR media del PEAL (verde scuro) e del PEAL60MH (Provino 1 in arancio; Provino 2 in viola; Provino 3 in rosso).



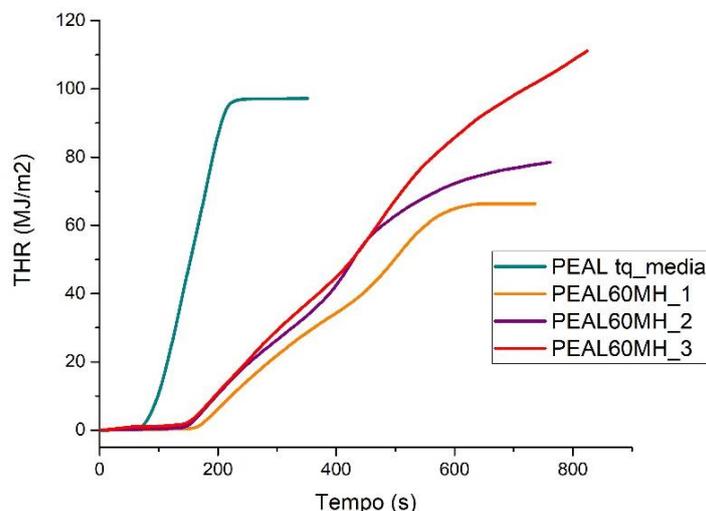
**Figura 3.72** – Superficie di provino di PEAL60MH al termine della prova al cono calorimetro.

Si procede al confronto tra le curve del THR. In Figura 3.73 si osserva quanto già descritto nel Paragrafo 4.1.6 relativamente al PEAL, cioè che il rilascio di calore avviene in un solo step a velocità pressochè costate, esaurendosi nell'intervallo tra i 100 ed i 200 s circa dall'inizio del test. Il valore finale raggiunto è pari a  $97 \text{ MJ/m}^2$ .

Per il PEAL60MH, invece, lo sviluppo di calore inizia a circa 150 s dall'inizio della prova ed avviene in un intervallo di tempo superiore ai 250 s. Si potrebbe inoltre osservare che il rilascio di calore avviene in due step, evidenziati dalla variazione della pendenza della curva. In entrambi i casi, inoltre, la pendenza del materiale additivato (cioè la velocità di rilascio del calore) è inferiore a quella del PEAL.

Per quanto riguarda il valore finale raggiunto, la media dei tre provini è pari a  $84 \text{ MJ/m}^2$ , tuttavia vi è una differenza apprezzabile nell'andamento del THR del terzo provino rispetto ai primi due. Escludendo il dato relativo, il THR finale risulterebbe pari a  $72 \text{ MJ/m}^2$ . In entrambi i casi, tuttavia, il calore prodotto alla combustione del PEAL60MH è circa il 70-80 % di quello del materiale di partenza. Ciò è in opposizione al valore teorico calcolato considerando la concentrazione relativa del polimero nel materiale ritardato.

In conclusione, l'aggiunta dell'idrossido di magnesio ritarda l'inizio del rilascio di calore, diminuisce la sua velocità di produzione, diminuisce, in assoluto, il valore totale di calore prodotto ed aumenta il tempo totale di combustione.



**Figura 3.73** - Confronto tra la curva THR media del PEAL (verde scuro) e del PEAL60MH (Provino 1 in arancio; Provino 2 in viola; Provino 3 in rosso).

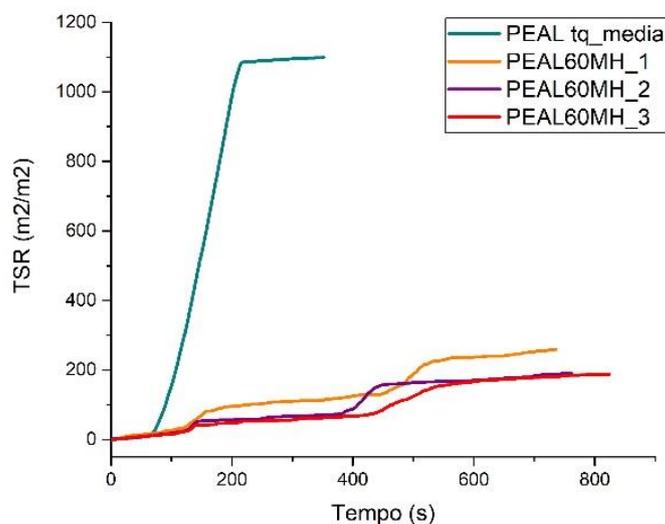
Infine, in Figura 3.74 è riportato il confronto tra le curve TSR dei due materiali. La presenza dell'idrossido di magnesio modifica notevolmente l'opacità dei fumi. Per il PEAL, infatti, si osservava un costante aumento dell'opacità che raggiunge il valore cumulativo di circa 1100 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> in poco più di 100 s. Al contrario, nel PEAL60MH l'aumento dell'opacità dei fumi avviene in due step ben distinti, ad oltre 200 s l'uno dall'altro, aventi pendenza confrontabile con quella del materiale di partenza, ma limitati a poche decine di secondi ciascuno. Al di fuori di questi, invece, la velocità di opacizzazione dei fumi è estremamente bassa (la curva, infatti, è quasi orizzontale).

Relativamente al valore cumulativo, inoltre è nell'ordine dei 200 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>, ossia inferiore ad un quinto del valore del PEAL. In corrispondenza dei 200 s (tempo in cui si può considerare raggiunto il valore finale del materiale non additivato), in più, l'opacità dei fumi del PEAL60MH è pari a circa 100 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>, cioè inferiore ad un decimo dell'opacità dei fumi del PEAL nello stesso istante.

L'andamento della curva TSR per il PEAL60MH è spiegabile considerando la presenza dell'additivo. Il ritardo iniziale nell'aumento dell'opacizzazione è dovuto alla diluizione dei fumi ad opera delle molecole d'acqua (che sono invece trasparenti al laser). Si ha poi un aumento del parametro in esame quando si raggiunge una sufficiente concentrazione di gas combustibili nei fumi, cioè per un tempo prossimo a quello di innesco. Quando lo strato di ossido superficiale è consistente, tuttavia, esso rallenta la fuoriuscita di gas dal materiale, conseguentemente l'opacità dei fumi risulta pressoché costante. Il successivo aumento della curva TSR è poi dovuto alla cricatura dello strato protettivo, a seguito del quale si registra una seconda fuoriuscita di molecole gassose dovute alla degradazione del polimero, che sono nuovamente più opache. Al termine di questa fuoriuscita, infine si raggiunge il valore di opacità di picco.

È interessante notare che il secondo aumento di opacità dei fumi rilevato per il PEAL60MH varia nel tempo nei tre provini. Questo fenomeno è legato alle diverse modalità (e quindi tempi)

con cui lo strato protettivo di ossido si rompe, questo è un fenomeno fisico e dipende strettamente dal provino piuttosto che dal materiale.

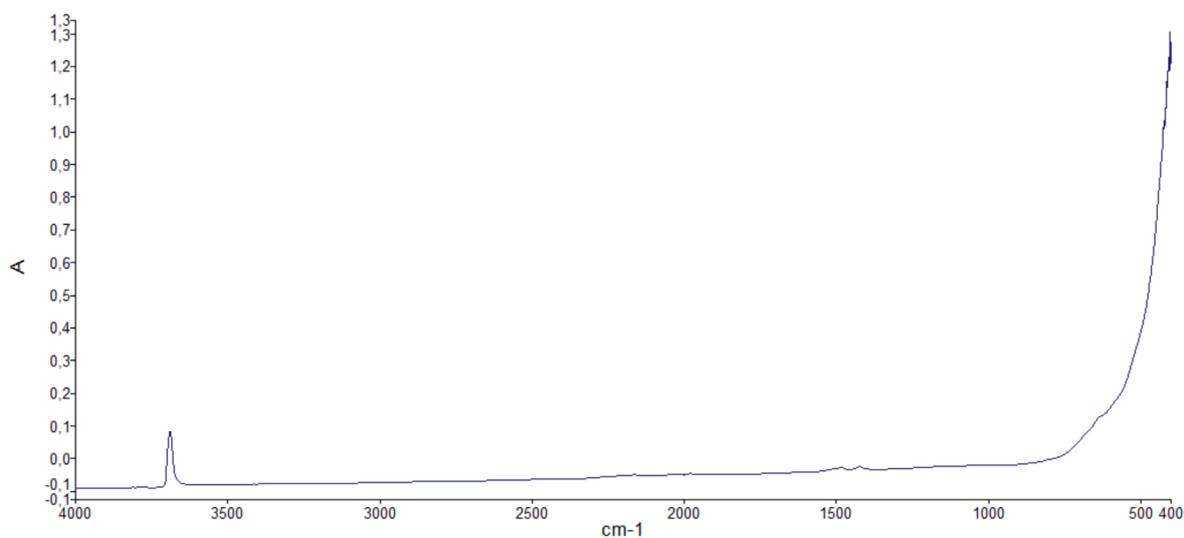


**Figura 3.74** - Confronto tra la curva TSR media del PEAL (verde scuro) e del PEAL60MH (Provino 1 in arancio; Provino 2 in viola; Provino 3 in rosso).

Al fine del confronto tra il comportamento a combustione del PEAL additivato con miscela intumescente e con idrossido inorganico (Paragrafo 4.4.3), è selezionato il PEAL60MH\_1 quale rappresentativo del materiale.

#### 3.3.2.4. Spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (IR-ATR)

In Figura 3.75 è riportato lo spettro intero dell'idrossido di magnesio nell'intervallo 4000-400 cm<sup>-1</sup>.

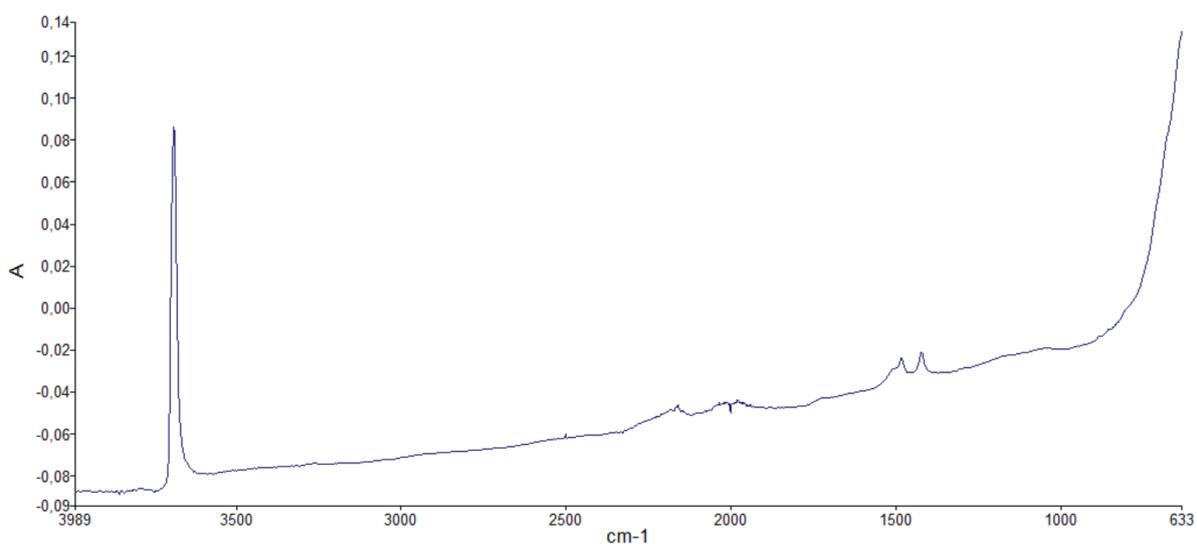


**Figura 3.75** - Spettro tra 4000 3 400 cm<sup>-1</sup> dell'idrossido di magnesio.

Tuttavia, a causa dell'intensità molto elevata nella parte estrema (in prossimità dei 400  $\text{cm}^{-1}$ ) rispetto agli altri picchi presenti, si riporta in Figura 3.76 lo stesso spettro, escludendo la porzione alle lunghezze d'onda inferiori, per poter apprezzare maggiormente i segnali ad intensità minore.

Dall'analisi dello spettro IR dell'MH (Figura 3.76) emergono i segnali distintivi di questa sostanza. In particolare, a 3690  $\text{cm}^{-1}$  lo stretching dell'OH su  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [18, 20]; a 1506  $\text{cm}^{-1}$  e 1481  $\text{cm}^{-1}$  lo stretching dell'OH sull'acqua adsorbita [18]; ed a 1421  $\text{cm}^{-1}$  il segnale attribuibile alla vibrazione dell'-OH nell'acqua adsorbita [1].

Relativamente alla porzione finale dello spettro, al di sotto dei 760  $\text{cm}^{-1}$  circa, potrebbe essere interpretato come lo stretching del legame Mg-O, solitamente rilevato a 440-436  $\text{cm}^{-1}$  [18, 20]. La forma ampia del segnale potrebbe derivare dal limite posto dalla scansione a 400  $\text{cm}^{-1}$ ; se il picco fosse centrato a lunghezze d'onda inferiori, infatti, risulterebbe "tagliato".



**Figura 3.76** – Porzione dello spettro IR dell'idrossido di magnesio da 3989 a 633  $\text{cm}^{-1}$ .

In Tabella 3.6 sono riassunti i picchi caratteristici dell'idrossido di magnesio con relativa interpretazione.

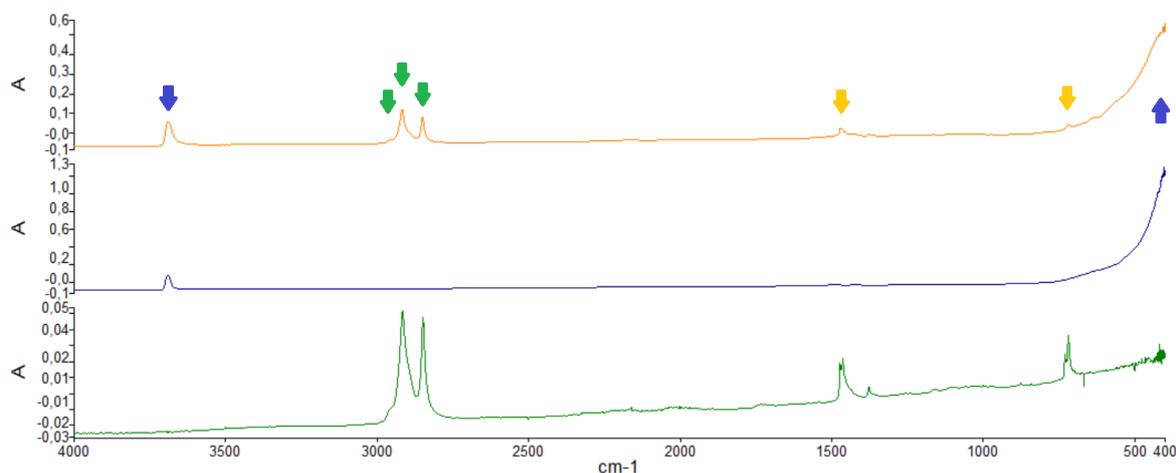
**Tabella 3.6** – Numero del picco; lunghezza d'onda; interpretazione; dello spettro IR-ATR dell'idrossido di magnesio.

MH		
N° picco	Lunghezza d'onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo vibrazionale e gruppo funzionale
1	3690	Stretching dell'OH su $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [18, 20]
2	1506	Stretching dell'OH dell'acqua [18]
3	1481	Stretching dell'OH dell'acqua [18]
4	1421	Vibrazione dell'OH [1]
5	< 760 c.ca	Stretching Mg-O [18, 20]

In Figura 3.77, quindi, è stato possibile confrontare lo spettro IR-ATR del PEAL60MH (arancio) con quelli di riferimento (MH in blu; PEAL in verde). Le frecce blu indicano i due segnali direttamente attribuibili all'idrossido di magnesio (3688  $\text{cm}^{-1}$ ; < 760 c.ca), quelle verdi,

invece, i picchi dovuti alla presenza del PEAL ( $2953\text{ cm}^{-1}$ ;  $2917\text{ cm}^{-1}$ ;  $2849\text{ cm}^{-1}$ ), ed infine, quelle arancio indicano delle porzioni di spettro per cui è necessario aumentare l'ingrandimento al fine dell'attribuzione.

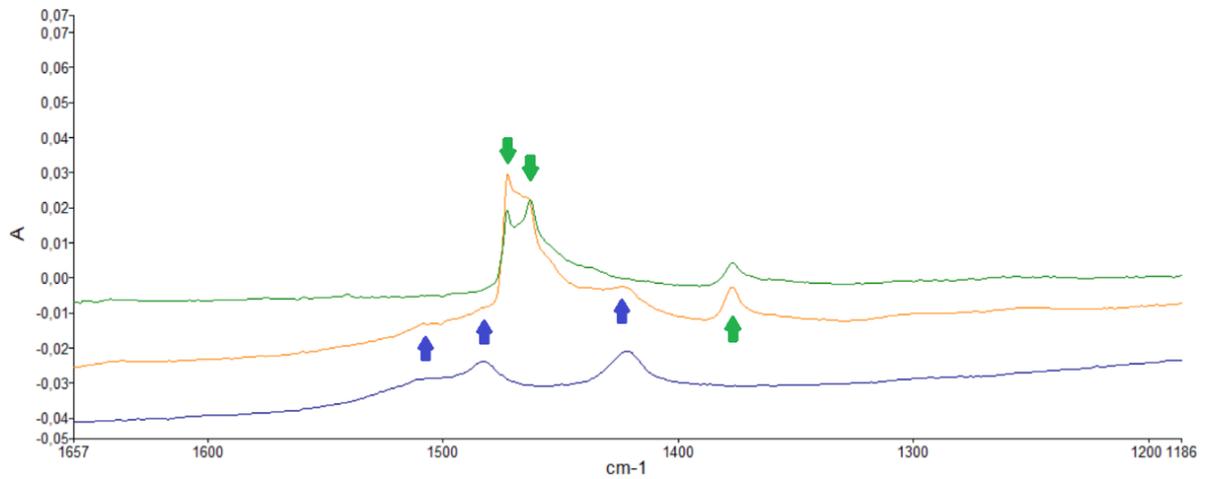
Per la spiegazione dei segnali si rimanda ai paragrafi relativi ai due materiali di riferimento (Paragrafo 4.3.2.4 per l'MH; Paragrafo 4.1.1 per il PEAL). In Tabella 3.7 è riassunto l'elenco dei picchi rilevati, con relativa attribuzione e lunghezza d'onda del materiale di riferimento.



**Figura 3.77** – Confronto tra gli spettri IR di PEAL60MH (arancio), MH (blu scuro) e PEAL (verde scuro). Le frecce in blu indica il segnale attribuibile all'MH, quelle in verde i segnali attribuibili al PEAL ed in arancio le porzioni di spettro per cui è necessario utilizzare un ingrandimento maggiore al fine dell'attribuzione.

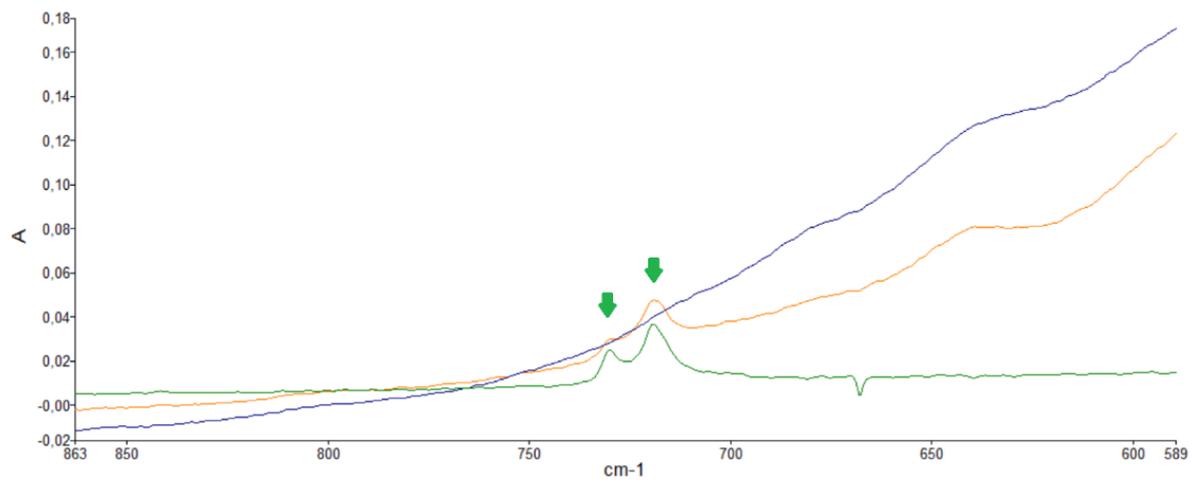
La porzione di spettro indicata con la freccia arancio alle lunghezze d'onda maggiori (tra  $1657$  e  $1186\text{ cm}^{-1}$ ) è stata ingrandita in Figura 3.78 (PEAL60MH in arancio; PEAL in verde; MH in blu). Con le frecce verdi sono stati identificati i picchi attribuibili al PEAL ( $1472$ ,  $1464$ ,  $1377\text{ cm}^{-1}$ ). Relativamente alla forma dei due picchi a  $1472\text{ cm}^{-1}$  e  $1464\text{ cm}^{-1}$ , si può apprezzare (Figura 3.78) che questa è molto diversa da quella del materiale di riferimento. Infatti il secondo picco è quasi approssimabile ad una spalla del primo. Tale evidenza potrebbe essere dovuta alla alta concentrazione di idrossido di magnesio, che disturba stericamente e per interazioni i modi di vibrazione degli atomi cui il picco si riferisce (Paragrafo 4.1.1).

Le tre frecce blu (Figura 3.78), invece, evidenziano il contributo dell'idrossido di magnesio a  $1507\text{ cm}^{-1}$ ,  $1482\text{ cm}^{-1}$  e  $1423\text{ cm}^{-1}$ . Anche in questo caso, si può apprezzare una variazione nella forma dei picchi, attribuibile al disturbo che la presenza del PEAL introduce alle vibrazioni dei legami dell'MH.



**Figura 3.78** – Particolare di confronto tra le curve di PEAL60MH (arancio), PEAL (verde) e MH (blu) tra 1657 e 1186  $\text{cm}^{-1}$ . Le frecce blu indicano i segnali attribuibili all'MH mentre quelle verdi, i segnali attribuibili al PEAL.

Infine, in Figura 3.79 è stato esaminato il confronto tra i tre spettri (PEAL60MH in arancio; PEAL in verde; MH in blu) nell'intervallo di lunghezza d'onda compreso tra 863 e 589  $\text{cm}^{-1}$ . Come evidenziato dalle frecce verdi, i due picchi a 730 e 719  $\text{cm}^{-1}$  sono attribuibili al PEAL.



**Figura 3.79** – Particolare del confronto tra gli spettri del PEAL60MH (arancio), PEAL (verde scuro) e MH (blu) al di sotto degli 863  $\text{cm}^{-1}$ . Le frecce in verde indicano i segnali attribuibili alla presenza del PEAL.

**Tabella 3.7** – Numero del picco; lunghezza d'onda; attribuzione; dello spettro IR-ATR del PEAL60MH.

<b>PEAL60MH</b>		
<b>N° picco</b>	<b>Lunghezza d'onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Attribuzione</b>
1	3688	MH
2	2953	PEAL
3	2917	PEAL
4	2849	PEAL
5	1507	MH
6	1482	MH
7	1472	PEAL
8	1464	PEAL
9	1423	MH
10	1377	PEAL
11	730	PEAL
12	719	PEAL
13	< 760 c.ca	MH

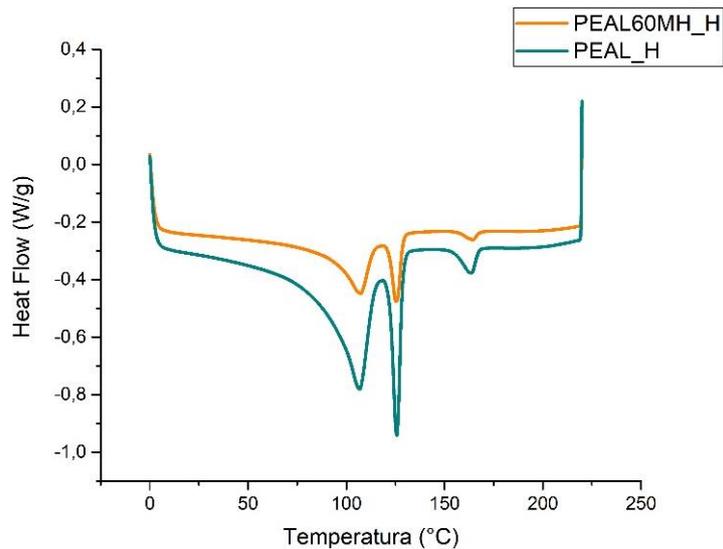
#### 3.3.2.5. *Calorimetria a scansione differenziale (DSC)*

Il PEAL60MH è stato confrontato al PEAL anche per quanto riguarda il calore di fusione delle fasi cristalline. In Figura 3.80 si può apprezzare il comportamento al riscaldamento del materiale additivato, che presenta tre picchi di fusione, simili nella forma a quelli del PEAL. Le temperature di fusione, inoltre, corrispondono nei due materiali ( $T_1=107\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_2=126\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_3=164\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Di conseguenza si può concludere che anche nel caso del materiale ritardato alla fiamma le fasi cristalline presenti, che vanno incontro a fusione nell'intervallo esaminato sono, rispettivamente, l'LDPE, l'HDPE e il PP.

Relativamente ai calori di fusione, quelli rilevati per il PEAL60MH sono 20 J/g per il primo picco, 6 J/g per il secondo e 1 J/g per il terzo. I primi due valori sono in accordo con quanto teoricamente previsto in base alla concentrazione di polimero nel materiale finale; essi, infatti, corrispondono al 40 % circa dei rispettivi calori di fusione del PEAL. Il terzo dato presentato, invece è solamente il 25 % di quello di riferimento.

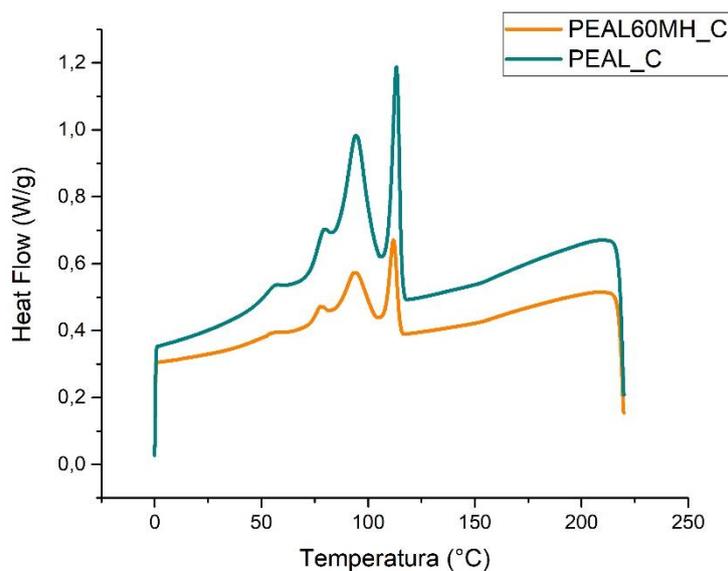
Si potrebbe quindi ipotizzare che per l'HDPE e l'LDPE non vi siano effetti sulla cristallinità per la presenza dell'idrossido di magnesio, in quanto il valore osservato è confrontabile con la variazione di concentrazione del materiale. Al contrario, per il PP, l'MH sembrerebbe interagire con le catene che sarebbero ostacolate ad ordinarsi; il calore finale (e quindi la cristallinità) è infatti inferiore a quello teorico.



**Figura 3.80** - Confronto tra le curve DSC al secondo riscaldamento del PEAL60MH (arancio) e del PEAL (verde scuro).

Anche per quanto riguarda il confronto del comportamento del PEAL60MH al raffreddamento (Figura 3.81) si osserva un andamento confrontabile a quello rilevato per il materiale di partenza. In entrambi i casi, infatti, sono presenti quattro picchi di cristallizzazione di forma simile, le cui temperature caratteristiche non sono coincidenti, ma comunque molto simili tra loro:  $T_1=112\text{ °C}$  per PEAL60MH e  $T_1=113\text{ °C}$  per PEAL;  $T_2=93\text{ °C}$  per PEAL60MH e  $T_2=94\text{ °C}$  per PEAL;  $T_3=78\text{ °C}$  per PEAL60MH e  $T_3=79\text{ °C}$  per PEAL;  $T_4=60\text{ °C}$  per PEAL60MH e  $T_4=58\text{ °C}$  per PEAL.

Di conseguenza, gli step di cristallizzazione del materiale caricato possono essere interpretati similmente a quanto descritto nel Paragrafo 4.1.3 per il PEAL, perché neanche al raffreddamento la presenza dell'idrossido di magnesio sembrerebbe ostacolare o favorire la formazione dei domini cristallini.



**Figura 3.81** - Confronto tra le curve DSC al raffreddamento del PEAL60MH (arancio) e del PEAL (verde scuro).

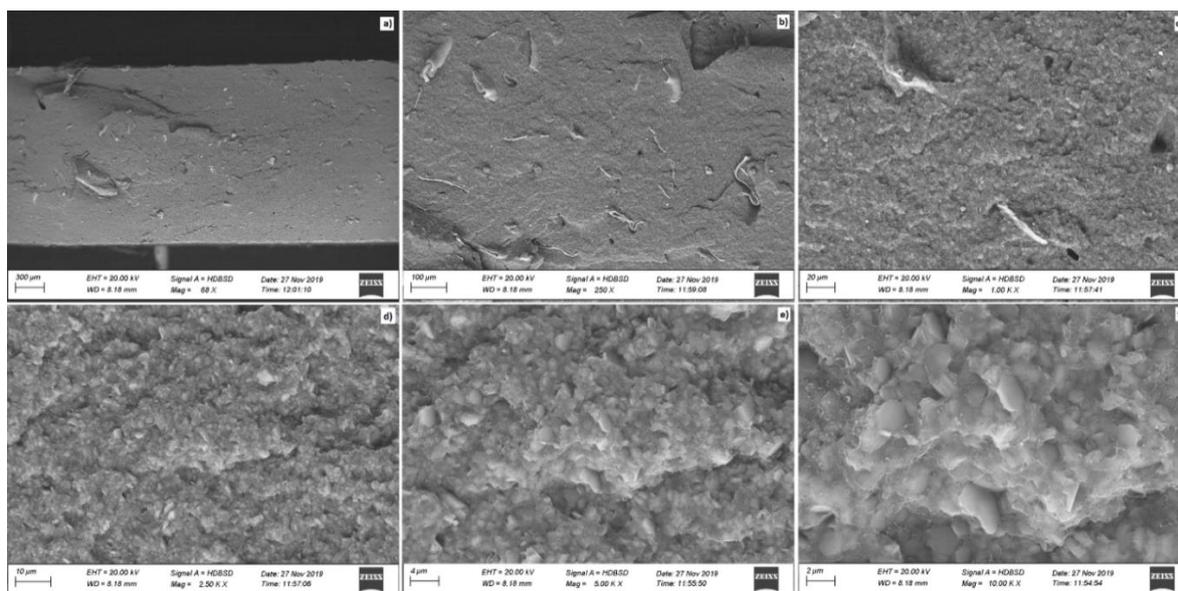
### 3.3.2.6. Analisi morfologiche (SEM; EDX)

Lo spessore di un provino di PEAL60MH ottenuto per stampaggio a compressione è stato esaminato al microscopio elettronico. Quanto osservato è riportato in Figura 3.82.

Già dalla panoramica ottenuta a 68 ingrandimenti (Figura 3.82 a)) si può apprezzare la dispersione pressoché omogenea delle particelle di alluminio nella matrice. In particolare, (Figura 3.82 b)) sembrerebbe essersi instaurata una buona intimità tra la matrice e i foglietti metallici, i quali hanno assunto, in buona percentuale, una disposizione appiattita e allungata, se li si confronta con quanto rilevato per il PEAL tal quale (Figura 3.9).

Ad ingrandimenti maggiori (Figura 3.82 c)), è possibile iniziare ad apprezzare la morfologia della matrice, la quale sembrerebbe avere un aspetto granuloso (Figura 3.82 d)) dovuto alla presenza di strutture lamellari esagonali associabili all'idrossido di magnesio disperso nel polimero (Figura 3.82 e)).

Importanti considerazioni possono essere fatte dall'analisi della Figura 3.82 f). A questo ingrandimento (10000 x) si può apprezzare che le lamelle esagonali hanno diametro maggiore nell'ordine del micrometro, inoltre, sono finemente disperse nel polimero e non si organizzano in grumi. Ciò assicura un intimo contatto tra l'idrossido di magnesio e la matrice polimerica, la cui conseguenza è la massima interazione possibile tra i due in termini di performance al fuoco e meccaniche.



**Figura 3.82** - Immagini SEM-BSD del PEAL60MH a diversi ingrandimenti: a) 68 x; b) 250 x; c) 1000 x; d) 2500 x; e) 5000 x; f) 10000 x.

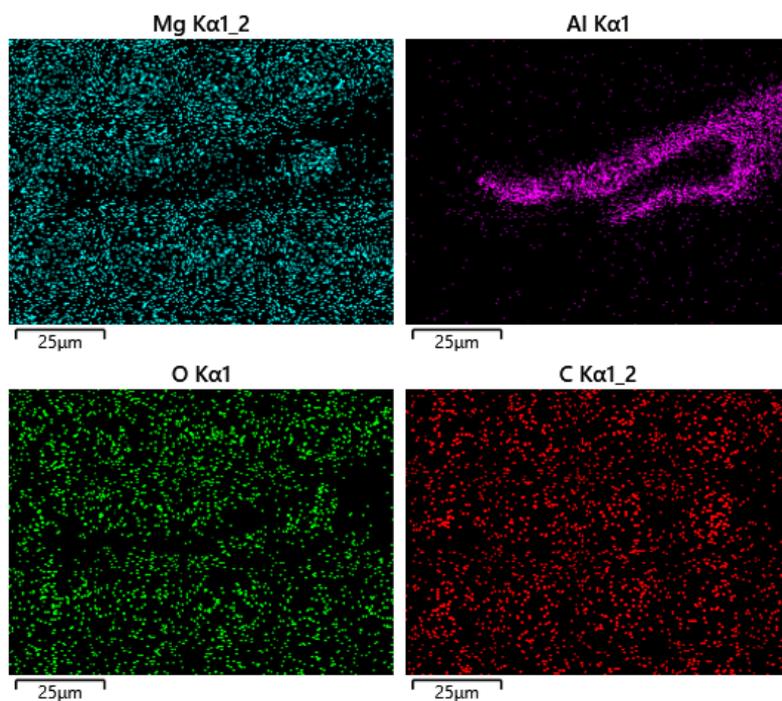
Al fine di avere conferma rispetto alla natura delle lamelle, è stata eseguita un'analisi EDX sulla porzione di provino riportata in Figura 3.83.



**Figura 3.83** – Immagine SEM-BSD raffigurante la porzione di provino su cui è stata eseguita la mappatura EDX.

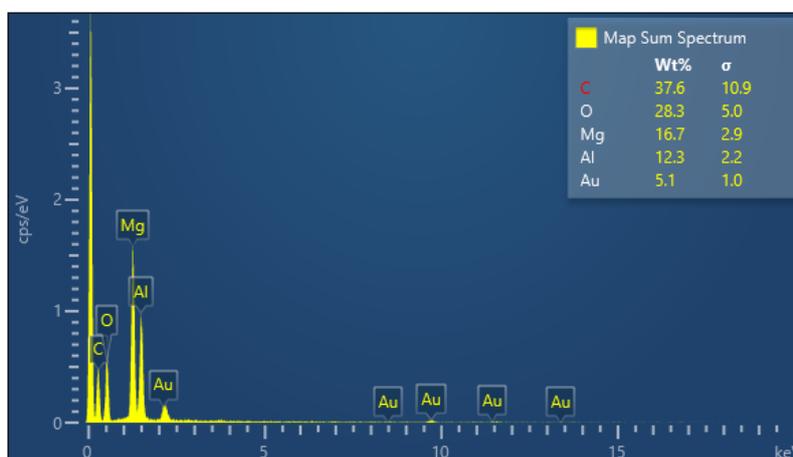
Quanto emerge (Figura 3.84) è che la distribuzione del magnesio e dell'ossigeno, costituenti dell'MH, è il negativo di quella dell'alluminio. Inoltre, essi sono distribuiti uniformemente in tutta la sezione esaminata, così come il carbonio, associabile invece al polimero.

Si può quindi confermare quanto introdotto in precedenza riguardo alle lamelle esagonali: esse sono costituite da idrossido di magnesio e sono ben disperse nella matrice polimerica.



**Figura 3.84** – Mappe di distribuzione degli elementi magnesio (in alto a sinistra), alluminio (in alto a destra) ossigeno (in basso a sinistra) e carbonio (in basso a destra).

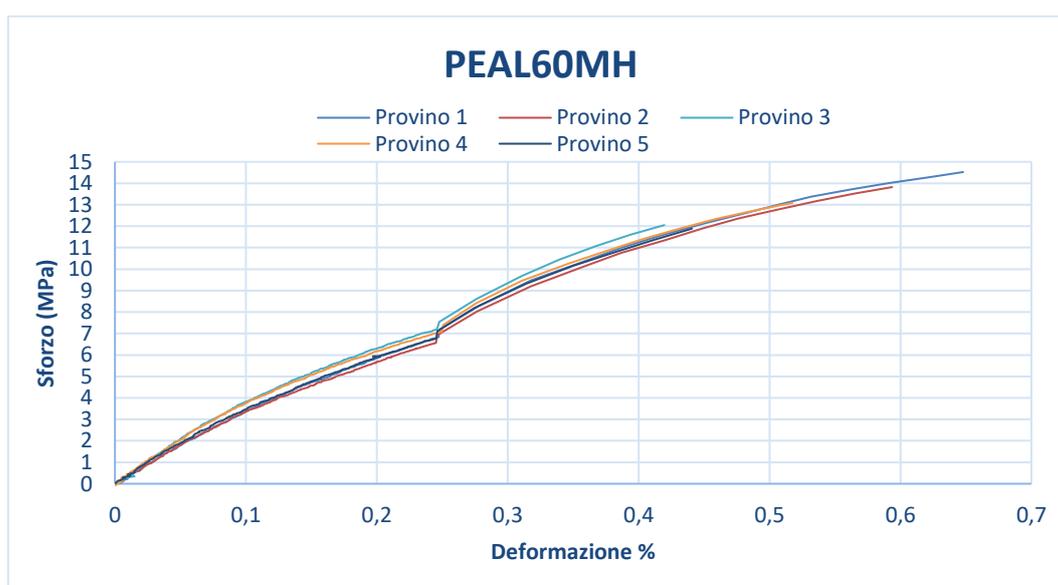
Si riporta infine il grafico riassuntivo degli elementi rilevati nella porzione di materiale esaminata con tecnica EDX, e la loro concentrazione relativa in massa (Figura 3.85). Anche in questo caso si può apprezzare la presenza di carbonio, ossigeno, alluminio e magnesio. Per quanto riguarda la presenza dell'oro, questo potrebbe derivare dallo strato conduttivo depositato sul campione per eseguire l'analisi.



**Figura 3.85** – Grafico riassuntivo degli elementi rilevati nella porzione di provino esaminata all'EDX, riportata in Figura 3.83, e specchio riassuntivo con le percentuali relative in massa tra gli elementi.

### 3.3.2.7. Proprietà meccaniche

Infine, è stata eseguita l'analisi delle caratteristiche meccaniche del PEAL60MH, le cui curve di trazione sono riportate in Figura 3.86. I valori del modulo elastico medio, dello sforzo a rottura e dell'allungamento a rottura del materiale ritardato alla fiamma sono rispettivamente 2611 MPa, 13 MPa, 0,50 %.



**Figura 3.86** - Curve sforzo-deformazione di cinque provini di PEAL60MH, ottenute da prova a trazione.

In Figura 3.87 è riportato il confronto tra le curve sforzo-deformazione rappresentative del PEAL e del PEAL60MH. Per quest'ultimo è stato selezionato, quale comportamento di riferimento, quello relativo al Provino 4. Quanto emerge è un aumento della rigidità del materiale che, inoltre, si rompe in corrispondenza di uno sforzo maggiore ma ad un allungamento percentuale inferiore.

I valori caratteristici sono riportati in Tabella 3.7.

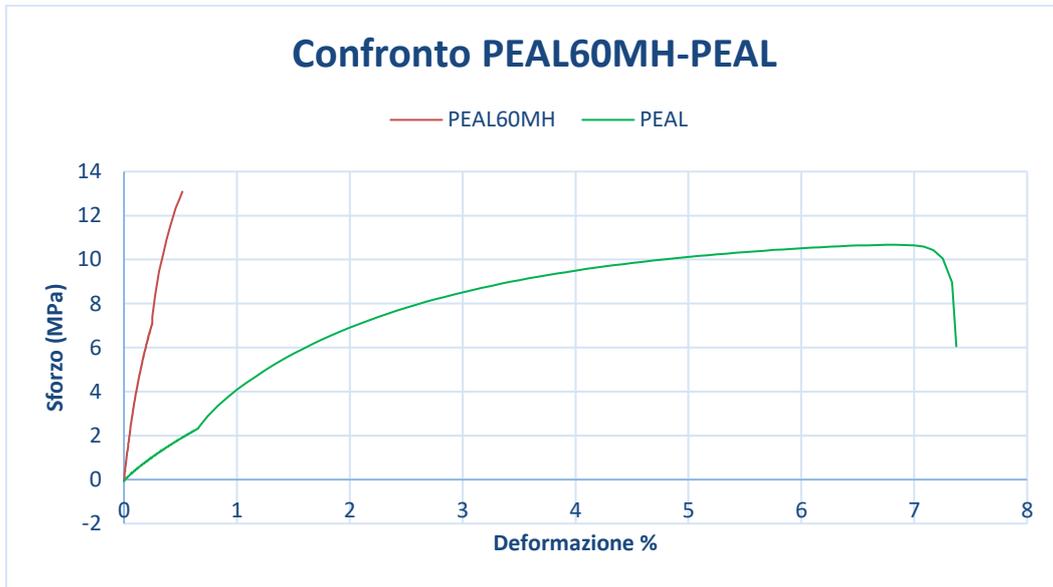


Figura 3.87 – Confronto tra le curve sforzo-deformazione rappresentative del PEAL60MH (arancio) e del PEAL (verde).

Tabella 3.7 - Confronto tra i valori caratteristici di PEAL e PEAL60MH in termini di modulo, sforzo a rottura e allungamento percentuale a rottura.

<b>Materiale</b>	<b>Modulo elastico (MPa)</b>	<b>Sforzo a rottura (MPa)</b>	<b>Allungamento a rottura (%)</b>
PEAL	372	11	7
PEALIFR4031	2611	13	0,50

### 3.4. Confronto intumescente – idrossido inorganico

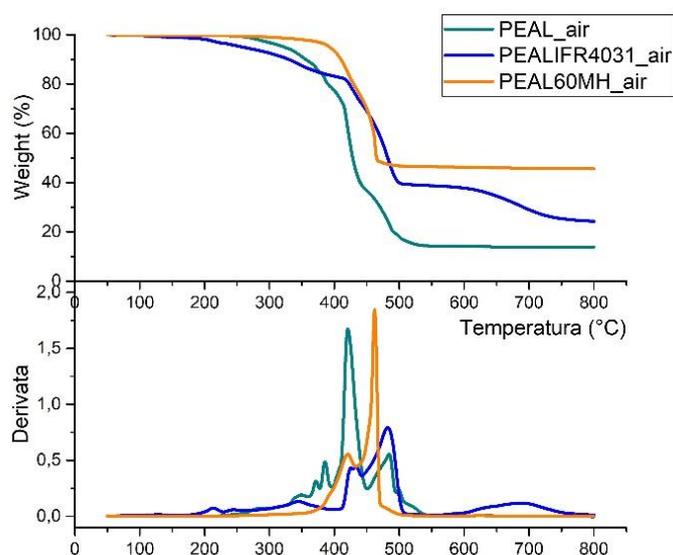
Dopo aver analizzato le caratteristiche delle due famiglie di PEAL additivato con ritardanti alla fiamma (intumescenti – Paragrafo 4.2; idrossidi inorganici – Paragrafo 4.3), il materiale risultato essere più performante per ciascuna di esse (rispettivamente PEALIFR4031 e PEAL60MH) è stato posto a confronto con l'alternativo. In particolare, sono stati presi in considerazione i seguenti parametri: stabilità termica; resistenza all'infiammabilità in configurazione verticale; comportamento alla combustione; proprietà meccaniche; morfologia. I risultati relativi al PEAL tal quale sono riportati come riferimento.

#### 3.4.1. Termogravimetria a scansione (TGA)

In Figura 3.88 è riportato il confronto delle curve termogravimetriche (in alto) in aria del PEAL (verde scuro), PEALIFR4031 (blu), PEAL60MH (arancio) e relative derivate (in basso). Esaminando i valori della temperatura di inizio degradazione (rispettivamente 283 °C, 211 °C, 351 °C) emerge che la condizione del materiale intumescente (si veda Paragrafo 4.2.2.1) risulta essere quella più svantaggiosa sia in termini di  $T_{2\%}$  sia in termini di diminuzione di massa fino a circa 400 – 450 °C.

Tale materiale, tuttavia, mostra un comportamento confrontabile a quello del PEAL60MH all'analisi degli step principali di diminuzione di massa. Al confronto tra le derivate delle due curve (Figura 3.88 in basso), infatti, per entrambi i materiali sono distinguibili due step principali di diminuzione di massa tra i 400 ed i 500 °C. Le temperature caratteristiche dell'intumescente, in particolare, sono maggiori di quelle del PEAL60MH (427 °C, 481 °C nel primo caso e 420 °C, 462 °C nel secondo) e la diminuzione di massa è inferiore (circa 43 % per il PEALIFR4031 a fronte del 51 %).

Infine, per quanto riguarda il residuo finale, il PEAL60MH sembrerebbe garantire la situazione più conservativa, registrando un valore prossimo al 46 %, a fronte del 26 % per l'intumescente. È, tuttavia, importante sottolineare che l'idrossido inorganico presente nel materiale iniziale è maggiore di un terzo in massa rispetto all'additivo intumescente, conseguentemente era presumibile che si potesse ottenere un residuo finale maggiore.



**Figura 3.88** – Confronto tra le curve TGA in aria del PEAL (verde scuro), del PEALIFR4031 (blu) e del PEALIFR60MH (arancio); in alto, grafico con la variazione di massa percentuale all'aumento della temperatura; in basso, derivata delle curve sovrastanti.

### 3.4.2. UL-94

In termini di resistenza all'infiammabilità con test UL-94 in configurazione verticale il PEAL è stato classificato HB. Il PEALIFR4031 (Paragrafo 4.2.3.2) è risultato essere V2 e il PEAL60MH (Paragrafo 4.3.2.2) è classificato V0. In termini di tempo di combustione ed assenza di gocciolamento di materiale infuocato, il polimero additivato con idrossido di magnesio mostra un comportamento nettamente superiore.

### 3.4.3. Cono calorimetro

Il comportamento a combustione è stato esaminato con analisi al cono calorimetro, al confronto dei quattro parametri già discussi nei paragrafi precedenti (PEALIFR4031 – Paragrafo 4.2.3.3; PEAL60MH – Paragrafo 4.3.2.3).

Il residuo finale è risultato pari al 33 % per il PEALIFR4031 e al 48 % per il PEAL60MH, a fronte del 14 % del PEAL di riferimento.

Nel caso della velocità con cui è rilasciato il calore, in Figura 3.89 si può apprezzare che il PEAL60MH risulterebbe essere la scelta maggiormente conservativa. In primo luogo, il tempo di innesco in presenza dell'idrossido di magnesio è circa tre volte superiore rispetto all'intumescente (155 s e 50 s rispettivamente). Anche la differenza relativa al tempo cui si registra il picco massimo è apprezzabilmente superiore per il PEAL60MH (530 s invece di 93 s).

Relativamente all'intensità del picco, infine, il materiale a comportamento intumescente (343 kW/m<sup>2</sup>) sembrerebbe anche in questo caso meno performante dell'alternativa (234 kW/m<sup>2</sup>).

In conclusione, si evidenzia anche il diverso andamento del valore di HRR tra i due materiali: sebbene il PEALIFR4031 presenti un tempo di innesco e di picco anticipati, nonché un'intensità maggiore di picco, il valore di HRR tende a diminuire progressivamente (da 350 a 150 kW/m<sup>2</sup> circa) dopo il picco (fatta eccezione per l'aumento improvviso in prossimità dei 350 s dall'inizio del test, commentato nel Paragrafo 4.2.3.3); al contrario, il parametro monitorato per il PEAL60MH mostra di mantenere un andamento maggiormente costante durante tutta la combustione (compreso in un intervallo di circa 100 kW/m<sup>2</sup>).

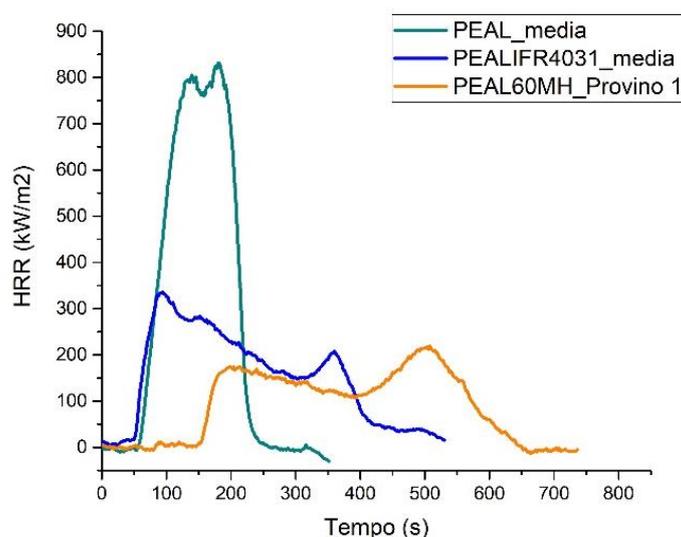
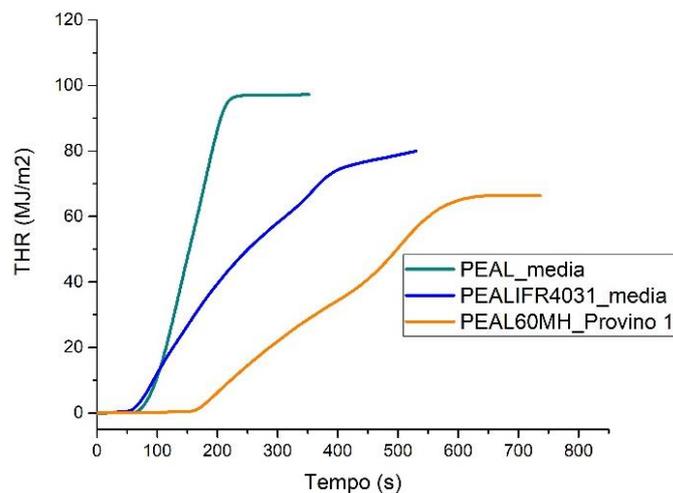


Figura 3.89 – Confronto tra le curve HRR del PEAL (verde scuro), PEALIFR401 (blu) e PEAL60MH (arancio).

Per quanto riguarda il calore totale rilasciato, apprezzabili differenze si riscontrano tra i due materiali (Figura 3.90). Anche in questo caso il tempo in cui si inizia a registrare un valore non nullo del parametro è superiore per il PEAL60MH; tale valore, infatti, coincide con il tempo di innesco in quanto l'emissione del calore avviene soltanto in presenza di fiamma. Risulta, invece, confrontabile la velocità di rilascio del calore per le due alternative ritardate alla fiamma, apprezzabile dalla pendenza delle curve.

Infine, il PEAL60MH mostra notevoli vantaggi anche per quanto riguarda il calore complessivo sviluppato durante la combustione. La riduzione rispetto al PEAL, infatti, è di circa  $20 \text{ MJ/m}^2$  nel caso del PEALIFR4031, mentre è di oltre  $30 \text{ MJ/m}^2$  quanto il materiale di partenza è additivato con idrossido inorganico.

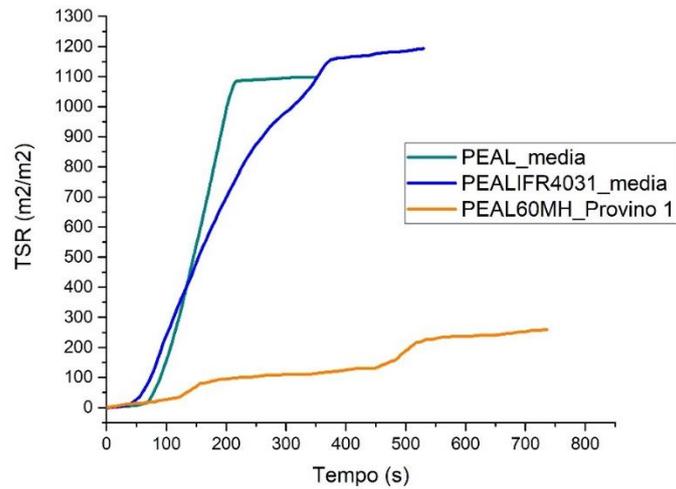


**Figura 3.90** – Confronto tra le curve THR di PEAL (verde scuro), PEALIFR4031 (blu) e PEAL60MH (arancio).

Infine, relativamente all'opacità dei fumi sviluppati dai due materiali in esame, in Figura 3.91 si può apprezzare che quanto si osserva per il PEAL60MH (arancio) è notevolmente preferibile. In particolare, l'opacità dei fumi del PEALIFR4031 (come discusso nel Paragrafo 4.2.3.3) è pressoché confrontabile con quella del PEAL tal quale in termini di opacità finale raggiunta (rispettivamente circa  $1200 \text{ m}^2/\text{m}^2$  e  $1100 \text{ m}^2/\text{m}^2$ ); inoltre questa è diversa da zero già ad un tempo inferiore rispetto al materiale di riferimento.

Al contrario, il PEAL caricato con idrossido di magnesio sviluppa un'opacità complessivamente pari a circa  $250 \text{ m}^2/\text{m}^2$ , che corrisponde quasi un quinto di quella dell'intumescente. Questa, in più, registra valori superiori a zero per tempi prossimi a 150 s dall'inizio dell'analisi (grazie alla presenza dell'MH, come descritto nel Paragrafo 4.3.2.3) e raggiunge il valore finale di opacità in un tempo di circa 200 s maggiore (approssimativamente 500 s e 300 s), presentando anche un periodo superiore a 250 s in cui l'opacità è costante (mentre nel caso del PEALIFR4031 si registra un progressivo aumento del suo valore).

In termini di inizio dell'emissione di fumi opachi, velocità di emissione ed opacità finale, quindi, il PEAL60MH sembrerebbe preferibile al PEALIFR4031.



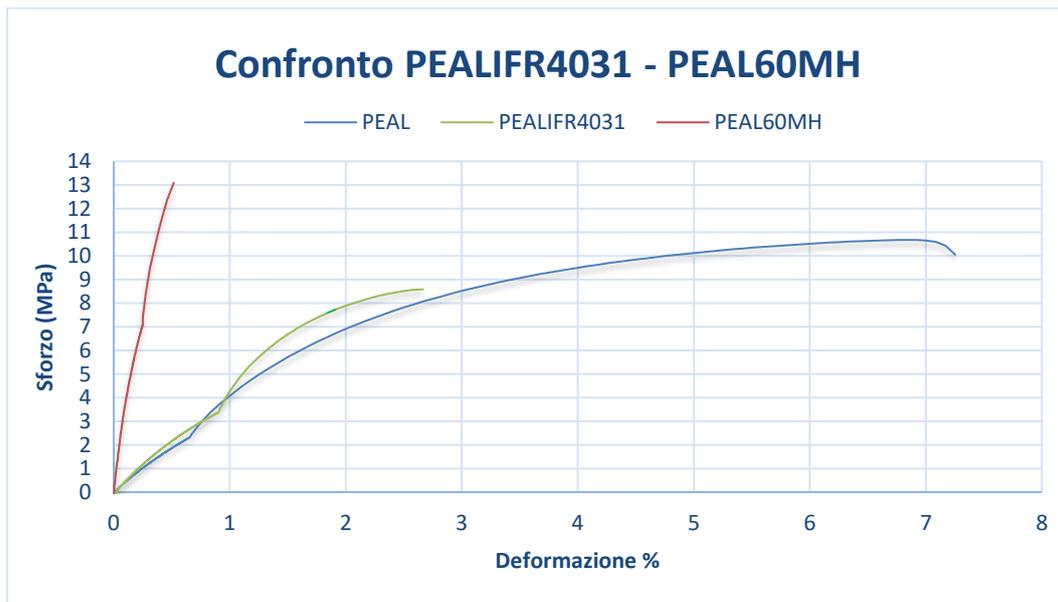
**Figura 3.91** – Confronto tra le curve TSR del PEAL (verde scuro), PEALIFR4031 (blu) e PEAL60MH (arancio).

#### 3.4.4. Proprietà meccaniche

Oltre ad aver comparato i materiali relativamente al comportamento al fuoco, essi sono anche stati confrontati in termini di comportamento meccanico alla prova a trazione, come riportato in Figura 3.92. Quanto emerge è che entrambi i caricati sono più rigidi del materiale di partenza (372 MPa) e tra di essi il modulo del PEAL60MH (2611 MPa) è quasi sette volte superiore a quello del PEALIFR4031 (388 MPa).

Il materiale caricato con idrossido di magnesio, inoltre, risulta essere anche quello più resistente, sopportando un carico massimo a rottura pari a 13 MPa, a fronte di 9 MPa per il PEALIFR4031. Quest'ultimo, in particolare, presenterebbe una resistenza inferiore anche al materiale di partenza (11 MPa). Il PEALIFR4031 risulterebbe invece migliore in termini di allungamento a rottura (3 % a fronte di 0,5 % del PEAL60MH e 7 % del PEAL tal quale).

In Tabella 3.8 sono riassunti i risultati sopra descritti.



**Figura 3.92** – Confronto tra le curve sforzo – deformazione del PEAL (verde scuro), PEALIFR4031 (blu) e PEAL60MH (arancio).

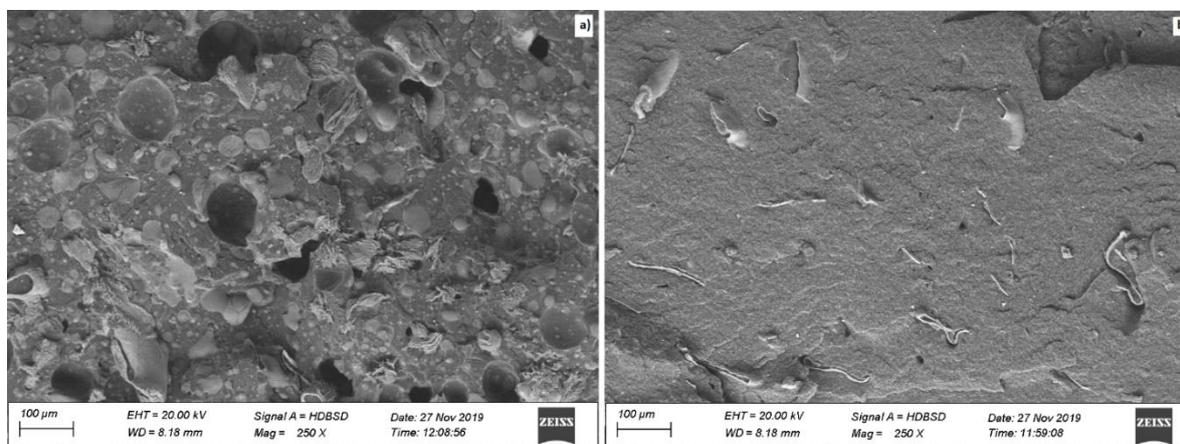
**Tabella 3.8** - Confronto tra i valori caratteristici di PEAL, PEAL60MH e PEALIFR4031 in termini di modulo, sforzo a rottura e allungamento percentuale a rottura.

<b>Materiale</b>	<b>Modulo elastico (MPa)</b>	<b>Sforzo a rottura (MPa)</b>	<b>Allungamento a rottura (%)</b>
PEAL	372	11	7
PEALIFR4031	388	9	3
PEAL60MH	2611	13	0,5

### 3.4.5. Morfologia (SEM)

Infine, al confronto tra le immagini SEM a 250x delle sezioni dei due materiali (Figura 3.93), possono essere fatte delle considerazioni relativamente alla diversa interazione della matrice con gli additivi. Come si può apprezzare in Figura a), infatti, la miscela di polveri intumescenti sembrerebbe non particolarmente affine al PEAL, formando delle isole di additivo (si veda Paragrafo 4.2.3.6). Al contrario, l'idrossido di magnesio (Figura 3.93 b)) interagisce con il materiale di partenza in modo intimo, raggiungendo una dispersione a livello di particelle primarie di additivo (si veda Paragrafo 4.3.2.6).

Tale diversa interazione con la matrice potrebbe spiegare, ad esempio, perché l'andamento della curva sforzo – deformazione riportata in Figura 3.92 è più simile a quella del PEAL nel caso del materiale intumescente (in cui la matrice risponde in modo pressoché indipendente dalla carica alla sollecitazione esterna) rispetto a quello additivato con idrossido di magnesio (in questo caso si è in presenza di un vero e proprio composito grazie alla presenza capillare dell'MH, pertanto la risposta allo sforzo esterno è fortemente influenzata da entrambi i materiali).



**Figura 3.93** – Confronto tra le immagini SEM-BSD a 250 x del PEALIFR4031 (a) e del PEAL60MH (b)).

## Bibliografia CAPITOLO 3

- [1] Socrates G., (2004), “*Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*”, John Wiley & Sons, Hoboken (USA)
- [2] Alhajji E.M., (2016), “*Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Low Density Polyethylene, High Density Polyethylene, Polypropylene and Polystyrene*”.
- [3] Lin-Vien D., Colthup N.B., Fateley W.G., Grasselli J.G., (1991), “*The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*”, Academic Press Inc., Cambridge (USA).
- [4] Lopes C.M.A. and Maria Isabel Felisberti M.I., (2006), “*Composite of Low-Density Polyethylene and Aluminum Obtained from the Recycling of Postconsumer Aseptic Packaging*”, Journal of Applied Polymer Science, 101, 3183–3191.
- [5] Gulmine J.V., Janissek P.R., Heise H.M., Akcelrud L., (2002), “*Polyethylene characterization by FTIR*”, Polymer Testing, 21, 557–563.
- [6] Jadhav N., Vetter C.A., Gelling V.J., (2013), “*The effect of polymer morphology on the performance of a corrosion inhibiting polypyrrole/aluminum flake composite pigment*”, Electrochimica Acta, 102, 28–43.
- [7] Hidalgo-Salazar M.A., Muñoz M.F., Mina J.H., (2015), “*Influence of Incorporation of Natural Fibers on the Physical, Mechanical, and Thermal Properties of Composites LDPE-Al Reinforced with Fique Fibers*”, International Journal of Polymer Science, 2015, ID articolo 386325.
- [8] Muñoz-Vélez M.F., Hidalgo-Salazar M.A., Mina-Hernández J.H., (2018), “*Effect of Content and Surface Modification of Fique Fibers on the Properties of a Low-Density Polyethylene (LDPE)-Al/Fique Composite*”, Polymers, 10, 1050.
- [9] Liu X., Wu Q., (2001), “*PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation*”, Polymer, 42, 10013-10019.
- [10] American Society for Testing and Materials International International, ASTM D 635.
- [11] Lu H., Hu Y., Li M., Song L., (2008) “*Effects of Charring Agents on the Thermal and Flammability Properties of Intumescent Flame-Retardant HDPEbased Clay Nanocomposites*”, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 47:2, 152-156.
- [12] Camino G., Costa L., Trossarelli L., (1984), “*Study of the Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers: Part I--Thermal Degradation of Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol Mixtures*”, Polymer Degradation and Stability, 6, 243-252.
- [13] American Society for Testing and Materials International International, ASTM D 3801.
- [14] Carosio F., Alongi J., Malucelli G., (2012), “*Layer by Layer ammonium polyphosphate-based coatings for flame retardancy of polyester–cotton blends*”, Carbohydrate Polymers, 88, 1460–1469.
- [15] Wu K., Wang Z., Liang H., (2008), “*Microencapsulation of Ammonium Polyphosphate: Preparation, Characterization, and Its Flame Retardance in Polypropylene*”, Polymer Composites, DOI 10.1002/pc.20459

- [16] Drevelle C., Lefebvre J., Duquesne S., Le Bras M., Poutch F., Vouters M., Magniez C., (2005), “*Thermal and fire behaviour of ammonium polyphosphate/acrylic coated cotton/PESFR fabric*”, *Polymer Degradation and Stability*, 88, 130-137.
- [17] Wang Z., Wu G., Hu Y., Ding Y., Hu K., Fan W., (2002), “*Thermal degradation of magnesium hydroxide and red phosphorus flame retarded polyethylene composites*”, *Polymer Degradation and Stability*, 77, 427–434.
- [18] Lv X., Hari-Bala, Li M., Ma X., Ma S., Gao Y., Tang L., Zhao J., Guo Y., Zhao X., Wang Z., (2007), “*In situ synthesis of nanolamellas of hydrophobic magnesium hydroxide*”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 296, 97–103.
- [19] Zhang J., Hereid J., Hagen M., Bakirtzis D., Delichatsios M.A., Fina A., Castrovinci A., Camino G., Samyn F., Bourbigot S., (2009), “*Effects of nanoclay and fire retardants on fire retardancy of a polymer blend of EVA and LDPE*”, *Fire Safety Journal*, 44, 504–513.
- [20] Jiang W., Hua X., Han Q., Yang X., Lu L., Wang X., (2009), “*Preparation of lamellar magnesium hydroxide nanoparticles via precipitation method*”, *Powder Technology*, 191, 227–230.

## 4. Conclusioni

Il lavoro di tesi è consistito nell'aumentare la resistenza alla fiamma del PEAL. Per fare ciò è stato necessario, in primo luogo, caratterizzare il materiale di partenza EcoAllene® AA00 BASE, anche al confronto con un LDPE vergine.

Quanto emerso è che il materiale da riciclo è costituito per il 14 % da alluminio in forma di flakes con dimensioni maggiori nell'ordine del centinaio di micrometri, dispersi uniformemente nella matrice. Quest'ultima è costituita principalmente da polietilene, sia LDPE sia HDPE, ma contiene anche un quantitativo limitato di polipropilene. Tutti e tre i polimeri sono presenti sia in forma amorfa sia in forma cristallina. Nel materiale sono inoltre presenti impurezze di varia natura (come ad esempio il carbonato di calcio) legate alla sua provenienza, il cui effetto più evidente è la colorazione grigio scuro assunta dal PEAL a fronte del colore bianco-trasparente dell'LDPE di riferimento.

Relativamente alla presenza dei flakes di alluminio, questi agiscono con effetto di barriera nei confronti del polimero quando il materiale è analizzato all'aumento di temperatura. In particolare, tale fenomeno è stato riscontrato con lo spostamento a temperature maggiori dello step principale di termossidazione (420 °C per PEAL, 385 °C per LDPE), così come nel cambio della forma del picco di HRR (da singolo a bi-lobato, pari a  $800 \pm 100 \text{ kW/m}^2$  per circa 150-200 s) e nella riduzione della sua intensità ( $856 \text{ kW/m}^2$  invece di  $1867 \text{ kW/m}^2$ ), risultati non spiegabili solamente con la diminuzione della quantità di polimero nel materiale. Tale effetto barriera si riscontra anche nella riduzione della velocità di emissione di calore durante la combustione.

Allo stesso tempo, il PEAL ha anche mostrato comportamenti attribuibili alla sua provenienza da riciclo, come la riduzione contenuta della temperatura di inizio degradazione in atmosfera ossidante (283 °C per PEAL, 294 °C per LDPE) e la riduzione del tempo di innesco (da 68 s a 58 s). Anche quanto osservato relativamente al TSR (aumento da  $900 \text{ m}^2/\text{m}^2$  a  $1100 \text{ m}^2/\text{m}^2$  e valore superiore a quello dell'LDPE tra i 75 s e i 125 s) può essere spiegato con il danneggiamento della matrice polimerica e la presenza di contaminanti.

Non sembrerebbe, invece esserci nessun effetto sul quantitativo totale di calore sviluppato (THR pari a  $97 \text{ MJ/m}^2$  per PEAL e  $109 \text{ MJ/m}^2$  per LDPE), che rispetta la quantità di polimero presente nei due materiali.

Prima dell'innesco della combustione, inoltre, è stato possibile osservare la formazione di un contenuto strato di residuo carbonioso nel caso del riciclato, che non si è osservato invece per il materiale vergine. Infine, per quanto riguarda la resistenza all'innesco, il PEAL è stato classificato HB (velocità di combustione pari a 39 mm/min), sebbene presenti un copioso gocciolamento di porzioni discrete di materiale infuocato.

Successivamente il PEAL è stato ritardato con additivi intumescenti e idrossido inorganico, quindi caratterizzato in termini di stabilità termica in ambiente ossidante e resistenza all'innesco.

Per quanto riguarda le formulazioni intumescenti (PEALAPP30, PEALIFR3031, PEALIFR4031), tutte e tre hanno mostrato la riduzione di  $T_{2\%}$  (rispettivamente 295 °C, 213 °C e 211 °C) come atteso per questa classe di additivi, ed un aumento compreso tra i 25 °C ed i 60 °C delle temperature caratteristiche degli step principali di diminuzione di massa sia rispetto al PEAL tal quale sia rispetto alla curva teorica calcolata. Quest'ultimo fenomeno, in particolare, evidenzia un'interazione costruttiva tra il materiale di partenza e l'additivo.

Al test UL-94 sono invece emerse le maggiori differenze tra le formulazioni proposte. Il PEALAPP30, sebbene classificato HB e con velocità di combustione pari a 26 mm/min, non ha mostrato il tipico sviluppo di materiale carbonioso, gocciolando invece materiale infuocato. Il materiale è stato pertanto escluso da ulteriori caratterizzazioni. Anche il PEALIFR3031 ha subito la stessa sorte. In questo caso è stato riscontrato un migliore comportamento alla prova orizzontale sia per lo spegnimento prima del raggiungimento del tratto utile sia per la produzione di una piccola quantità di struttura intumescente; tuttavia il materiale non ha superato il test in configurazione verticale ed ha gocciolato materiale infuocato in tutte le prove. È risultato invece idoneo il PEALIFR4031, classificato V2, il quale ha mostrato un maggiore sviluppo di struttura intumescente seppur contenuto e, inoltre, non ha perso materiale incendiato nei test UL-94 orizzontali.

Nel caso dei materiali additivati con idrossido di magnesio sono state analizzate due formulazioni (PEAL50MH e PEAL60MH), che hanno mostrato comportamento diverso soprattutto relativamente alla stabilità termica. Il materiale meno additivato, infatti, ha una  $T_{2\%}$  inferiore a quella del riciclato tal quale (191 °C e 283 °C rispettivamente), mentre quella del PEAL60MH è notevolmente maggiore (351 °C). Quanto osservato per il PEAL additivato al 50 % non ha trovato basi teoriche. Sono invece confrontabili le temperature degli step principali di riduzione di massa, maggiori di circa 20 °C – 50 °C al confronto con il materiale di partenza. Paragonando le curve di stabilità termica del PEAL60MH e dell'LDPE60MH, inoltre, non sono emersi fenomeni attribuibili alla presenza di alluminio.

Il comportamento delle due miscele contenenti idrossido è differito anche alla prova di infiammabilità. Il PEAL50MH si è spento prima del raggiungimento del tratto utile, attestandosi HB, tuttavia è risultato non classificabile al test orizzontale a causa dei lunghi tempi di spegnimento. Dai provini è anche gocciolato materiale infuocato. Il PEAL60MH, al contrario, è stato classificato V0, in quanto il tempo totale medio di presenza di fiamma è pari a 3 s e non è avvenuto gocciolamento di materiale.

Il PEALIFR4031 (V2) e il PEAL60MH (V0), infine, sono stati confrontati tra loro e con il PEAL tal quale relativamente alla stabilità termica, al comportamento a combustione e alle proprietà meccaniche in trazione, oltre che in termini di morfologia.

In particolare, alla termossidazione le temperature dei principali step di diminuzione di massa sono confrontabili nei due casi; tuttavia solamente la  $T_{2\%}$  del PEAL60MH è maggiore di quella del materiale di partenza.

Il PEAL additivato con idrossido sembra più prestazionale anche relativamente al comportamento a combustione. Per questo materiale, infatti, si osserva un maggior aumento di tempo di innesco (155 s), tempo di picco (530 s) e riduzione di intensità massima di picco (234 kW/m<sup>2</sup>) rispetto al PEALIFR4031 (50 s, 93 s, 343 kW/m<sup>2</sup> rispettivamente) e al PEAL (58 s, 183 s, 856 kW/m<sup>2</sup> rispettivamente). La soluzione intumescente si è mostrata, invece, confrontabile o peggiorativa rispetto al materiale tal quale, tuttavia il suo valore di HRR tende a diminuire dopo il picco, contrariamente a quanto osservato per il PEAL60MH.

Anche all'analisi del THR e del TSR i materiali additivati si comportano in modo notevolmente diverso. La velocità di rilascio del calore ed il suo valore finale, infatti sono progressivamente inferiori per il PEALIFR4031 e per il PEAL60MH. Nell'ultimo caso, inoltre, il tempo cui il THR inizia ad essere maggiore di zero è circa doppio rispetto agli altri due materiali caratterizzati. Per quanto riguarda l'opacità dei fumi, infine, i tempi, le velocità di sviluppo e il valore finale sono confrontabili per il PEALIFR4031 e per il PEAL. Al contrario, l'aumento di TSR è ritardato di circa 50 s in presenza di idrossido ed il valore si mantiene circa costante ad approssimativamente pari ad un decimo di quello del PEAL per oltre 200 s. L'opacità finale raggiunta è circa un quinto di quella del materiale intumescente.

Per quanto riguarda la morfologia, è stato evidenziato che solamente in presenza di idrossido si ha una buona dispersione sia dell'additivo sia dei flakes di alluminio. Al contrario, nel PEALIFR4031 si osserva una grande quantità di isole di additivo.

Importanti differenze sono state riscontrate anche nelle proprietà meccaniche a trazione, nello specifico di modulo elastico (372 MPa per PEAL, 388 MPa per PEALIFR4031, 2611 MPa per PEAL60MH), sforzo massimo a rottura (11 MPa, 9 MPa, 13 MPa rispettivamente) e allungamento a rottura (7 %, 3%, 0,5 % rispettivamente).

In conclusione, dalle evidenze sperimentali emerge che il PEAL può essere efficacemente additivato alla fiamma mediante due approcci, sistema intumescente APP-PER ed idrossido di magnesio. La concentrazione necessaria è strettamente dipendente dall'additivo utilizzato e dal comportamento complessivo che si vuole ottenere. In questi termini, non può quindi essere stabilito quale dei due materiali selezionati sia il migliore in modo assoluto, ma sarà indispensabile operare una scelta in base alla specifica applicazione finale, che non è nota in questo caso. Non si esclude, pertanto, che il PEAL possa esprimere altre potenzialità e possibilità di sviluppo legati al ritardo alla fiamma, per i quali sono richiesti ulteriori approfondimenti ed analisi.

# Ringraziamenti

Con la stesura di questa Tesi si approccia per me la fine dell'incredibilmente lungo e sorprendentemente breve viaggio che sono stati gli studi universitari. Un'esperienza che mi ha insegnato molto a livello professionale ed umano, grazie anche ad alcuni "compagni di viaggio" con i quali ho condiviso parte di questo percorso.

In primo luogo vorrei ringraziare il Prof. Alberto Frache, che in veste di relatore in questi mesi ha supportato la mia attività di ricerca in modo attento, presente e critico, condividendo le sue conoscenze ed accogliendo le mie proposte.

Ringrazio, inoltre, l'Ecoplasteam S.p.a nella figura del Sig. Fulvio Caon, che ha collaborato con interesse all'attività di ricerca.

Un ringraziamento speciale va ai ricercatori del Politecnico di Torino che mi hanno accolto nella sede di Alessandria. In particolar modo a Chiara e Sergio, Lorenza, Ewa, Francesco e Giuseppe, i quali hanno condiviso le loro conoscenze, spronandomi a familiarizzare con nuovi approcci e punti di vista. E con i quali in questi mesi ho condiviso pause caffè e chiacchierate.

Un pensiero va inoltre ai miei "compagni di avventure", i colleghi che in questi cinque anni sono stati al mio fianco tra i banchi del "Poli". A quelli che sono apparsi solamente per qualche corso ed a quelli con i quali ho preparato esami e progetti, a coloro che da sconosciuti sono diventati amici, Corrado, Maria, Valentina, Elisa, Rebecca, Silvio, Emilio.

Grazie a Giovanni e Cinzia, che con il loro sguardo dall'esterno ci sono sempre, ed hanno rispettato in questi anni i miei "scusate ragazzi, ma stasera ho da studiare e proprio non ce la faccio a uscire".

Ringrazio la mia famiglia, mamma Maria, papà Franco, Paolo e la mia "zietta" che anche se non fisicamente al mio fianco, hanno affrontato con me questi studi, tra l'eccitazione per i nuovi argomenti a lezione ed i silenzi di una porta chiusa durante la sessione esami.

Infine, ringrazio in modo speciale Federico. Non basterebbero un milione di parole per spiegare quanto sia stupendo ed importante essere uno al fianco dell'altro.

Fulvia