

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali



Politecnico di Torino

Tesi di Laurea Magistrale

Simulazione del riciclo di PET e HDPE a fine vita

Relatori

Prof.ssa Arrigo Rossella

Prof. Frache Alberto

Candidato

Bertolino Elisabetta

Marzo 2024

Indice

1. Introduzione.....	4
2. Stato dell'arte.....	6
2.1. Rifiuti plastici.....	6
2.2. Riciclo delle materie plastiche.....	9
2.3. Difficoltà associate al riciclo delle materie plastiche.....	11
2.4. Politiche europee per il riciclo delle materie plastiche.....	16
2.5. Politiche italiane per il riciclo delle materie plastiche.....	20
3. Parte sperimentale.....	23
3.1. Materiali.....	23
3.1.1. Lotto polietilene tereftalato.....	23
3.1.2. Lotto polietilene ad alta densità.....	24
3.2. Preparazione del lotto polietilene tereftalato.....	25
3.2.1. Definizione della composizione dei lotti.....	25
3.2.2. Compounding.....	27
3.2.3. Realizzazione delle piastre e dei campioni per le successive caratterizzazioni.....	28
3.2.4. Simulazione delle condizioni di degradazione.....	31
3.2.5. Estrusione dei materiali degradati.....	33
3.2.6. Produzione dei provini di reologia e per le prove meccaniche.....	35
3.3. Preparazione del lotto polietilene ad alta densità.....	37
3.3.1. Definizione della composizione dei lotti.....	37
3.3.2. Compounding.....	37
3.3.3. Realizzazione delle piastre e dei campioni per le successive caratterizzazioni.....	38
3.3.4. Simulazione delle condizioni di degradazione.....	39
3.3.5. Estrusione dei materiali degradati.....	40
3.3.6. Produzione dei provini di reologia e per le prove meccaniche.....	42
3.4. Metodi.....	43
3.4.1. Caratterizzazione reologica.....	43
3.4.2. Caratterizzazione spettroscopica FTIR-ATR.....	45
3.4.3. Caratterizzazione termica DSC.....	46
3.4.4. Caratterizzazione morfologica SEM.....	47

3.4.5. Caratterizzazione meccanica.....	48
4. Risultati e discussione del lotto polietilene tereftalato.....	51
4.1. Risultati reologici.....	51
4.2. Risultati FTIR-ATR.....	57
4.3. Risultati DSC.....	63
4.4. Risultati prove meccaniche.....	72
5. Risultati e discussione del lotto polietilene ad alta densità.....	85
5.1. Risultati reologici.....	85
5.2. Risultati FTIR-ATR.....	95
5.3. Risultati DSC.....	98
5.4. Risultati analisi morfologica.....	104
5.5. Risultati prove meccaniche.....	107
6. Conclusioni.....	123
7. Bibliografia e sitografia.....	126
8. Ringraziamenti.....	129

1. Introduzione

A partire dal 1930, periodo in cui è stata possibile per la prima volta la produzione delle resine a livello industriale, le materie plastiche hanno suscitato grande interesse in un vasto numero di applicazioni. La produzione di questa famiglia di materiali ha visto poi, dagli anni '50 fino ad oggi, un andamento di crescita fortemente positivo, grazie alla grande versatilità dei polimeri, alla loro leggerezza ed ai bassi costi di produzione.

A questo mercato fiorente e ad una sempre maggiore domanda di produzione si è, negli anni, affiancato un problema: un elevato quantitativo di scarti e di rifiuti di natura polimerica. È sorta quindi la necessità di dover raccogliere e smaltire in maniera opportuna questa tipologia di rifiuti.

Nel 1997 in Italia viene, per questo motivo, emanato un Decreto al fine di disciplinare i modelli di recupero e di smaltimento dei rifiuti ed atto a trasformare il concetto del rifiuto, che da un problema diventa invece una risorsa. In generale in tutta Europa, a seguito dell'emanazione di specifiche normative, emerge poi la volontà generalizzata di minimizzare la produzione dei rifiuti e, quando possibile, di reintrodurre dei materiali attraverso il riciclo o strategie di recupero.

Per quanto riguarda il riciclo dei rifiuti plastici nello specifico, esistono una serie di difficoltà, prima fra tutte a livello economico, che attualmente limitano l'adozione di un modello di economia circolare, dunque il recupero e la reintroduzione del materiale in fase di produzione.

Una grande criticità è rivestita dalla presenza di contaminanti, che può determinare una netta riduzione delle proprietà meccaniche ed una variazione della processabilità del materiale a seguito della fase di riciclo.

Gli imballaggi plastici di disposizione civile sono infatti generalmente composti da più sottocomponenti separabili e realizzate in materiali che possono differire fra loro e dal corpo centrale. Durante la fase di riciclo, una separazione non ottimale delle componenti può quindi risultare nella produzione di flussi di materiali dalle composizioni eterogenee, che possono limitare i campi di applicazione del materiale riciclato ed influenzare negativamente le sue proprietà finali.

In letteratura è possibile trovare molti articoli in cui vengono discusse le migliori tecniche di reprocessing per l'ottenimento di un materiale riciclato avente qualità e proprietà ottimali. Questi lavori sono tuttavia generalmente focalizzati sull'impiego di un polimero puro ed una composizione omogenea del materiale, ignorando quindi il ruolo rivestito dal contaminante sulla qualità del materiale finale.

Al fine di investigare questo effetto, in questo lavoro di tesi sono stati impiegati polimeri non puri, aventi contaminanti in composizione. È stata quindi indagata l'influenza sulle proprietà finali della presenza di contaminanti.

Sono stati inoltre impiegati dei materiali invecchiati, al fine di simulare in maniera quanto più realistica la degradazione subita dal rifiuto plastico durante tutto il corso della sua vita utile. È stata dunque analizzata anche l'influenza determinata dal meccanismo di degradazione sul materiale.

Lo scopo che si pone questo lavoro di tesi è quindi quello di valutare le condizioni sperimentali prossime alle reali condizioni di riciclo dei rifiuti plastici.

Sono state selezionate per questo motivo due categorie di imballaggio plastico: le bottiglie in PET ed i flaconi in HDPE, dunque sono state indagate, specificatamente per ciascuna tipologia di prodotto,

le più comuni cause di contaminazioni osservate in fase di riciclo e le tipologie di invecchiamento subite dal rifiuto durante il corso della sua vita utile. È stata quindi analizzata l'influenza della presenza di contaminanti in composizione, della tipologia di invecchiamento e la combinazione dei due effetti.

Mediante la tecnica di caratterizzazione reologica è stata valutata la riprocessabilità del materiale, mentre, per mezzo della caratterizzazione meccanica, è stato studiato l'impatto sulle proprietà finali del materiale.

2. Stato dell'arte

La parola plastica deriva dal termine greco *plassein*, che significa modellabile ed idoneo ad essere plasmato. Il termine inizialmente era riferito all'ambito artistico, alla realizzazione di sculture. L'argilla, in quanto materia plastica, veniva modellata e plasmata così da assumere una determinata forma.

Più recentemente poi lo stesso vocabolo è stato usato per richiamare anche una famiglia di materiali flessibili e facilmente modellabili: i materiali polimerici.

2.1. Rifiuti plastici

Le materie plastiche, sebbene siano caratterizzate da una storia piuttosto recente che vede la produzione delle prime resine a livello industriale fra il 1930 ed il 1940, sono riuscite a farsi strada in un vasto numero di applicazioni.

I materiali polimerici costituiscono infatti, nel loro insieme, una famiglia molto numerosa che comprende centinaia di sostanze diverse e che permette loro di ricoprire uno spettro di proprietà piuttosto ampio. Fra queste, le caratteristiche che hanno reso questi materiali così popolari per svariati ambiti, c'è sicuramente il basso costo di produzione e la versatilità, che consente loro di poter essere molto diversificate attraverso tecnologie di produzione e di lavorazione.

I materiali polimerici sono caratterizzati da un ampio spettro di proprietà, fra cui spiccano la leggerezza e i bassi costi di lavorazione, che ha reso loro dei materiali sempre più appetibili per una grande varietà di applicazioni fino a diventare proprio, nel tempo, addirittura indispensabili all'interno di determinati settori.

Sebbene però un maggiore interesse per questa famiglia di materiali si sia tradotto nel tempo in uno stimolo da parte dell'ambito della ricerca per l'ottenimento di proprietà sempre più ricercate e migliorate, un crescente utilizzo delle materie plastiche si è riflesso anche in un quantitativo sempre maggiore di materiali polimerici di scarto e di rifiuto.

La produzione di materie plastiche ha visto a partire dagli anni '50 in quelli a seguire un andamento di crescita del settore fortemente positivo.

Nella *Figura 1* è riportato l'andamento del volume di produzione globale in milioni di tonnellate metriche dal 1950 al 2021.

Come si può osservare nel 1950 il volume di produzione a livello globale stimato corrisponde a 1,5 milioni di tonnellate metriche, per raggiungere già agli albori degli anni 2000 un volume di produzione stimato pari a 200 milioni di tonnellate metriche. Si può notare come, a partire dal 1950, il trend di produzione sia stato negli anni sempre fortemente crescente, fino a raggiungere nel 2021 un volume di produzione a livello globale pari a 390,7 milioni di tonnellate metriche, che confrontato al volume di produzione dell'anno precedente, segna un incremento del 4% nella produzione di materie plastiche nell'arco di un solo anno.

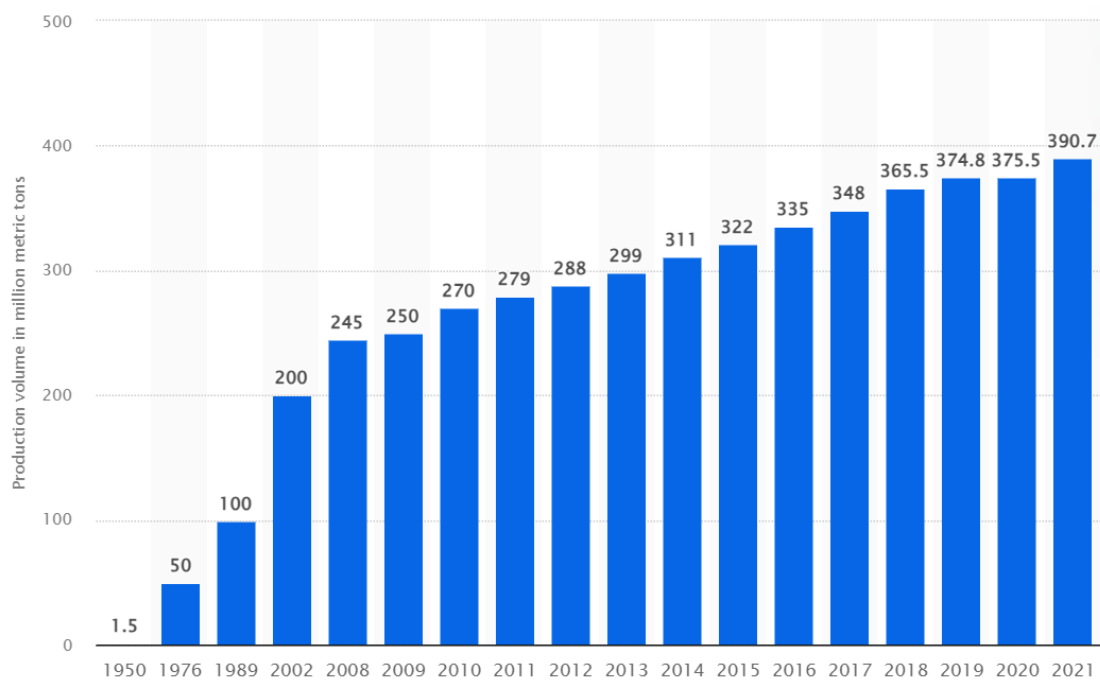


Figura 1: volume di produzione globale delle materie plastiche dal 1950 al 2021 [1].

Indagando poi su chi siano i maggiori produttori a livello globale della produzione di materie plastiche, nella Figura 2 è possibile osservare la suddivisione del mercato della produzione delle materie plastiche in funzione delle regioni, rispetto alle stime di produzione relative al 2021.

È possibile qui notare come la Cina sia, a livello globale, lo stato a maggiore produzione di materie plastiche raggiungendo nel 2021 il 32% della produzione a livello globale.

Seconda alla Cina si pone l'America del Nord a cui è attribuita una produzione del 18%.

Al terzo posto, con una produzione di materie plastiche a livello globale pari al 17% si pongono le regioni asiatiche escluse Cina e Giappone.

L'Europa nel 2021 conquista invece il quarto posto con una produzione stimata pari al 15% di quella globale.

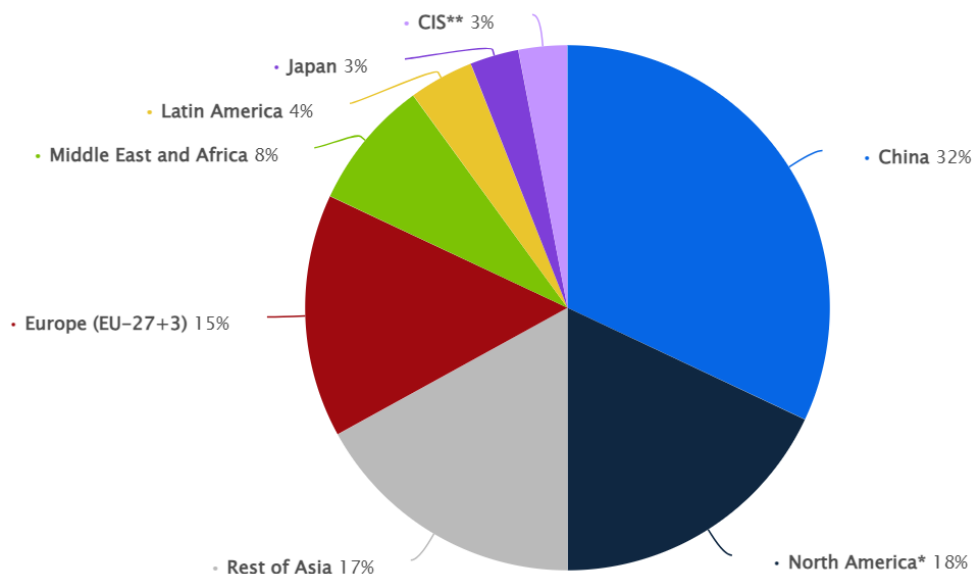


Figura 2: suddivisione del mercato di produzione di materie plastiche a livello globale [2].

Rispetto poi al quantitativo di materie plastiche prodotte a livello globale, è possibile indagare su quali siano i settori industriali che contribuiscono maggiormente a questo volume produttivo.

Nella *Figura 3* è riportata la distribuzione per i diversi settori del volume di produzione globale di materie plastiche relativo all'anno 2021.

Nell'arco del 2021 è stato stimato che siano state prodotte 390,7 tonnellate metriche di materie plastiche a livello globale. Dalla suddivisione del volume prodotto in funzione dei vari settori, si denota come l'ambito di produzione degli imballaggi sia stato, nel 2021, il maggiore responsabile della produzione di materie plastiche con un volume di produzione pari al 44% di quello globale.

Al secondo posto si colloca invece il settore dell'edilizia e della costruzione con un volume di produzione pari al 18% di quello totale a livello globale.

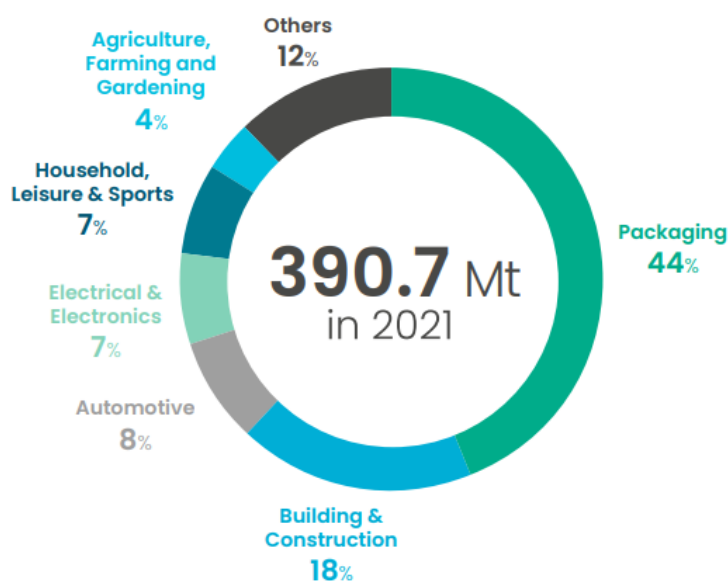


Figura 3: volume di produzione di materie plastiche a livello globale relativo al 2021 in base all'applicazione [3].

Ad un aumento della domanda per la produzione delle materie plastiche ha accompagnato negli anni un sempre maggiore quantitativo di scarti e rifiuti di natura polimerica, che ha posto dunque la necessità di dover raccogliere e smaltire i rifiuti appartenenti a questa famiglia di materiali.

I rifiuti plastici si possono suddividere in due categorie: rifiuti post industriali e rifiuti post consumo. Alla categoria di rifiuti plastici post industriali appartengono sfridi e scarti di lavorazione di materie plastiche realizzate all'interno dell'impianto di produzione. Sono rifiuti di composizione nota, generalmente a basso contenuto di contaminanti e che non necessitano di innumerevoli passaggi di pulizia prima del trattamento del materiale, il che permette a questa categoria di rifiuti di essere raccolti e trattati in maniera agevole.

I rifiuti plastici post consumo sono invece prodotti sottoforma di imballaggio o di oggetti finiti che, una volta raggiunto il fine vita, vengono conferiti attraverso la raccolta differenziata agli impianti di riciclo. Ai rifiuti appartenenti a questa categoria sono associate numerose complicazioni che spaziano, per esempio, dalla difficoltà della raccolta dei rifiuti stessi alla criticità della separazione in base alla composizione.

2.2. Riciclo delle materie plastiche

Profondamente rilevante diventa quindi porre un'attenzione ad una raccolta consapevole di questi rifiuti, così che possano successivamente essere trattati e riciclati in maniera controllata.

L'aumento della produzione e dello sviluppo di rifiuti ha spinto sempre più paesi a voler passare da un'economia di tipo lineare ad un'economia di tipo circolare.

L'economia circolare, il cui schema è riportato all'interno della *Figura 4*, è un modello di produzione e consumo che implica condivisione, prestito, riutilizzo, riparazione, ricondizionamento e riciclo dei materiali e dei prodotti esistenti il più a lungo possibile, così da estendere il ciclo di vita dei prodotti e minimizzare la produzione di rifiuti. Una volta terminata la vita di un prodotto i materiali di cui esso è composto vengono reintrodotti, dove possibile attraverso il riciclo, all'interno del ciclo produttivo, così da generare nuovamente un valore all'interno della produzione.

Al contrario, il tradizionale modello di economia lineare è fondato invece su un principio di estrazione della materia prima, produzione ed utilizzo che termina infine con il gettare il prodotto una volta che questo ha svolto la sua funzione. Questo modello è stato a lungo impiegato per la produzione delle materie plastiche in quanto è legato alla disponibilità di grandi quantità di materiale e di energia a prezzi ridotti.



Figura 4: schematizzazione del modello di economia circolare. [4]

L'adozione di un modello di economia circolare permette non solo di rallentare lo sfruttamento delle risorse naturali, ma anche di contrastare le emissioni annuali di gas ad effetto serra e la deturpazione dei paesaggi e degli habitat naturali.

Secondo l'Agenzia europea dell'ambiente, in Europa i processi industriali per la produzione di prodotti in materie plastiche sono responsabili del 9,10% delle emissioni di gas serra, mentre la gestione dei rifiuti rappresenta il 3,32%. [4]

Disponere i rifiuti in discarica, o peggio disperderli in maniera non controllata nell'ambiente, non corrisponde quindi solo ad un danno ambientale, ma anche economico.

Attraverso i differenti metodi di riciclo è possibile, infatti, dare un valore aggiunto al rifiuto, che sia sottoforma di recupero energetico o l'ottenimento di un materiale con proprietà inferiori a quelle del materiale di partenza, ma che può essere successivamente impiegato nella produzione di nuovi manufatti.

Il riciclo per le materie plastiche si classifica in

- Riciclo primario o pre-consumo;
- Riciclo secondario o post-consumo;
- Riciclo terziario o feedstock;
- Riciclo quaternario o energetico.

Il riciclo primario ed il riciclo secondario fanno parte della stessa famiglia: il riciclo meccanico.

Il riciclo meccanico prevede la reintroduzione nel mercato del materiale come materia prima seconda sottoforma di grani, pellet o polimeri, che possono poi essere rifusi e lavorati.

Il rifiuto che va incontro a questo tipo di riciclo può essere recuperato dalla raccolta differenziata (rifiuto plastico post-consumo) oppure ottenuto da beni pre-consumo, come scarti e sfridi di lavorazione.

Nello specifico è detto di pre-consumo. Il materiale coinvolto in questo processo non ha subito degradazione durante la sua vita utile, ha un contenuto di contaminanti ridotti e presenta una composizione nota.

Le caratteristiche del materiale finale ottenibile con questo meccanismo sono confrontabili a quelle del polimero vergine. Questo fa sì infatti che sia possibile recuperare la quasi totalità del valore del materiale di partenza.

A livello industriale gli scarti di produzione e gli sfridi vengono recuperati e impiegati per alimentare, assieme al polimero vergine, il processo.

Il riciclo primario permette di ottenere un materiale finale altamente omogeneo.

Al contrario, il riciclo secondario è detto di post-consumo. All'interno di questo processo vengono trattati i rifiuti plastici ottenuti a partire dalla raccolta differenziata dei rifiuti urbani.

Le caratteristiche finali del prodotto ottenibile con questo processo sono, a causa della degradazione subita dai manufatti lungo il loro ciclo di vita ed a causa di numerosi fattori di contaminazione, inferiori a quelle del materiale vergine di partenza.

Con un'ottimizzazione dei vari step del processo di riciclo secondario è possibile ottenere una materia prima seconda con proprietà sufficienti alla produzione di nuovi manufatti, anche se, generalmente, per impieghi meno nobili di quelli iniziali.

Il riciclo terziario è detto di feedstock ed è un riciclo di tipo chimico. Durante questo processo si induce la depolimerizzazione o la decomposizione delle catene polimeriche in maniera tale da

ottenere monomeri, oligomeri o gas di sintesi e *chemicals* che poi possono essere recuperati e riutilizzati.

La decomposizione dei polimeri può avvenire per mezzo di calore, agenti chimici o impiego di catalizzatori. I prodotti ottenuti presentano proprietà simili a quelle dei prodotti corrispondenti ottenuti attraverso metodi tradizionali.

Con i processi di depolimerizzazione chimica non è generalmente possibile depolimerizzare completamente la catena polimerica per ottenere il monomero di partenza. Solitamente si possono recuperare molecole a peso molecolare inferiore rispetto a quello della catena. Questa strada è inoltre percorribile solo per una cerchia ristretta di materiali: poliesteri, poliammidi, poliacetati, poliuretani e policarbonati.

Il riciclo chimico è oltretutto associato a costi elevati sia per quanto riguarda il costo del processo in sé, ma anche quello relativo agli impianti.

Il riciclo quaternario prevede un recupero di tipo energetico. Viene prelevata la quota di energia associata ai rifiuti solidi delle materie plastiche attraverso la loro combustione.

Il recupero energetico può essere sfruttato come alternativa all'uso di carburanti fossili per l'alimentazione di forni oppure per la generazione di elettricità e calore.

Essendo che questa tecnica prevede la perdita del materiale, dovrebbe essere impiegata unicamente per i materiali plastici che non possono essere trattati altrimenti, materiali che quindi non sono riciclabili.

2.3. Difficoltà associate al riciclo di materie plastiche

L'adozione di un modello di economia circolare che si pone come obiettivo l'estensione della vita utile dei prodotti, la minimizzazione della produzione dei rifiuti e, ove possibile, la reintroduzione dei materiali attraverso il riciclo o il recupero presenta un evidente vantaggio sul piano ambientale. Tuttavia, a causa di svariati fattori, fra cui, primo fra tutti, quello economico, il modello circolare non è ancora sufficientemente diffuso a livello globale.

Di seguito saranno discussi i fattori principali che limitano il raggiungimento di un'efficiente circolarità delle materie plastiche.

Fattori economici:

Un fattore di grande rilevanza è legato al costo effettivo delle materie plastiche riciclate, che è associato alla raccolta e alla lavorazione dei rifiuti per l'ottenimento di questo materiale.

I costi di produzione delle materie plastiche vergini assieme alla disponibilità delle materie prime con cui questi vengono prodotti determinano il valore -e la sua periodica fluttuazione- delle materie plastiche vergini sul mercato, che influenza fortemente il costo a cui è possibile vendere la plastica riciclata, talvolta a scapito del suo costo effettivo. È quindi chiaro che questo si rifletta spesso su di uno scarso interesse da parte delle aziende di produrre o acquistare materiali plastici riciclati.

Eterogeneità della composizione:

Un'ulteriore difficoltà riscontrabile nel processo di riciclo meccanico è data dall'eterogeneità di composizione di un materiale plastico, che può determinare una drastica riduzione delle proprietà

finali del materiale riciclato, rendendo dunque difficile se non talvolta impossibile l'individuazione di una nuova applicazione in seguito al processo di riciclo.

Nell'ambito degli imballaggi di disposizione civile è possibile individuare, all'interno del flusso di materiale polimerico, la presenza di svariati contaminanti: residui di cibo, dunque contaminanti organici; presenza di carta appartenente ad etichette; inchiostro e contaminanti di materiali polimerici derivanti per esempio da tappi ed etichette in plastica, generalmente costituiti da un materiale differente da quello in cui è realizzato per la maggior parte il corpo principale dell'imballaggio stesso.

In un recente lavoro, Roosern et al. [5] hanno individuato il contenuto in peso della frazione di sottocomponenti e di residui mediamente presenti all'interno di diversi comuni imballaggi ad uso civile, riportate nella *Figura 5*.

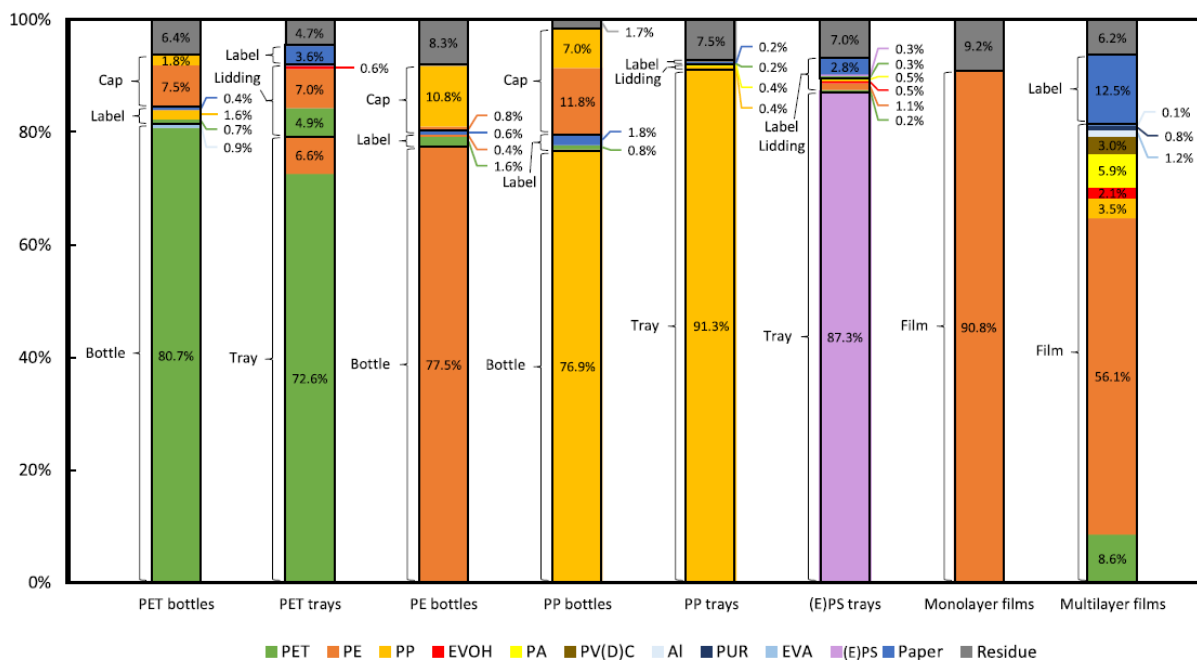


Figura 5: determinazione della composizione dei differenti materiali contenuti all'interno di varie categorie di imballaggi (frazione in peso). [5]

Ciascuna delle barre riportate all'interno della *Figura 5*, (ogni barra rappresenta una diversa tipologia di imballaggio), costituisce la composizione totale dell'imballaggio stessa, suddivisa nelle componenti separabili di cui il prodotto è composto.

Coerentemente con quanto sarà analizzato nei prossimi capitoli, vengono qui discusse le composizioni individuate dallo studio relative alle bottiglie in PET (polietilene tereftalato) e flaconi in PE (polietilene).

Osservando la composizione relativa ad una bottiglia di PET, si può osservare come l'imballaggio sia separabile in: bottiglia, il corpo centrale, tappo, etichetta e frazione residua che comprende umidità, sporcizia e residui organici. I materiali plastici di cui, mediamente, le bottiglie di PET sono composte comprendono: polietilene tereftalato, principalmente contenuto nel corpo dell'imballaggio; polietilene, il cui contenuto deriva dalla composizione del tappo e polipropilene, che può essere trovato mediamente sia nelle etichette che nei tappi. Questa categoria di imballaggi presenta una composizione perlopiù omogenea, caratterizzata dalla presenza di PET del 80,7 %_{wt}.

Dall'osservazione della barra relativa ai flaconi in PE è possibile riscontrare come questi imballaggi siano composti da: corpo centrale, etichetta, tappo e frazione residua. I materiali plastici che compongono mediamente questa categoria di rifiuto sono: polietilene, di cui è costituito per la maggior parte il corpo centrale, che comprende mediamente il 77,5 %_{wt} della composizione totale; polipropilene, contenuto principalmente nel tappo e polietilene tereftalato, materiale di cui è generalmente composta l'etichetta.

È possibile osservare come rifiuti comuni come le bottiglie in PET o i flaconi in PE presentino eterogeneità di composizione dettata dal numero di sub-componenti di cui l'imballaggio è composto. Questi materiali sono talvolta separabili, come per esempio un'etichetta può facilmente essere isolata dal corpo centrale di un flacone, ma altre volte questa separazione non è invece possibile. Considerando sempre l'esempio delle bottiglie di PET è possibile incorrere in contaminazioni a causa della presenza di polimeri come l'EVA (etilene vinil acetato) che è talvolta addizionato al PET per conferire proprietà barriera. Il discorso è generalizzabile poi rispetto a tutti gli imballaggi costituiti da multilayer per il conferimento di determinate e specifiche proprietà all'imballaggio.

È bene osservare poi come nello studio eseguito da Roosern et al. [5] le varie sub-componenti siano state separate manualmente. Realisticamente a livello industriale la frazione di contaminanti aumenterà ulteriormente a causa di una meno meticolosa separazione delle varie componenti, influenzando dunque la composizione finale del flusso del materiale.

La separazione totale dei polimeri a partire da rifiuti composti da diversi materiali è quindi talvolta impossibile o proprio economicamente non sostenibile.

L'ottenimento di un flusso di materiale composto da una miscela di più polimeri causa però generalmente un blend incompatibile, a causa di un'elevata attività interfacciale fra i polimeri stessi. L'ottenimento di un blend polimerico di composizione non controllata tipicamente comporta separazione di fase a causa di una scarsa adesione interfacciale, che si traduce poi in scarse proprietà meccaniche. La resistenza all'impatto è in particolare molto suscettibile alla compatibilità del blend: si osserva notevole riduzione della resistenza all'impatto all'aumentare dell'incompatibilità dei polimeri del blend.

Huysman et al. [6] hanno, all'interno di uno studio, classificato i blend polimerici individuando quattro categorie sulla base della loro compatibilità relativa alle tensioni interfacciali. La classificazione è determinata sulla base di parametri fisici, ovvero sulla compatibilità fra i polimeri appartenenti alla miscela polimerica, che riveste un ruolo fondamentale sulle proprietà meccaniche finali del blend polimerico.

La determinazione della compatibilità del blend si basa su di una serie di assunzioni semplificative:

1. la miscela polimerica è binaria;
2. l'effetto di degradazione termomeccanica sulle catene polimeriche che deriva dalla miscelazione dei polimeri è trascurabile;
3. non vi è presenza di agenti compatibilizzanti.

È possibile quindi ricavare la tensione interfacciale γ_{12} fra due polimeri (1 e 2), come indicato dall'Equazione 1:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 * \frac{\gamma_{1d} * \gamma_{2d}}{\gamma_{1d} + \gamma_{2d}} - 4 * \frac{\gamma_{1p} * \gamma_{2p}}{\gamma_{1p} + \gamma_{2p}}$$

Equazione 1: determinazione della tensione interfacciale γ_{12} .

Con γ_{id} : la componente di dispersione dell'energia superficiale del polimero i e con γ_{ip} : la componente polare dell'energia superficiale del polimero i, con $i=1,2$.

Sulla base del valore della tensione interfacciale γ_{12} è possibile individuare quattro classi di compatibilità:

- Blend polimerici perfettamente compatibili per $0 < \gamma_{12} \leq 0,1$;
- Blend polimerici ragionevolmente compatibili per $0,1 < \gamma_{12} \leq 1$;
- Blend polimerici incompatibili per $1 < \gamma_{12} \leq 10$;
- Blend polimerici fortemente incompatibili per $\gamma_{12} > 10$.

Presenza di elementi pericolosi:

Un ulteriore criticità annessa ai materiali plastici riciclati riguarda l'introduzione di elementi potenzialmente pericolosi se presenti in concentrazioni superiori a quelle critiche, che possono causare al polimero riciclato di non soddisfare i requisiti per un suo successivo impiego in un determinato settore, come per esempio quello alimentare.

Gli stessi inchiostri presenti sulle etichette, per esempio, contengono spesso metalli ed alogeni che possono successivamente dare origine a fenomeni di migrazione, che possono riflettersi in potenziali rischi alla salute del consumatore nel caso fossero presenti all'interno di materiali a diretto contatto con alimenti.

Roosern et al. [5] hanno individuato il contenuto medio di elementi presenti all'interno dei flussi di rifiuti delle principali categorie di imballaggio.

In *Figura 6* è riportato il contenuto di diversi elementi, fra cui metalli e alogeni, individuati all'interno del flusso di rifiuti appartenente alle bottiglie in PET.

In *Figura 7* è riportato il contenuto degli elementi riscontrati all'interno del flusso di rifiuti costituito da flaconi in PE.

Il contenuto per C, H, N, S ed O è riportato come percentuale in peso, mentre il contenuto di metalli ed alogeni è riportato come mg/kg.

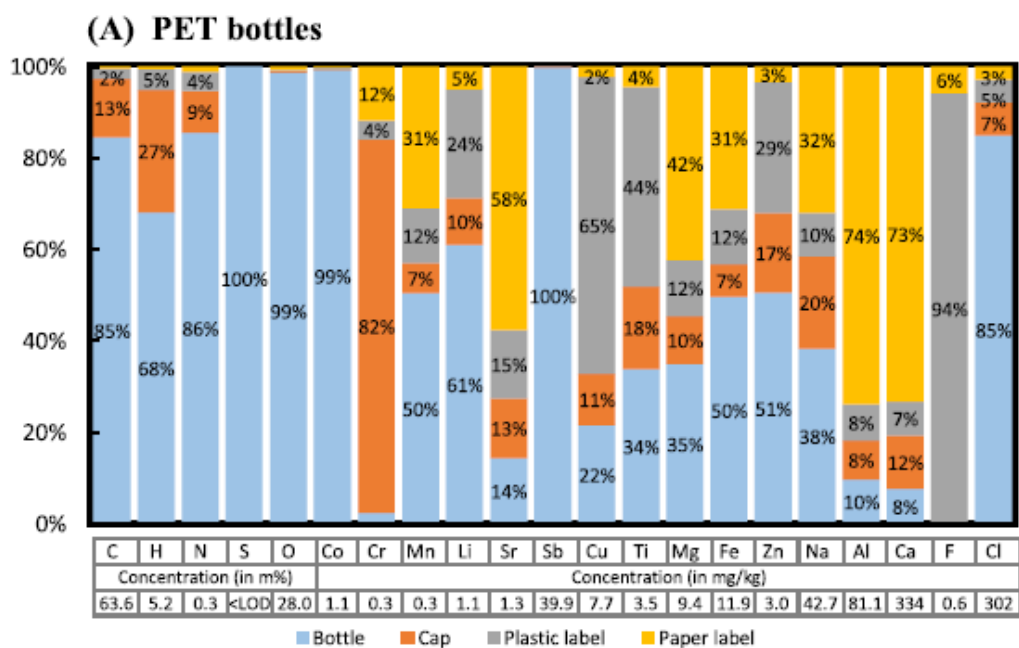


Figura 6: contenuto medio di C, H, N, S, O, metalli ed alogeni all'interno dell'intero flusso di rifiuti di bottiglie in PET.

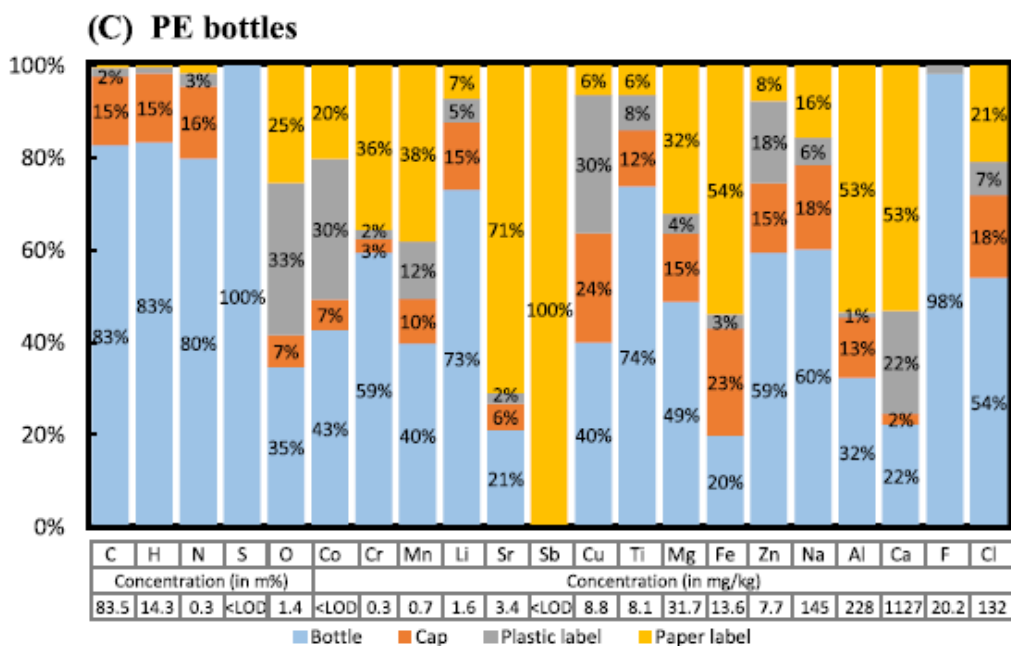


Figura 7: contenuto medio di C, H, N, S, O, metalli ed alogeni all'interno dell'intero flusso di rifiuti di flaconi in PE.

Dall'osservazione delle *Figura 6* e della *Figura 7* è possibile notare come il contenuto di metalli all'interno del flusso possa derivare da molteplici fonti: inchiostri, etichette di carta, coperchi e tappi o addirittura dai polimeri stessi, che possono presentare una concentrazione intrinseca elevata di metalli.

Presenza di additivi:

Similarmente a quanto sopra descritto, anche la presenza di additivi presenti negli imballaggi di partenza può limitare la gamma di applicazioni del materiale polimerico riciclato.

Comune all'interno della formulazione di un materiale plastico è l'aggiunta di additivi, sostanze chimiche aggiunte appositamente e studiate per modificare le proprietà del materiale durante la fase di lavorazione o per attribuire al materiale specifiche proprietà.

Gli additivi più comunemente usati nella produzione di materiale plastico per l'imballaggio sono: plasticizzanti, ritardanti di fiamma, antiossidanti, *scavengers* di radicali, stabilizzanti alla luce ed al calore, lubrificanti, pigmenti, agenti antistatici, *slip compounds* noti anche come agenti scivolanti e stabilizzanti termici. Ciascuno di questi additivi gioca un preciso ruolo nell'incremento di una proprietà finale o nel conferimento della suddetta proprietà del prodotto finale. [7]

La presenza di questi additivi può limitare il campo di applicazione del materiale plastico riciclato a causa della presenza di elementi che possono essere considerati come pericoli se presenti in concentrazioni superiori a quelle dettate dalle normative a causa di possibili implicazioni, per esempio, sulla salute del consumatore.

Decremento delle proprietà del prodotto finale:

In uno studio condotto da Luijsterburg e Goossens [8] è stato riportato che per la determinazione della qualità del prodotto finale risultano fondamentali gli step di separazione dei materiali e di *reprocessing*. Sebbene infatti le proprietà del materiale plastico ottenuto attraverso processi di riciclo meccanico siano inferiori o comunque differenti da quelle dei polimeri vergini di partenza, agendo sui passaggi di separazione e *reprocessing* è possibile migliorare la qualità del prodotto finale riciclato.

2.4. Politiche europee per il riciclo dei materiali plastici

Per quanto concerne il trattamento dei rifiuti di materiale plastico in Europa la strategia più impiegata per lo smaltimento di questa categoria di rifiuti riguarda la termovalorizzazione (riciclo quaternario). In questo scenario i rifiuti plastici vengono raccolti e successivamente impiegati come combustibile, per il recupero di energia, calore ed elettricità.

Circa il 25% dei rifiuti plastici generati viene smaltito invece in discarica [9].

L'Unione Europea ha, negli anni, impiegato proposte, strategie e restrizioni per incentivare politiche volte all'attuazione del modello di economia circolare nei Paesi membri.

Questo ha fatto sì che, lentamente, l'UE progredisse verso una produzione, un consumo ed uno smaltimento dei prodotti più responsabile, istruendo nel mentre il cittadino sull'importanza del riciclo, rendendolo quindi più consapevole ed attento, anche nella fase di acquisto.

Nonostante, infatti, il riciclo meccanico non sia ancora ad oggi al primo posto nelle strategie per lo smaltimento per i rifiuti plastici, è possibile osservare come, da un lavoro di analisi dati fornito da Plastics Europe denominato Plastics – The Facts riferito all'anno 2022 [3], dal 2018 al 2021 si sia riscontrato un seppur lento aumento di prodotti ottenuti a partire da materia plastica riciclata, come illustrato nella *Figura 8*.

RECYCLED CONTENT IN NEW PRODUCTS

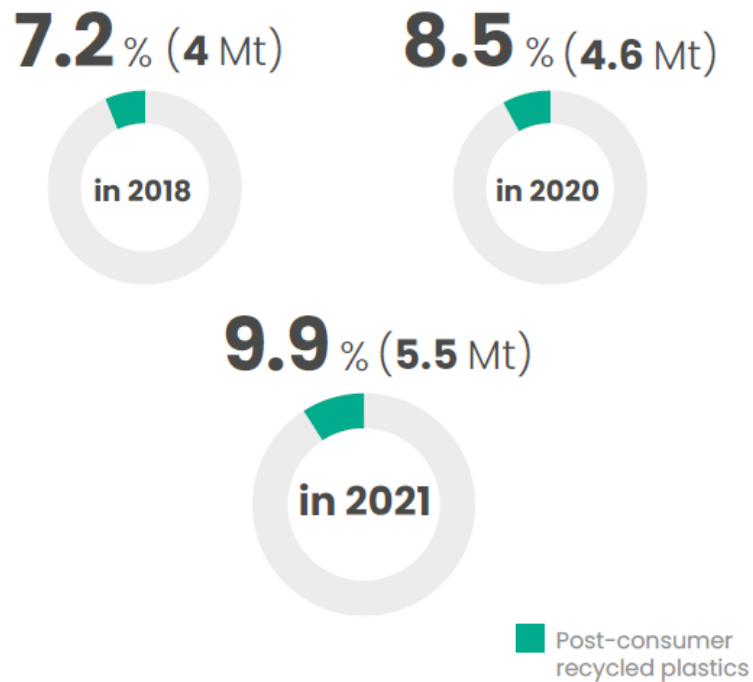


Figura 8: contenuto di materia plastica riciclata all'interno di nuovi prodotti riferito alla produzione europea [3].

Dall'osservazione della Figura 8 si può notare come nel 2018 il contenuto di materia plastica riciclata in nuovi manufatti ammontasse a 7,2%, nel 2020 fosse aumentato all'8,5% ed infine nel 2021 fosse incrementato ulteriormente fino a raggiungere il 9,9% del totale.

Fra questi, i settori che hanno visto il maggiore incremento di materiale riciclato all'interno dei nuovi prodotti sono il settore agricolo e quello edile, come illustrato in *Figura 9*.

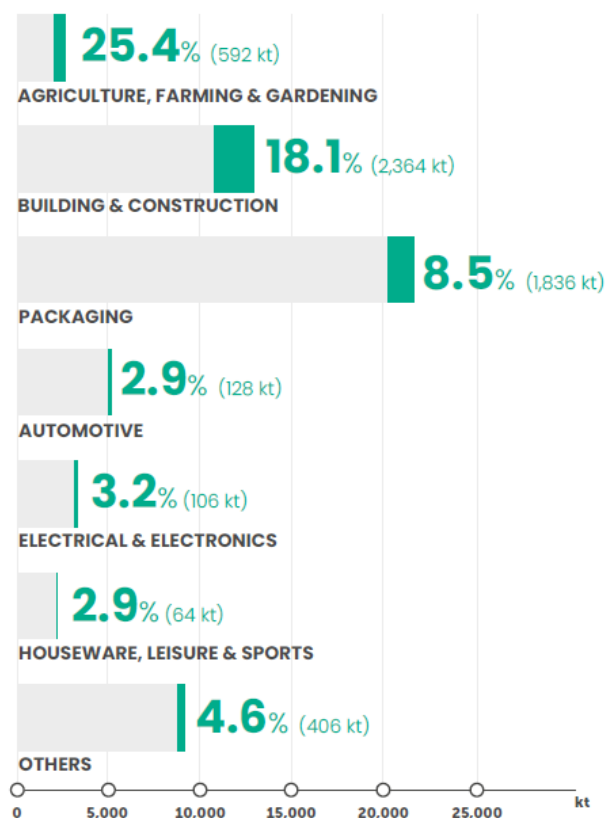


Figura 9: impiego dei manufatti plastici in Europa in base ai settori e relativo incremento dei materiali di natura plastica riciclata riferiti all'anno 2022 [3].

Nel corso degli anni l'Unione Europea (UE) ha fornito direttive ed imposto restrizioni volte a sviluppare un modello di economia circolare, ridurre l'inquinamento causato da imballaggi superflui, ridurre in generale la produzione di rifiuti plastici per imballaggi e favorire il mercato delle materie prime seconde.

Al fine del raggiungimento di questi obiettivi sono state emanate nel corso degli anni una serie di norme a favore del modello di economia circolare.

A partire dal 2018, per esempio, l'UE ha emanato una legge contro la produzione e l'introduzione in Europa di plastica monouso per piatti, posate, cannucce e bastoncini cotonati. Sono state inoltre emanate normative per limitare l'impiego di polistirene espanso per la produzione di bicchieri e contenitori alimentari.

Nel 2022 con il Green Deal la Commissione ha proposto nuove regole a livello europeo sugli imballaggi che riguardano proposte per migliorare il design degli imballaggi, dotarli di etichettatura chiara e incentivare il riutilizzo e il riciclo.

Gli obiettivi posti dal Green Deal su questo tema sono i seguenti:

- prevenire e ridurre la produzione di rifiuti plastici destinati agli imballaggi promuovendo al contempo soluzioni alternative riutilizzabili e riciclabili;
- promuovere il riciclo rendendo entro il 2030 tutti gli imballaggi riciclabili in modo economicamente sostenibile;
- creare un mercato funzionante di materie prime seconde aumentando il contenuto di plastica riciclata negli imballaggi attraverso obiettivi vincolanti.

A questo fine l'Unione Europea si impegna a: standardizzare i formati degli imballaggi e fornire un'etichettatura chiara; vietare alcune forme di imballaggio monouso o travel-sized; definire criteri di progettazione per gli imballaggi; creare sistemi di vuoto a rendere su cauzione; chiarire le tipologie di imballaggi compostabili ed imporre tassi vincolanti di contenuto di materiale riciclato per gli imballaggi di materie plastiche. [10]

Oltre a questi obiettivi, la Commissione Europea ha imposto ai suoi Stati membri dei valori-obiettivo attraverso le ulteriori direttive:

- UE 2018/850, in cui si impone un limite alla disposizione dei rifiuti nelle discariche che, entro il 2030 deve essere inferiore o uguale al 10%;
- UE 2018/851, in cui vengono dettate le linee guida per il riciclo dei rifiuti urbani.

Grazie all'introduzione di queste normative e restrizioni negli anni si è potuto osservare un netto decremento della disposizione dei rifiuti polimerici in discarica a favore di processi di termovalorizzazione e di riciclo.

Dalla *Figura 10* è possibile osservare l'evoluzione avvenuta in Europa fra il 2006 ed il 2021 per quanto riguarda lo smaltimento dei rifiuti plastici per quanto riguarda la disposizione in discarica (*landfill*), la termovalorizzazione (*energy recovery*) ed il riciclo (*recycling*).

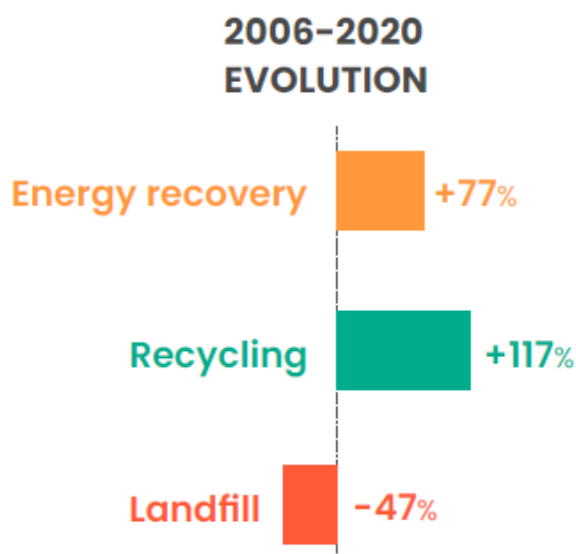


Figura 10: evoluzione della disposizione dei rifiuti di natura polimerica in Europa dal 2006 al 2021 per disposizioni in discarica, recupero energetico e riciclo [3].

Dall'osservazione dei trend riportati in *Figura 10* si osserva come la disposizione dei materiali plastici in discarica sia diminuita del 47% dal 2006 al 2021; la termovalorizzazione abbia visto una crescita del 77% durante lo stesso arco di tempo ed il riciclo dei rifiuti plastici post consumo abbia subito un incremento del 117%.

Sebbene quindi l'Unione Europea sia ancora ad oggi lontana dal modello di economia circolare che ambisce di ottenere entro l'anno 2050, è evidente che si stia acquistando una sempre maggiore sensibilità al tema del riciclo ed all'impatto che la produzione dei rifiuti ha, soprattutto quando questi vengono disposti impropriamente, prodotti ad usi superflui o in quantitativi eccessivi.

2.5. Politiche italiane per il riciclo delle materie plastiche

In Italia, nel 1997, è stato emanato il Decreto Ronchi (D.Lgs 22/97) il quale ha posto le basi per un corretto processo di gestione dei rifiuti per il Paese. Antecedentemente al Decreto di Legge, infatti, lo smaltimento dei rifiuti in discarica era la modalità più diffusa e la legislazione a riguardo era poco chiara e lacunosa.

Il Decreto ha introdotto una riforma animata per la gestione dei rifiuti e delle discariche e per la raccolta differenziata. Sono stati indicati qui, per la prima volta, i termini di smaltimento dei rifiuti nelle discariche e la gestione per i rifiuti pericolosi.

Il Decreto Ronchi ha avuto il merito di disciplinare in maniera radicale i modelli di recupero e di smaltimento dei rifiuti, ponendo una trasformazione al concetto del rifiuto, che da un problema diventava dunque una risorsa.

Precedentemente all'avvio della riforma, la raccolta differenziata in Italia era una questione marginale, motivo per cui la maggior parte dei rifiuti urbani finiva in discarica. Si registra infatti che nel 1997, su 26,6 milioni di tonnellate di rifiuti prodotti in Italia, solo il 9,4% fosse raccolto con la raccolta differenziata [13].

Ad oggi la situazione è nettamente cambiata, infatti, il Rapporto dei Rifiuti Urbani dell'ISPRA [14] ha mostrato che nel 2022, su 18,93 milioni di tonnellate di rifiuti raccolti su tutto il territorio nazionale, il 65,2% sia stato raccolto in maniera differenziata.

Il Decreto Ronchi ha posto inoltre le basi per la gestione integrata dei rifiuti, secondo cui la gestione di un manufatto a fine vita è demandata al produttore, al consumatore e anche all'ente per la gestione del fine vita, rendendo quindi tutte e tre le figure equamente responsabili.

Sulla base del D.Lgs 22/97 è nato poi anche il Consorzio Nazionale Imballaggi meglio noto come CONAI, che si occupa di indirizzare l'attività di riciclo dei sette consorzi di filiera: Ricrea, Cial, Comieco, Rilegno, Corepla, Biorepack e Coreve, garantendo il recupero dei materiali provenienti da imballaggi in acciaio, alluminio, carta, legno, plastica, bioplastica e vetro e coordinando le attività e le comunicazioni dei consorzi con la Pubblica Amministrazione.

Il CONAI è un consorzio privato che opera senza fini di lucro ed a cui aderiscono più di 760.000 imprese produttrici ed utilizzatrici di imballaggi, le quali versano un contributo obbligatorio denominato Contributo Ambientale CONAI (CAC). Il CAC è una tassa (€/ton) applicata alle materie prime destinate alla produzione di imballaggi, che, per gli imballaggi in plastica, è articolato in quattro fasce sulla base della loro selezionabilità, riciclabilità e destinazione d'uso.

Il CONAI si occupa poi della distribuzione del Contributo Ambientale fra i vari consorzi.

Nel 2006 in Italia è stata poi introdotta una nuova normativa contenente le indicazioni per la gestione dei rifiuti urbani ed industriali, per la raccolta differenziata e per il riciclo. Il Decreto di Legge D.Lgs 152/06 meglio noto come Testo Unico in materia Ambientale (TUA) ha dunque ridisegnato il Decreto Ronchi.

Il TUA si compone di 318 capitoli e tratta di:

- danno ambientale;
- rifiuti e bonifiche;
- valutazione ambientale strategica e valutazione dell'impatto ambientale;
- difesa del suolo e tutela delle acque;

- tutela dell'aria.

All'interno dei capitoli del Testo Unico in materia Ambientale viene enfatizzata l'importanza di una prevenzione e riduzione della produzione dei rifiuti, del recupero del rifiuto e del suo smaltimento.

All'interno dell'articolo 184 del D.Lgs 152/06 vengono forniti i criteri per la classificazione e la distinzione dei rifiuti sulla base della loro origine (rifiuti urbani o rifiuti speciali), del grado di pericolosità (rifiuti pericolosi o rifiuti non pericolosi) e della destinazione finale (non riutilizzabili, da avviare a smaltimento, o riutilizzabili, da avviare a smaltimento o a recupero).

Fornire dei criteri di classificazione dei rifiuti è stato indispensabile per l'individuazione dei processi più appropriati di smaltimento per le diverse categorie di rifiuto.

Ad oggi infatti i rifiuti possono essere classificati ed identificati da un codice a 6 cifre che fa riferimento al Catalogo Europeo dei Rifiuti (CER).

In Italia gli obiettivi di recupero e riciclaggio previsti per il 2008 stabiliti dalla legislazione europea e fissati dalla normativa nazionale sono stati raggiunti e superati con anticipo rispetto al termine stabilito per acciaio, alluminio, carta, legno, plastica e vetro. Il target di recupero è stato raggiunto nel 2004 e l'obiettivo di riciclo nel 2006.

Il Rapporto Rifiuti Urbani dell'ISPRA [14] ha riportato che dal confronto delle percentuali di riciclaggio raggiunte nel 2022 con gli obiettivi previsti al 2025 tutte le frazioni merceologiche (acciaio, alluminio, carta, legno, plastica e vetro) hanno già raggiunto i target fissati a livello europeo, ad eccezione della plastica che è però prossima al raggiungimento dell'obiettivo.

Per quanto riguarda i rifiuti plastici nello specifico, attualmente in Italia la raccolta differenziata di questa categoria di rifiuto si concentra prevalentemente sugli imballaggi.

Il Rapporto Rifiuti Urbani dell'ISPRA ha individuato le ripartizioni percentuali dei rifiuti plastici di imballaggio riciclati, per tipologia di polimeri, in riferimento all'anno 2022, che sono riportate nella *Figura 11*.

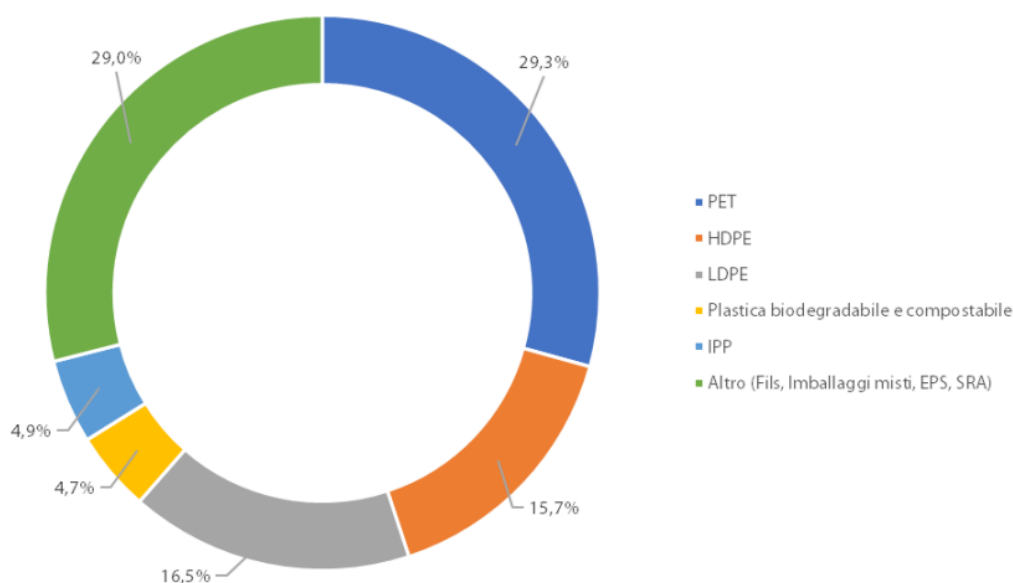


Figura 10: Ripartizione percentuale dei rifiuti di imballaggio riciclati, per tipologia di polimeri, anno 2022. [14]

È possibile osservare come il polietilene tereftalato sia stata la tipologia di materiale plastico più riciclato nel 2022 (29,3%). Il polietilene, comprensivo di HDPE e LDPE, costituisce complessivamente il 32,2% della frazione totale di materiale plastico riciclato. Il polipropilene costituisce il 4,9% del totale e la plastica biodegradabile e quella compostabile il 4,7% del totale.

3. Parte sperimentale

Gli oggetti di studio di questo lavoro sono due flussi distinti di materiali: un flusso a base di polietilene tereftalato ed un flusso a base di polietilene ad alta densità.

L'obiettivo è quello di simulare l'influenza delle condizioni di degradazione e di contaminazione su entrambi i lotti, ciascuno dei quali è idealmente rappresentativo di un flusso costituito da una categoria di rifiuto in materiale plastico, dunque studiare l'influenza che i fattori di contaminazione e di degradazione hanno sul materiale.

In particolare, il lotto a base di polietilene tereftalato (PET) è stato volto a simulare una corrente di rifiuti plastici costituita da bottiglie in PET. È quindi stata studiata l'influenza di differenti frazioni di contaminante di polietilene, materiale di cui è generalmente costituito il tappo, e di due diverse condizioni di degradazione: fotodegradazione e degradazione termica in presenza di umidità.

Il lotto a base di polietilene ad alta densità (HDPE) è stato invece volto a simulare una corrente di rifiuti costituita da bottiglie e flaconi in HDPE. È stata studiata l'influenza di due diverse condizioni di degradazione: fotodegradazione e degradazione termica in presenza di tensioattivi assieme all'influenza data dalla presenza in differenti frazioni di contenuto di due diversi contaminanti:

- polietilene tereftalato, generalmente contenuto nelle etichette di questa categoria di imballaggi;
- polipropilene, materiale con cui sono mediamente realizzati i tappi.

La trattazione della fase sperimentale e la discussione dei risultati verranno quindi divise rispetto ai due flussi, che, per semplicità, verranno chiamati "Lotto polietilene tereftalato" e "Lotto polietilene ad alta densità".

3.1. Materiali

In questa sezione vengono descritti i materiali che sono stati utilizzati durante la fase sperimentale.

3.1.1. Lotto polietilene tereftalato

Per la prima parte di sperimentazione sono stati realizzati tre diversi lotti a base di polietilene tereftalato (PET) PPK FR della Plastipak Italia. Il PPK FR è un polimero ad alto peso molecolare *Food-grade*, ovvero conforme al contatto con alimenti, quindi, per esempio, adatto alla realizzazione di bottiglie in PET, oggetto di studio di questo lavoro.

In *Tabella 1* è riportata la scheda tecnica del materiale utilizzato.

Parametro	Valore	Unità	Metodologia test
Viscosità intrinseca	0,8	dl/g	ASTM D4603:03
Contenuto di acetaldeide	1	ppm	PPK-49
Colore l	70	-	PPK-60
Colore b	1	-	PPK-60
Punto di fusione	249	° C	PPK-59
Contenuto di acqua	0,4	% m/m	PPK-58
Massa per 100 pellet	1,8	g	PPK-55

Tabella 1: scheda tecnica PET PPK FR di Plastipak Italia.

Per ciascuno dei tre lotti a base PET è stata poi inserito un diverso contenuto di contaminante di polietilene ad alta densità (HDPE) Rigidex® HD6070EA della INEOS Polyolefins. Il Rigidex® HD6070EA è un polietilene ad alta densità con una stretta distribuzione del peso molecolare, adatto alla realizzazione, per esempio, di tappi di bottiglie, oggetto di indagine di questa parte di lavoro sperimentale.

In Tabella 2 è riportata la scheda tecnica del materiale utilizzato.

Parametro	Valore	Unità	Metodologia test
Densità	960	kg/m ³	ISO 1872
Melt Flow Rate	7,6	g/(10 min)	ISO 1133 – 2,16 kg di carico
Modulo elastico	1500	MPa	ISO 527 – 1&2 (1B)
Sforzo a snervamento	31	MPa	ISO 527 – 1&2 (1B)
Resistenza agli urti (resilienza) Charpy	4,0	kJ/m ²	ISO 179 – 23° C
Resistenza al cracking (ESCR)	60	h	ASTM 1693 – 23° C

Tabella 2: scheda tecnica HDPE Rigidex® HD6070EA di INEOS Polyolefins.

3.1.2. Lotto polietilene ad alta densità

Per la seconda parte di sperimentazione sono stati realizzati tre lotti a base di polietilene ad alta densità (HDPE) ERACLENE® BB82 della Versalis. L'ERACLENE® BB82 è un polimero indicato per la produzione di contenitori di capacità compresa fra i 20 ed i 220 L, adatti anche al trasporto di merci pericolose. È caratterizzato da una larga distribuzione di pesi molecolari, che conferisce buona resistenza allo stress cracking con un'elevata rigidità. Questo materiale è quindi adatto alla realizzazione di bottiglie e flaconi di HDPE, oggetto di studio.

In Tabella 3 è riportata la scheda tecnica del materiale utilizzato.

Parametro	Valore	Unità	Metodologia test
Melt Flow Rate	0,15	g/(10 min)	ISO 1133 – 190° C/5 kg
Melt Flow Rate	5	g/(10 min)	ISO 1133 – 190° C/21,6 kg
Densità	0,954	g/cm ³	ISO 1183
Punto di fusione	132	° C	Metodo interno
Temperatura infragilimento	< -60	° C	ASTM D746
Temperatura rammollimento Vicat	127	° C	ISO 306/A – 1 kg
Sforzo a snervamento	27	MPa	ISO 527
Sforzo a rottura	30	MPa	ISO 527
Deformazione a snervamento	-	%	ISO 527
Allungamento a rottura	> 600	%	ISO 527
Modulo a flessione	1200	MPa	ISO 178
Durezza Shore D	65	-	ISO 868A
Resistenza ai tensioattivi	> 750	h	ASTM D1693 (B)

Tabella 3: scheda tecnica HDPE ERACLENE® BB82 di Versalis.

Per ciascuno dei tre lotti di HDPE sono stati introdotti, in differenti percentuali, due differenti contaminanti:

- polietilene tereftalato PPK FR della Plastipak Italia, la cui scheda tecnica è riportata all'interno della *Tabella 1*;
- polipropilene Moplen HP500N della LyondellBasell.

Il polipropilene (PP) Moplen HP500N della LyondellBasell è un polimero indicato per generiche applicazioni per stampaggio ad iniezione, conforme al contatto con alimenti. Questo materiale è dunque indicato, per esempio, per la realizzazione di tappi di bottiglie e flaconi di PE, oggetto di studio di questa fase di sperimentazione.

In *Tabella 4* è riportata la scheda tecnica del materiale utilizzato.

Parametro	Valore	Unità	Metodologia test
Melt Flow Rate	12	g/(10 min)	ISO 1133-1 – 230° C/2,16 kg
Densità	0,90	g/cm ³	ISO 1183-1
Modulo elastico	1400	MPa	ISO 527-1, -2
Sforzo a snervamento	35	MPa	ISO 527-1, -2
Allungamento a rottura	> 50	%	ISO 527-1, -2
Allungamento a snervamento	10	%	ISO 527-1, -2
Resistenza agli urti (resilienza) Charpy	4	kJ/m ²	ISO 179 – Notched, 23° C, Type 1, Edgewise, Notch A
Temperatura rammollimento Vicat	153	° C	ISO 306 – A/50 N
Temperatura rammollimento Vicat	85	° C	ISO 306 – B50
Temperatura inflessione per calore (HDT)	95	° C	ISO 75B-1, -2 – 0,45 MPa, non ricotto

Tabella 4: scheda tecnica PP Moplen HP500N di LyondellBasell

3.2. Preparazione del lotto polietilene tereftalato

3.2.1. Definizione della composizione dei lotti

Per la determinazione del contenuto di polietilene all'interno dei lotti di PET è stato eseguito un esperimento volto a determinare, all'interno di un ragionevole intervallo, il contenuto di poliolefine (principalmente PE e PP) che permane all'interno di un flusso di PET che ha precedentemente subito un processo di separazione.

In uno studio condotto da Roosern et al. [5], è stato identificato il contenuto in peso della frazione di sottocomponenti e di residui mediamente presenti all'interno di diversi comuni imballaggi ad uso civile.

In riferimento alle bottiglie di PET è stato osservato che l'imballaggio è composto dai seguenti sottocomponenti separabili: la bottiglia o corpo centrale, il tappo e l'etichetta.

I materiali plastici che mediamente compongono l'imballaggio nella sua interezza sono: polietilene tereftalato, contenuto principalmente nel corpo centrale; polietilene, materiale in cui è mediamente realizzato il tappo e polipropilene, che può essere presente nelle etichette e nei tappi.

Le bottiglie di PET presentano una composizione perlopiù omogenea, caratterizzata dalla presenza di PET per $\approx 81\%_{wt}$.

Il riciclo meccanico delle materie polimeriche, di cui è stato discusso nella sezione precedente, comincia dalla raccolta differenziata degli imballaggi post consumo e da un'attenta attività di selezione degli imballaggi di materiale polimerico a cui seguono una fase di macinazione meccanica, una fase di lavaggio ed uno step di separazione per flottazione.

Durante la fase di separazione i materiali vengono suddivisi in funzione della loro densità. I materiali macinati e ridotti a scaglie vengono introdotti all'interno di una vasca d'acqua, dove subiscono separazione per via fisica tramite galleggiamento. In funzione della densità una frazione delle scaglie si depositerà al fondo e la frazione rimanente si raccoglierà invece alla superficie.

In riferimento al caso delle scaglie di PET da bottiglie, la componente di materiale che viene recuperata è quella relativa alla frazione di materiale accumulatasi al fondo.

Per la determinazione della frazione di contaminanti è stato preso in analisi un campione composto per la maggior parte di scaglie di PET derivanti dalla macinazione di bottiglie ed ottenuto in seguito dei processi di separazione.

Sono stati prelevati tre campioni, che sono stati pesati ed i cui dati sono riportati all'interno della *Tabella 5*, e le scaglie sono state disperse all'interno di una soluzione acquosa contenente tensioattivo (sapone per piatti concentrato) in concentrazione 0,2 g/L. È seguita quindi una fase di vigorosa mescolazione per ciascuno dei tre campioni per circa un minuto e successivamente i campioni sono stati lasciati riposare per una trentina di minuti.

Denominazione Campione	Massa (g)
Campione 1	10,0
Campione 2	20,0
Campione 3	30,0

Tabella 5: determinazione della massa iniziale dei campioni analizzati.

Sono quindi state separate manualmente la frazione galleggiante da quella sedimentata, entrambe sono state lavate, tamponate e pesate, ed i dati sono riportati all'interno della *Tabella 6*.

Denominazione campione	Massa frazione sedimentata (g)	Massa frazione galleggiante (g)
Campione 1	$9,3801 \pm 0,0001$	$0,1688 \pm 0,0001$
Campione 2	$19,2052 \pm 0,0001$	$0,1389 \pm 0,0001$
Campione 3	$29,5090 \pm 0,0001$	$0,1605 \pm 0,0001$

Tabella 6: massa della frazione sedimentata e massa della frazione galleggiante dei campioni analizzati.

È stata poi determinata la massa recuperata per ciascuno dei campioni, come indicato dall'*Equazione 2*.

$Massa\ recuperata = Massa\ frazione\ galleggiante + Massa\ frazione\ sedimentata$

Equazione 2: determinazione della massa recuperata.

Avendo ipotizzato per semplicità che il materiale accumulatosi alla superficie in seguito alla separazione per densità fosse costituito interamente da PE e che tutto il materiale sedimentato fosse costituito unicamente da PET, in accordo con l'Equazione 3, è stata calcolata la frazione di PE contenuta in ciascun campione.

$$Frazione\ di\ PE = \frac{Massa\ frazione\ galleggiante}{Massa\ recuperata}$$

Equazione 3: determinazione della frazione di PE.

Le frazioni di PE ottenute sono state riportate all'interno della *Tabella 7*.

Denominazione campione	Frazione di PE (%wt)
Campione 1	≈ 2
Campione 2	≈ 0,7
Campione 3	≈ 0,5

Tabella 7: frazione di PE per i campioni analizzati.

Rispetto ai risultati ottenuti, sono stati presi in considerazione il valore minimo ed il valore massimo ottenuti per le frazioni di PE, così da valutare uno scenario in cui la frazione di contaminante sia modesta ed uno scenario, meno favorito, in cui il contaminante è contenuto in quantità invece più elevate.

Sono quindi state definite tre composizioni per i lotti a base di PET:

- PET 100%_{wt};
- PET con 0,5%_{wt} di PE;
- PET con 2%_{wt} di PE.

3.2.2. Compounding

Per la fase di compounding dei tre lotti a base di polietilene tereftalato con diverso contenuto di polietilene è stato usato l'estrusore bivite modello Process 11 di Thermo Fisher Scientific. Si tratta di un estrusore che lavora a bocca affamata e che presenta due viti co-rotanti aventi diametro pari a 11 mm posizionate all'interno di un cilindro riscaldato.

Il cilindro riscaldato ha una lunghezza pari a 40 L/D e presenta 7 zone, che possono raggiungere una temperatura massima di 350° C.

L'estrusore è dotato poi di due dosatori: uno per l'inserimento del polimero ed il secondo per l'eventuale inserimento di carica.

Dalla testa dell'estrusore il materiale esce sottoforma di filamento continuo, che viene poi fatto passare in una vasca di raffreddamento per poi essere asciugato con aria compressa prima di essere pellettizzato da una taglierina per linea di estrusione.

In *Figura 11* è riportato il set-up di estrusione che, da destra verso sinistra, prevede: l'estrusore bivite Process 11 di Thermo Fisher, la vasca di raffreddamento e, infine, la taglierina per linea di estrusione.

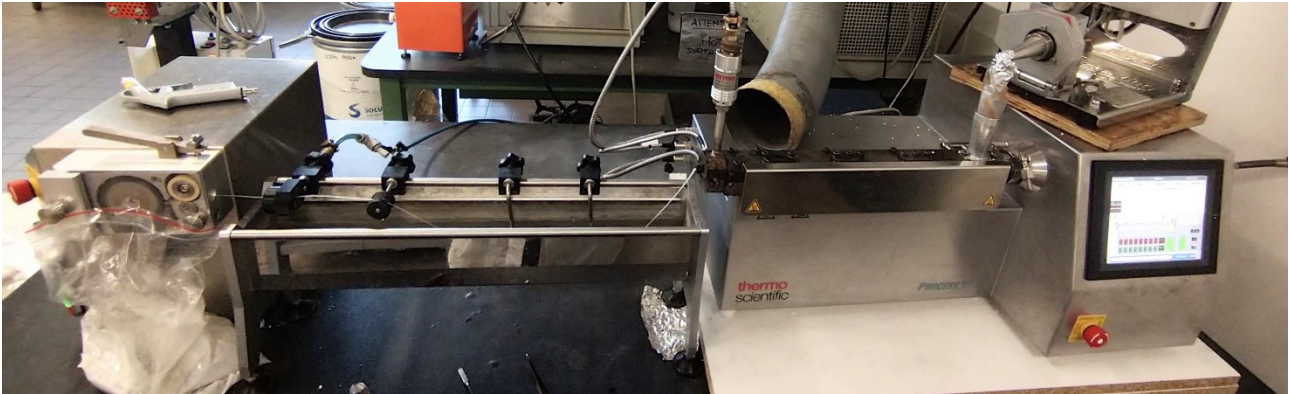


Figura 11: set up di estrusione: a sinistra la taglierina per linea di estrusione con sacchetto per la raccolta dei pellet; al centro la vasca di raffreddamento con la stazione di asciugatura ad aria compressa e a destra l'estrusore bivate Process 11 di Thermo Fisher.

Dal pannello di controllo situato sull'estrusore è possibile regolare le temperature relative alle 7 zone del cilindro e la velocità delle viti. È inoltre possibile monitorare il valore della pressione interna all'estrusore.

Il profilo dell'estrusore bivate è riportato in *Figura 12*, dove è possibile osservare la distribuzione degli elementi di alimentazione, trasporto, masticazione e scarico.



Figura 12: profilo delle viti dell'estrusore.

Essiccazione:

Prima di procedere all'estrusione dei lotti, il PET è stato fatto essiccare per una notte a 90° C in stufa a vuoto a 200 mbar, in maniera tale da eliminare il contenuto di umidità residua presente nei granuli.

Compounding:

Per la fase di compounding dei tre lotti a base di polietilene tereftalato i parametri di processo sono stati mantenuti costanti: la temperatura delle zone delle viti è stata impostata a 270° C, tranne che per la zona sottostante al feeder, in cui è stata settata una temperatura pari a 240° C; alle viti è stata imposta una velocità di 50 rpm; è stata mantenuta una portata di circa 205 grammi/ora ed è stato impiegato un ugello alla testa dell'estrusore con diametro di 2,5 mm.

3.2.3. Realizzazione delle piastre e dei campioni per le successive caratterizzazioni

Essiccazione:

Precedentemente alla fase di stampaggio i pellet sono stati fatti essiccare in stufa in vuoto per una notte a 90° C a 200 mbar.

Realizzazione delle piastre:

Per la realizzazione delle piastre è stata usata la pressa P200T della Collin, riportata in *Figura 13*. Si tratta di una pressa a piani paralleli riscaldati per la compressione dei materiali nella forma desiderata. Lo strumento è costituito da due piatti, di cui uno mobile e uno fisso, all'interno dei quali si posizionano due lastre metalliche. Tra le lastre metalliche, che sono ricoperte da uno strato di Teflon, si posiziona lo stampo.



Figura 13: pressa P200T Collin.

In questo caso è stato utilizzato uno stampo quadrato di lato 17 cm e spessore di 2 mm.

Il processo di stampaggio a caldo si articola nei seguenti passaggi:

- impostazione della temperatura dei piatti desiderata per lo stampaggio;
- distribuzione omogenea del materiale (in questo caso ≈ 70 g) all'interno dello stampo, già posizionato su una delle due lastre;
- collocamento della seconda lastra sullo stampo e successivo posizionamento delle lastre sui piani della pressa una volta che è stata raggiunta la temperatura imposta;
- chiusura dello sportello della pressa, avvicinamento dei piani e fase di pre-riscaldamento per portare a fusione i pellet;
- avvicinamento totale dei piatti, impostazione della pressione desiderata ed esecuzione di una serie di degasaggi ($\approx 15/20$ per evitare la formazione di bolle);
- pressatura per il tempo necessario;
- raffreddamento a piatti ravvicinati ed in pressione con un sistema ad acqua;
- allontanamento dei piatti della pressa e rimozione manuale delle lastre metalliche e, infine, rimozione della lastra dallo stampo.

Per ciascuna piastra, indipendentemente dalla composizione del materiale di partenza, è stato effettuato uno step di pre-riscaldamento per 2 minuti, seguito da 15-20 degasaggi ed uno step di pressatura per 2 minuti a 100 bar.

Le temperature di pressatura, differenti per i tre lotti sono riportate all'interno della *Tabella 8*.

Denominazione lotto	Temperatura pressa (° C)
PET	275
PET con 0,5% _{wt} in PE	280
PET con 2,0% _{wt} in PE	285

Tabella 8: temperature impiegate nel processo di pressatura.

Sono state realizzate 11 piastre per ciascun lotto.

Realizzazione dei campioni per reologia:

La pressa P200T della Collin è stata usata anche per la realizzazione dei campioni per prove reologiche. Sono stati ottenuti i campioni per le prove di reologia per ciascuno dei tre materiali in pellet estrusi e con i materiali vergini da sacco (PET e HDPE).

In questo caso lo stampo utilizzato è costituito da quattro impronte a forma di disco con diametro pari a 25 mm e spessore pari a 1 mm.

I campioni sono stati ottenuti con un processo analogo a quello precedentemente riportato. I parametri di processo impiegati nella realizzazione dei campioni per le prove reologiche per i tre lotti estrusi in pellet e per il PET vergine da sacco sono riportati all'interno della *Tabella 9*.

Parametro	Valore
Temperatura pressa (° C)	270
Tempo di pre-riscaldamento (min)	2
Pressione (bar)	100
Tempo di stampaggio (min)	1

Tabella 9: parametri di processo di stampaggio a caldo per lotti estrusi e PET vergine da sacco.

I parametri di processo per la realizzazione dei campioni per le prove reologiche per l'HDPE vergine da sacco sono riportati nella *Tabella 10*.

Parametro	Valore
Temperatura pressa (° C)	190
Tempo di pre-riscaldamento (min)	2
Pressione (bar)	100
Tempo di stampaggio (min)	1

Tabella 9: parametri di processo di stampaggio a caldo per HDPE vergine da sacco.

3.2.4. Simulazione delle condizioni di degradazione

Durante questa fase di sperimentazione sono state simulate, sulle piastre in PET a differente contenuto di PE precedentemente ottenute, due diverse condizioni di degradazione: fotodegradazione e degradazione per effetto combinato di temperatura e umidità.

Simulazione delle condizioni di fotodegradazione:

La simulazione delle condizioni di fotodegradazione è stata eseguita impiegando uno strumento per l'esecuzione di test di fotoinvecchiamento accelerato in condizioni controllate denominato SEPAP 12/24 di Atlas, riportato in *Figura 14*.

Questo macchinario è stato sviluppato con l'intento di realizzare uno strumento analitico volto ad indagare l'evoluzione chimica a livello molecolare del materiale in esame e a comprendere i fenomeni di invecchiamento naturali osservati per i materiali impiegati per applicazioni *outdoor*.

Il SEPAP 12/24 è volto infatti a replicare i cambiamenti chimici responsabili della graduale diminuzione delle proprietà dei materiali polimerici, in condizioni di laboratorio controllate ed accelerate, simili a quelli che si aspetterebbe siano raggiungibili in condizioni di invecchiamento naturale in periodi prolungati.



Figura 14: strumento SEPAP 12/24 di Atlas.

Il macchinario dispone di quattro lampade a vapori di mercurio contenute all'interno di bulbi in borosilicato disposte ai vertici della camera, che emettono radiazioni discrete alle lunghezze d'onda di 290, 313, 365, 405, 436, 547 e 579 nm. La radiazione luminosa emessa non ha lo scopo di simulare la radiazione solare, ma di indurre i medesimi processi fotochimici che vengono indotti dalla radiazione solare su di un lungo periodo.

Lo strumento presenta, al centro della camera, un carosello rotante sul quale i materiali, tipicamente film sottili, possono essere appesi per poi essere omogeneamente esposti alla radiazione delle lampade.

La temperatura interna allo strumento può essere impostata fra i 45 e gli 80° C, con una precisione di $\pm 2^\circ$ C.

Dal pannello di controllo è possibile impostare la durata della complessiva della prova e, durante la prova stessa, è possibile monitorare la temperatura presente all'interno della camera misurata da una termocoppia posizionata sul carosello.

Per la simulazione delle condizioni di fotodegradazione con SEPAP 12/24, per ciascun lotto, sono state selezionate 4 piastre, per un totale di 12 piastre complessive.

Al fine di garantire un'esposizione quanto più omogenea per i tre lotti e di ottimizzare gli spazi, nove piastre sono state appoggiate ai lati della camera e tre piastre sono state invece montate sulle pareti del carosello rotante per mezzo di ganci, come rappresentato schematicamente in *Figura 15*.

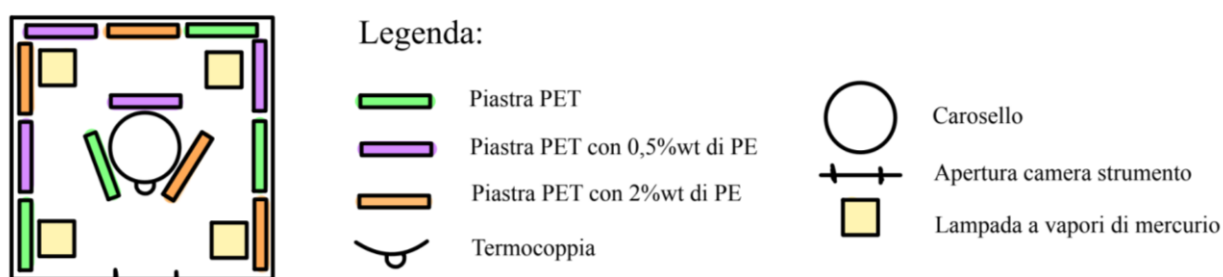


Figura 15: schematizzazione della disposizione delle piastre dei tre lotti nella camera del SEPAP 12/24 con legenda.

Durante il posizionamento delle piastre appoggiate alle pareti della camera è stata fatta attenzione a non creare evidenti sovrapposizioni, avendo cura inoltre che i campioni non finissero a contatto diretto con i bulbi delle lampade a mercurio.

Le tre piastre montate sul carosello rotante, una per ciascun lotto, sono state posizionate in modo da non coprire la termocoppia, in maniera tale da non interferire con la misurazione della temperatura interna alla camera.

In *Figura 16* è riportata infine la reale disposizione delle piastre all'interno della camera dello strumento.



Figura 16: disposizione reale delle piastre all'interno della camera dello strumento SEPAP 12/24.

La simulazione della condizione di fotodegradazione tramite SEPAP 12/24 è stata condotta alla temperatura di 60° C per un periodo complessivo di circa 150 ore.

Simulazione delle condizioni di degradazione termica in presenza di umidità:

Per la simulazione della termodegradazione è stata impiegata una stufa, al fondo della quale è stato posizionato un becher pieno di acqua per la produzione di umidità.

Sono state selezionate quattro piastre per ciascun lotto, che, successivamente, sono state posizionate su due griglie da forno, in maniera che non vi fosse sovrapposizione fra i campioni.

La disposizione delle piastre all'interno dello strumento è riportata in *Figura 17*.



Figura 17: disposizione delle piastre all'interno della stufa.

La condizione di degradazione per effetto combinato di temperatura e di umidità è stata condotta in stufa alla temperatura di 80° C in presenza di umidità per un periodo complessivo di circa 150 ore.

3.2.5. Estrusione dei materiali degradati

Per poter eseguire la ri-estrazione dei materiali degradati, le piastre sono state anzitutto macinate.

Granulazione:

Per la macinazione delle piastre è stato utilizzato il granulatore Piovan, riportato in *Figura 18*.

Il materiale va inserito all'interno di questo strumento attraverso l'apertura superiore, dalla quale poi cade nella camera di granulazione, che ospita una lama rotante.

I granuli di polimero vengono infine recuperati dall'apertura inferiore dello strumento, da cui è possibile recuperare l'eventuale materiale rimasto all'interno della camera.



Figura 18: granulatore Piovan.

I frammenti di materiale ottenuti con questo macchinario, riportati in *Figura 19*, possono essere poi eventualmente mescolati con altri polimeri in forma di pellet e impiegati per alimentare l'estrusore bivate.



Figura 19: frammenti delle piastre ottenuti per macinazione con il granulatore Piovan.

Sono state macinate assieme le piastre presentanti la stessa composizione ed il medesimo meccanismo di degradazione. Sono quindi stati ottenuti 6 flussi di materiale:

- PET degradato 150h in stufa, denominato “PET 150h STUFA”;
- PET degradato 150h in SEPAP, denominato “PET 150h SEPAP”;
- PET con 0,5%_{wt} in PE degradato 150h in stufa, denominato “PET con 0,5%_{wt} in PE 150h STUFA”;

- PET con 0,5%_{wt} in PE degradato 150h in SEPAP, denominato “PET con 0,5%_{wt} in PE 150h SEPAP”;
- PET con 2%_{wt} in PE degradato 150h in stufa, denominato “PET con 2%_{wt} in PE 150h STUFA”;
- PET con 2%_{wt} in PE degradato 150h in SEPAP, denominato “PET con 2%_{wt} in PE 150h SEPAP”.

Essiccazione:

Precedentemente alla fase di estrusione i granuli di materiale sono stati fatti essiccare in stufa in vuoto per una notte a 90° C a 200 mbar.

Estrusione:

Per l’estrusione dei sei flussi di materiale degradato è stato impiegato l’estrusore bivate modello Process 11 di Thermo Fisher Scientific, le cui specifiche ed il cui funzionamento sono stati precedentemente trattati nella sezione 3.2.2.

Il profilo di temperatura impiegato durante la fase di estrusione per le diverse zone del cilindro riscaldato, ed uguale per i sei lotti, è riportato in *Tabella 10*. Alle viti è stata applicata una velocità pari a 50 rpm ed è stato impiegato, alla testa dell’estrusore, un ugello di diametro 2,5 mm.

Zona estrusore	Zona Die	Zona 8	Zona 7	Zona 6	Zona 5	Zona 4	Zona 3	Zona 2
Temperatura (° C)	270	270	260	260	250	250	250	250

Tabella 10: parametri di processo per l’estrusione dei lotti a base PET degradati.

3.2.6. Produzione dei provini di reologia e per le prove meccaniche

Successivamente all’ottenimento dei pellet dei lotti di materiale degradato sono stati ottenuti, per pressatura a caldo, i provini per le prove di reologia e quelli per le prove meccaniche.

La fase di pressatura a caldo è stata eseguita per mezzo della pressa P200T della Collin, il cui funzionamento e le cui specifiche sono state descritte all’interno della sezione 3.2.3.

Essiccazione:

Precedentemente alla fase di pressatura a caldo, i pellet di ciascun lotto sono stati fatti essiccare in stufa in vuoto per una notte a 90° C a 200 mbar.

Realizzazione dei provini per reologia:

Lo stampo utilizzato per l’ottenimento per i campioni per prove reologiche è costituito da quattro impronte a forma di disco con diametro pari a 25 mm e spessore pari a 1 mm.

I parametri di processo, uguali per tutti e sei i lotti di materiale degradato, sono riportati all’interno della *Tabella 11*.

Parametro	Valore
Temperatura pressa (° C)	270
Tempo di pre-riscaldamento (min)	2
Pressione (bar)	100
Tempo di stampaggio (min)	1

Tabella 11: parametri di processo di pressatura a caldo per provini di reologia con lotti a base PET degradati.

Realizzazione dei provini per le prove meccaniche:

Per lo svolgimento delle prove meccaniche è stato necessario ottenere dei provini avente geometria appropriata.

Inizialmente sono stati realizzati dei campioni con geometria ad osso di cane per pressatura a caldo con uno stampo di geometria appropriata. Questo metodo è stato però prontamente scartato in quanto è stata riscontrata la presenza di porosità all'interno di ognuno dei provini prodotti, come riportato in *Figura 20*.



Figura 20: porosità interne ai provini a geometria ad osso di cane ottenuti per pressatura a caldo.

Successivamente sono poi stati ottenuti provini per fustellatura con una fustella avente geometria ad osso di cane a partire da piastre sottili ($\approx 600 \mu\text{m}$) quadrate ottenute per pressatura a caldo. Anche questo metodo è stato però poi escluso a causa della difficoltà nell'ottenimento di provini integri o privi di intagli. In *Figura 21* sono riportati due campioni ottenuti con questo metodo che presentano le criticità delineate.



Figura 21: provini ottenuti per fustellatura con testa a geometria ad osso di cane.

Infine, è stato deciso di realizzare i provini aventi geometria rettangolare ottenuti per fustellatura a partire da piastre quadrate di spessore di circa $600 \mu\text{m}$ prodotte per pressatura a caldo. In *Figura 22* è riportato un provino ottenuto mediante questa tecnica.



Figura 22: provini a geometria rettangolare ottenuti per fustellatura.

I parametri di processo impiegati per l'ottenimento della piastra sottile ottenuta per stampaggio, da cui sono poi stati ricavati i provini per prove meccaniche per fustellatura, sono riportati nella *Tabella 12*.

Parametro	Valore
Temperatura pressa (° C)	270
Tempo di pre-riscaldamento (min)	2
Pressione (bar)	100
Tempo di stampaggio (min)	1

Tabella 12: parametri di processo della pressatura a caldo per l'ottenimento delle piastre per le prove meccaniche.

3.3. Preparazione del lotto polietilene ad alta densità

3.3.1 Definizione della composizione dei lotti

Il contenuto di contaminanti presenti all'interno dei lotti a base di polietilene ad alta densità è stato determinato a partire da uno studio condotto da Roosern et al. [5]. All'interno di questo lavoro, gli autori hanno identificato il contenuto in peso della frazione di sottocomponenti mediamente presenti all'interno di diversi comuni imballaggi ad uso civile, fra cui i flaconi e le bottiglie in PE. È stato determinato che questa tipologia di imballaggi è composta da tre sottocomponenti fra loro separabili: corpo centrale, etichetta e tappo.

È stato determinato inoltre che i materiali plastici in cui sono mediamente realizzati i flaconi e le bottiglie di HDPE sono: polietilene, di cui è costituito per la maggior parte il corpo centrale; polipropilene, contenuto principalmente nel tappo e polietilene tereftalato, materiale in cui è generalmente realizzata l'etichetta. In particolare, è stato osservato che la frazione di polietilene ad alta densità costituisce, in media, circa il 77,5 %_{wt} della composizione totale; la frazione di polietilene \approx 11,5 %_{wt} e la frazione di polietilene tereftalato \approx 1,2 %_{wt} del totale.

Sono quindi stati realizzati tre differenti lotti a base HDPE a diverso contenuto della frazione di contaminante:

- HDPE 100%_{wt};
- HDPE con 10%_{wt} PP;
- HDPE con 10%_{wt} PP e 2%_{wt} PET.

La definizione delle composizioni dei tre lotti è stata dunque volta ad indagare l'influenza data dalla presenza del contaminante a contenuto maggioritario (polipropilene) e, in un differente lotto, l'influenza determinata della compresenza di polipropilene e polietilene tereftalato, rispetto ad un lotto di riferimento costituito unicamente da polietilene ad alta densità.

3.3.2. Compounding

Per la fase di compounding dei tre lotti è stato impiegato l'estrusore bivate modello Process 11 di Thermo Fisher Scientific, le cui specifiche ed il cui funzionamento sono state precedentemente trattato nella sezione 3.2.2.

I profili di temperatura imposti alle diverse zone del cilindro riscaldato durante la fase di compounding sono, per ciascuno dei lotti, riportati in *Tabella 13*. Durante questa fase, per tutti e tre i lotti, è stata imposta poi una velocità alle viti pari a 100 rpm ed è stato impiegato, alla testa dell'estrusore, un ugello di diametro di 2,5 mm.

Nome lotto	T. Zona Die (° C)	T. Zona 8 (°C)	T. Zona 7 (° C)	T. Zona 6 (°C)	T. Zona 5 (° C)	T. Zona 4 (°C)	T. Zona 3 (° C)	T. Zona 2 (° C)
PE 100% _{wt}	230	230	230	230	230	230	230	250
PE con 10% _{wt} PP	230	230	230	230	230	230	230	250
PE con 10% _{wt} PP e 2% _{wt} PET	250	250	240	240	240	230	230	230

Tabella 13: profilo di temperatura delle zone dell'estrusore per i lotti a base polietilene.

3.3.3. Realizzazione delle piastre e dei campioni per le successive caratterizzazioni

Durante questa fase di sperimentazione, per ciascun lotto, sono stati realizzati, per pressatura a caldo, le piastre per la simulazione delle condizioni di degradazione ed i campioni per le prove reologiche con i pellet ottenuti dalla precedente fase di compounding.

Lo strumento utilizzato per la pressatura a caldo è la pressa P200T della Collin, il cui funzionamento e le cui specifiche sono state descritte all'interno della sezione 3.2.3.

Realizzazione delle piastre:

Analogamente a quanto è stato fatto per il lotto a base di polietilene tereftalato, è stato impiegato uno stampo quadrato di lato 17 cm e avente spessore di 2 mm.

Per l'ottenimento di ciascuna piastra sono stati impiegati circa 50 grammi di materiale, i cui pellet sono stati distribuiti uniformemente all'interno dello stampo.

I parametri di processo impiegati durante la fase di pressatura a caldo sono riportati all'interno della *Tabella 14*.

Parametro	Valore lotto PE 100% _{wt}	Valore lotto PE con 10% _{wt} PP	Valore lotto PE con 10% _{wt} PP e 2% _{wt} PET
Temperatura pressa (° C)	230	230	250
Tempo di pre-riscaldamento (min)	2	2	2
Pressione (bar)	100	100	100
Tempo di stampaggio (min)	1	1	1

Tabella 14: parametri di processo per la pressatura a caldo per l'ottenimento di piastre con i lotti a base polietilene.

Sono state ottenute 9 piastre per ciascun lotto.

Realizzazione dei campioni di reologia:

In questa fase sono stati ottenuti i campioni di reologia, con i pellet ricavati dalla fase di compounding, per i tre lotti a base polietilene e per il polietilene ad alta densità da sacco.

Lo stampo utilizzato per l'ottenimento per i campioni per prove reologiche è costituito da quattro impronte a forma di disco con diametro pari a 25 mm e spessore pari a 1 mm.

I parametri di processo impiegati per i tre lotti estrusi e per HDPE da sacco sono riportati in *Tabella 15*.

Parametro	Valore lotto PE 100%_{wt}	Valore lotto PE con 10%_{wt} PP	Valore lotto PE con 10%_{wt} PP e 2%_{wt} PET	Valore HDPE da sacco
Temperatura pressa (° C)	230	230	250	190
Tempo di pre-riscaldamento (min)	2	2	2	2
Pressione (bar)	100	100	100	100
Tempo di stampaggio (min)	1	1	1	1

Tabella 15: parametri di processo per l'ottenimento di campioni di reologia per i lotti a base polietilene e per HDPE da sacco.

3.3.4. Simulazione delle condizioni di degradazione

In questa fase sono state simulate, sulle piastre in polietilene a differente contenuto di contaminanti precedente ottenute, due diverse condizioni di degradazione: fotodegradazione e degradazione termica in presenza di tensioattivi.

Simulazione delle condizioni di fotodegradazione:

La simulazione delle condizioni di fotodegradazione è stata eseguita impiegando lo strumento SEPAP 12/24 di Atlas, il cui funzionamento e le cui specifiche sono state discusse nella sezione 3.2.4.

Sono state quindi, per questo scopo, selezionate per ciascun lotto 3 piastre, per un totale di 9 piastre complessive.

Al fine di garantire un'esposizione quanto più omogenea per i tre lotti, sei piastre sono state appoggiate ai lati della camera e tre piastre, una per ciascun lotto, sono state invece montate sul carosello rotante per mezzo di ganci. In *Figura 22* è riportata una rappresentazione schematica della disposizione delle piastre all'interno della camera dello strumento.

La simulazione della condizione di fotodegradazione è stata poi condotta alla temperatura di 60° C per un periodo complessivo di circa 300 ore.

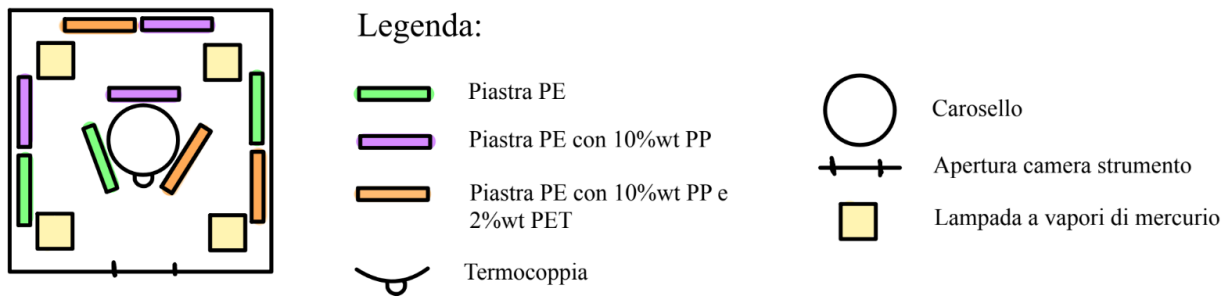


Figura 22: rappresentazione schematica della disposizione delle piastre a base polietilene all'interno della camera dello strumento.

Simulazione delle condizioni di degradazione termica in presenza di tensioattivi:

Per la simulazione della degradazione termica in presenza di tensioattivi sono state selezionate 4 piastre per ciascun lotto, per un totale di 12 piastre e sono state immerse, all'interno di teglie, in una soluzione acquosa contenente tensioattivi (sapone liquido concentrato). Le teglie sono poi state posizionate su delle griglie e poste all'interno di una stufa. Affinché le piastre fossero poi completamente sommerse dalla soluzione sono stati posizionati dei pesi, come riportato in Figura 23. Per tutta la durata della prova il livello della soluzione è stato mantenuto costante, rabboccando quindi di acqua quando necessario affinché le piastre risultassero sempre sommerse.

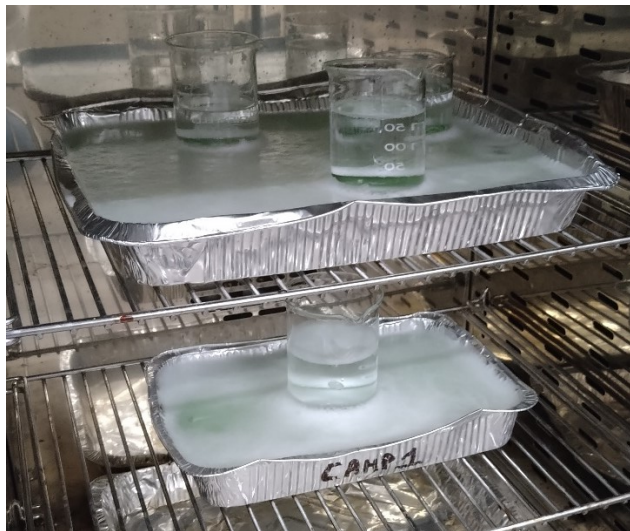


Figura 23: piastre a base polietilene sommerse dalla soluzione acquosa contenente tensioattivi, posizionate nella camera della stufa.

La simulazione della condizione di termodegradazione in presenza di tensioattivi è stata condotta alla temperatura di 80° C per un periodo complessivo di circa 300 ore.

3.3.5. Estrusione dei materiali degradati

Prima di poter eseguire la fase di ri-estrazione delle piastre degradate, una piastra per lotto per ciascuna condizione di degradazione è stata fustellata per l'ottenimento di un provino per prova di reologia. Successivamente è stato eseguito uno step di macinazione.

Fustellatura:

Durante questa fase è stata individuata una piastra per ciascun lotto per ambedue le condizioni di degradazione ed è stata eseguita una fustellatura con fustella circolare per l'ottenimento di campioni per prove reologiche.

Per i campioni degradati in SEPAP 12/24 sono state fustellate le tre piastre, una per composizione, montate sul carosello per mezzo di ganci, al fine di garantire omogeneità dell'esposizione alla radiazione emessa dalle quattro lampade a vapori di mercurio.

Per i campioni immersi in soluzione sono state fustellate tre piastre, una per composizione, presenti all'interno della stessa teglia, così che la concentrazione di tensioattivi in soluzione acquosa fosse la medesima.

Granulazione:

La fase di frammentazione delle piastre è avvenuta per mezzo del granulatore Piovan, il cui funzionamento è stato descritto nella sezione 3.2.5.

Sono state frantumate assieme le piastre aventi la stessa composizione e che avevano subito le medesime condizioni di degradazione.

Sono quindi stati ottenuti sei flussi di materiale:

- PE 100%_{wt} degradato in stufa;
- PE 100%_{wt} degradato in SEPAP;
- PE con 10%_{wt} PP degradato in stufa;
- PE con 10%_{wt} PP degradato in SEPAP;
- PE con 10%_{wt} PP e 2%_{wt} PET degradato in stufa;
- PE con 10%_{wt} PP e 2%_{wt} PET degradato in SEPAP.

Estrusione:

Per l'estrusione dei sei flussi di materiale degradato è stato impiegato l'estrusore bivate modello Process 11 di Thermo Fisher Scientific, le cui specifiche ed il cui funzionamento sono stati precedentemente trattati nella sezione 3.2.2.

Il profilo di temperatura impiegato durante la fase di estrusione per le diverse zone del cilindro riscaldato è riportato all'interno della *Tabella 16*.

Alle viti è stata applicata una velocità pari a 100 rpm ed è stato utilizzato, alla testa dell'estrusore, un ugello di diametro 2,5 mm.

Nome lotto	T. Zona Die (° C)	T. Zona 8 (°C)	T. Zona 7 (° C)	T. Zona 6 (°C)	T. Zona 5 (° C)	T. Zona 4 (°C)	T. Zona 3 (° C)	T. Zona 2 (° C)
PE 100% _{wt} degradato in stufa	230	230	230	230	230	230	230	190
PE con 10% _{wt} PP degradato in stufa	230	230	230	230	230	230	230	190
PE con 10% _{wt} PP e 2% _{wt} PET degradato in stufa	250	250	240	240	240	230	230	230

PE 100% _{wt} degradato in SEPAP	250	250	250	250	250	250	250	250
PE con 10% _{wt} in PP degradato in SEPAP	250	250	250	250	250	250	250	250
PE con 10% _{wt} in PP e 2% _{wt} in PET degradato in SEPAP	250	250	250	250	250	250	250	250

Tabella 16: profilo di temperatura per zone per i sei lotti di materiale a base polietilene degradato.

3.3.6. Produzione dei provini di reologia e per le prove meccaniche

Successivamente all'ottenimento dei pellet dei lotti di materiale degradato, sono stati ottenuti, per pressatura a caldo, i campioni per le prove di reologia e quelli per le prove meccaniche.

La fase di pressatura a caldo è stata eseguita per mezzo della pressa P200T della Collin, il cui funzionamento e le cui specifiche sono state descritte all'interno della sezione 3.2.3.

Realizzazione dei provini di reologia:

Lo stampo utilizzato per l'ottenimento per i campioni per prove reologiche è costituito da quattro impronte a forma di disco con diametro pari a 25 mm e spessore pari a 1 mm.

I parametri di processo sono riportati all'interno della *Tabella 17*.

Parametro	PE 100% _{wt} degr. in stufa	PE con 10% _{wt} PP degr. in stufa	PE con 10% _{wt} PP e 2% _{wt} PET degr. in stufa	PE 100% _{wt} degr. in SEPAP	PE con 10% _{wt} PP degr. in SEPAP	PE con 10% _{wt} PP e 2% _{wt} PET degr. in SEPAP
Temperatura pressa (° C)	230	230	250	250	250	250
Tempo di pre- riscaldamento (min)	2	2	2	2	2	2
Pressione (bar)	100	100	100	100	100	100
Tempo di stampaggio (min)	1	1	1	1	1	1

Tabella 17: parametri di processo per pressatura a caldo dei lotti degradati a base polietilene.

Realizzazione dei campioni per prove meccaniche:

I campioni per prove meccaniche sono stati ottenuti per fustellatura a partire da una piastra quadrata di spessore di circa 600 µm, ottenuta per pressatura a caldo. Sono stati ricavati campioni a geometria rettangolare.

I parametri di processo impiegati per la realizzazione delle piastre sottili sono riportati *Tabella 17*.

3.4. Metodi

In questa sezione vengono descritti le tecniche di caratterizzazione reologica, chimica, termica e meccanica impiegate.

3.4.1. Caratterizzazione reologica

La caratterizzazione reologica è stata eseguita per mezzo di un reometro rotazionale. Per questo scopo è stato utilizzato il reometro rotazionale a piatti paralleli ARES, commercializzato da TA Instruments, riportato in *Figura 24*.

Il piatto inferiore dello strumento è connesso ad un motore, che mettendolo in rotazione, impone la deformazione al materiale polimerico in analisi. Il piatto superiore è connesso invece ad un trasduttore di forza, il quale consente di misurare lo sforzo causato dalla deformazione del polimero. Lo strumento, infatti, funziona in controllo di deformazione.

I piatti sono inseriti in una camera dalle pareti in materiale refrattario che consente il mantenimento della temperatura durante la prova e di un'atmosfera controllata (aria o azoto). All'interno della camera il provino viene riscaldato attraverso un flusso di aria compressa (o azoto) preriscaldata; il controllo della temperatura è effettuato attraverso la presenza di due termocoppie.



Figura 24: reometro rotazionale ARES di TA Instruments.

I campioni impiegati durante questa fase di caratterizzazione sono cilindrici, ottenuti per pressatura a caldo come descritto nella sezione 3.2.3, caratterizzati da un diametro di 25 mm, pari a quello dei piatti del reometro, e spessore variabile compreso all'interno di un intervallo di circa 1 ÷ 2 mm.

Le prove effettuate con il reometro sono due: strain sweep e frequency sweep.

In particolare, la prova di strain sweep si esegue a temperatura e frequenza fissate (si sceglie il massimo valore di frequenza consentito, per porsi nelle condizioni più critiche possibili) e permette di registrare i moduli G' e G'' in funzione della deformazione. Dopo aver individuato la zona di viscoelasticità lineare, rappresentata dall'andamento costante dei due moduli, si sceglie, all'interno del corrispondente range di valori di deformazione, quello che verrà utilizzato durante la prova di

frequency sweep. Generalmente si preferisce scegliere il valore di deformazione massimo all'interno di tale range, poiché in questo modo la prova potrà essere maggiormente precisa e significativa.

All'interno del campo di viscoelasticità lineare i valori di modulo complesso G^* e viscosità η^* in funzione della frequenza risultano costanti.

G^* risulta pari a $G' + iG''$, con G' componente reale in fase detta storage modulus, pari alla parte di energia elastica immagazzinata nel materiale polimerico durante la prova, e G'' componente immaginaria detta loss modulus, pari all'energia dissipata durante lo scorrimento viscoso.

La prova di frequency sweep è effettuata invece a deformazione e temperatura costanti e a frequenza crescente o decrescente. Tale prova consente di ottenere le curve che mettono in relazione G' , G'' e la viscosità η^* con la frequenza (o con la velocità di deformazione).

I parametri impiegati per lo svolgimento delle caratterizzazioni reologiche dei lotti a base di polietilene tereftalato sono riportati in *Tabella 18*.

Prova	Parametro	Valore
Dynamic Strain Sweep	Temperatura (°C)	270
	Frequenza (rad/s)	10
	Range Deformazione (%)	0,1-300
	Gap (mm)	variabile
	Punti per decade	5
	Atmosfera	azoto
Dynamic Frequency Sweep	Temperatura (°C)	270
	Deformazione (%)	40 mat non degr. 60 mat degr.
	Range Frequenza (rad/s)	100-0,1
	Gap (mm)	variabile
	Punti per decade	10
	Atmosfera	azoto

Tabella 18: parametri impiegati per la caratterizzazione reologica dei lotti a base polietilene tereftalato.

I parametri impiegati per lo svolgimento delle caratterizzazioni reologiche dei lotti a base di polietilene ad alta densità sono riportati in *Tabella 19*.

Prova	Parametro	Valore
Dynamic Strain Sweep	Temperatura (°C)	250
	Frequenza (rad/s)	10
	Range Deformazione (%)	0,1-300
	Gap (mm)	variabile
	Punti per decade	5
	Atmosfera	azoto
Dynamic Frequency Sweep	Temperatura (°C)	230

Deformazione (%)	20
Range Frequenza (rad/s)	100-0,1
Gap (mm)	variabile
Punti per decade	10
Atmosfera	azoto

Tabella 19: parametri impiegati per la caratterizzazione reologica dei lotti a base polietilene ad alta densità.

3.4.2. Caratterizzazione spettroscopica FTIR-ATR

La caratterizzazione spettroscopica dei campioni è stata eseguita per mezzo dello spettrofotometro FTIR-ATR Frontier della Perkin Elmer (Figura 25). Questo strumento permette di eseguire analisi di spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR), ovvero analisi non distruttive per l'identificazione dei materiali tramite lo studio delle vibrazioni dei legami chimici.

Dall'assorbimento della radiazione infrarossa e dalla sua intensità ne deriva uno spettro i cui picchi sono relativi ai gruppi chimici presenti nella sostanza analizzata.



Figura 25: spettrofotometro FTIR-ATR Frontier di Perkin Elmer.

La prova consiste nell'esaminare il materiale in forma di granulo o polvere, o, come in questo caso, un frammento di piastra oppure il campione per prova di reologia (prima che venga impiegato per la caratterizzazione reologica) e posizionare il campione sulla superficie del porta-cristallo dello strumento, come riportato in Figura 26.

Dagli spettri ottenuti è possibile ricavare informazioni riguardanti la composizione, la possibile presenza di cariche e la degradazione stessa del materiale.

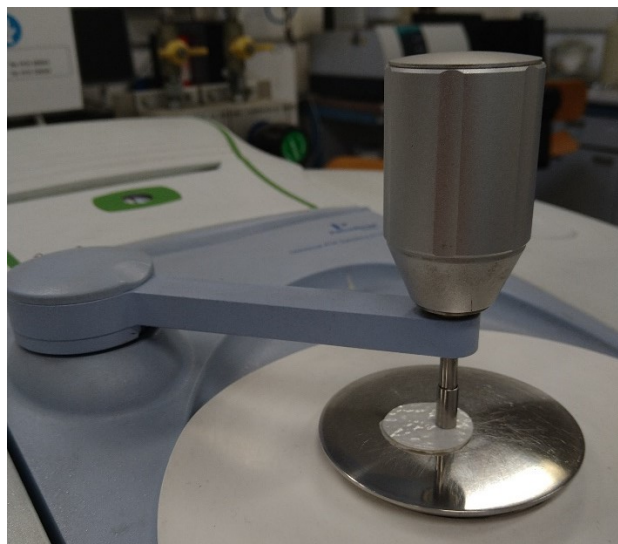


Figura 26: posizionamento del campione sulla superficie del porta-cristallo.

Ogni campione nel lavoro presente è stato analizzato con un cristallo di diamante, operando 16 scansioni con risoluzione pari a 2 cm^{-1} e ricoprendo un range tra i $4000 \div 400\text{ cm}^{-1}$.

3.4.3. Caratterizzazione termica DSC

Per la caratterizzazione termica DSC (Calorimetria differenziale a scansione), lo strumento utilizzato è il DSC Q20, prodotto da TA Instruments, riportato in *Figura 27*.

L'analisi DSC permette di misurare la differenza di flusso di calore associato alle transizioni termiche tra il campione da analizzare ed uno di riferimento quando entrambi sono sottoposti ad un programma controllato di temperatura. È quindi possibile determinare a quale temperatura – o intervallo di temperature – avvengono delle transizioni e di misurare, in maniera quantitativa, le energie associate. Il campione, di peso generalmente compreso tra 6 e 10 mg, è posto all'interno di un crogiolo di alluminio mentre il riferimento è costituito da un crogiolo vuoto. L'analisi DSC fornisce la velocità del flusso di calore (dQ/dt) in funzione della temperatura.

Le informazioni che si possono ottenere riguardo al materiale analizzato sono le temperature caratteristiche (temperatura di transizione vetrosa, temperatura di fusione e temperatura di cristallizzazione) e le entalpie di fusione e di cristallizzazione.



Figura 27: DSC Q20 di TA Instruments.

Per calcolare la percentuale di cristallinità χ_c dei materiali prodotti è stata utilizzata l'Equazione 4:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta H_{fus_{cristal}} * (1-x)} * 100$$

Equazione 4: calcolo della percentuale di cristallinità.

Dove ΔH_{fus} (J/g) rappresenta l'entalpia di fusione, $\Delta H_{fus_{cristal}}$ (J/g) rappresenta l'entalpia di fusione del polimero cristallino al 100% e x è la frazione in peso del contaminante.

È stato preso come valore di riferimento per l'entalpia di fusione del PET cristallino al 100% un valore pari a 140 J/g [15] e come valore di riferimento per l'entalpia di fusione di HDPE completamente cristallino 293 J/g [16].

Le prove per i lotti a base polietilene tereftalato e per quelli a base polietilene ad alta densità hanno consistito di tre cicli termici: un primo riscaldamento da 0 a 300° C con una velocità di riscaldamento pari a 10° C/min, un successivo raffreddamento volto all'ottenimento di informazioni sull'entalpia di cristallizzazione e, infine, un ultimo riscaldamento nelle stesse condizioni sperimentali del primo.

3.4.4. Caratterizzazione morfologica SEM

La microscopia elettronica a scansione (SEM) è una tecnica di caratterizzazione che permette di ottenere informazioni morfologiche e composizionali dei materiali esaminati. Per mezzo del SEM è possibile analizzare materiali organici ed inorganici, dalla scala micrometrica a quella nanometrica, raggiungendo ingrandimenti fino a 300.000x.

Per questa fase di caratterizzazione è stato impiegato il modello LEO-1450PV della Zeiss.

Lo strumento è costituito da:

- una sorgente che, per effetto termoionico, genera un fascio elettronico ad alta energia (20 kV) grazie ad un filamento di tungsteno (W) o un monocristallo di esaboruro di lantanio (LaB₆);
- una colonna attraverso la quale il fascio viaggia e viene collimato e, mediante due o più lenti elettromagnetiche, viene focalizzato;
- un sistema di deflessione a spirale per l'ottenimento della scansione puntuale della superficie;

- un detector per la rilevazione degli elettroni backscatterati e secondari;
- una camera all'interno della quale viene posizionato il campione;
- un computer per la visualizzazione delle immagini.

L'interazione tra il fascio di elettroni e la superficie del campione genera diverse tipologie di segnale captate dalle sonde presenti nella macchina. È possibile distinguere:

- elettroni secondari, che vengono generati a seguito di un urto anelastico tra il fascio di elettroni e gli elettroni del campione analizzato. Questi elettroni forniscono informazioni sulla topografia superficiale del campione;
- elettroni backscatterati, che derivano dall'interazione elastica fra gli elettroni del fascio ed il materiale e permettono di ottenere informazioni sulla composizione della superficie del campione;
- raggi X ed elettroni Auger, emessi per rilassamento energetico a seguito dell'emissione di elettroni secondari o elettroni backscatterati. Forniscono informazioni di tipo composizionale.

Per poter osservare la reale morfologia dei materiali, è stata indotta una frattura di tipo fragile dei campioni a seguito di un trattamento in azoto liquido. L'immersione dei campioni in azoto liquido consente infatti di evitare la generazione di deformazioni plastiche, che renderebbero complessa l'osservazione della morfologia.

A seguito della frattura, i campioni sono stati montati su di un supporto per mezzo di un biadesivo di carbonio. Successivamente, per evitare l'accumulo di carica alla superficie e l'ottenimento di un segnale disturbato, la superficie dei campioni è stata resa conduttiva per mezzo di un trattamento di sputtering con oro.

3.4.5. Caratterizzazione meccanica

Le prove di trazione sono state svolte utilizzando il dinamometro modello 5966 Instron (*Figura 28*). Lo strumento è costituito da una traversa superiore mobile e un sistema di afferraggio a chiusura pneumatica per il bloccaggio dei provini. Il tratto utile della tramoggia risulta pari a 40 mm, pari alla distanza tra i morsetti.

Lo strumento è collegato poi al software Bluehill Universal, che fornisce la curva sforzo-deformazione tipica delle prove a trazione. I parametri ricavabili graficamente sono: modulo elastico (MPa), sforzo massimo (MPa) e deformazione a rottura (%).

Per l'esecuzione della prova si procede con l'impostazione del metodo di prova, il bilanciamento della forza e lo spostamento zero rispetto alla distanza tra le morse.



Figura 28: Dinamometro 5966 Instron.

La cella di carico scelta è da 2 kN e i morsetti da 250 N.

Per le prove a trazione sono stati impiegati i provini precedentemente ricavati per fustellatura avente geometria rettangolare.

Il procedimento della prova consiste inizialmente nel misurare lo spessore e la larghezza per ogni provino e inserire le dimensioni reali, date dalla media di tre misurazioni, nel software. Successivamente, il provino può essere inserito fra gli afferraggi (Figura 29) con orientamento il più possibile perpendicolare rispetto alla traversa e la prova può iniziare. La prova termina infine con la rottura del provino.

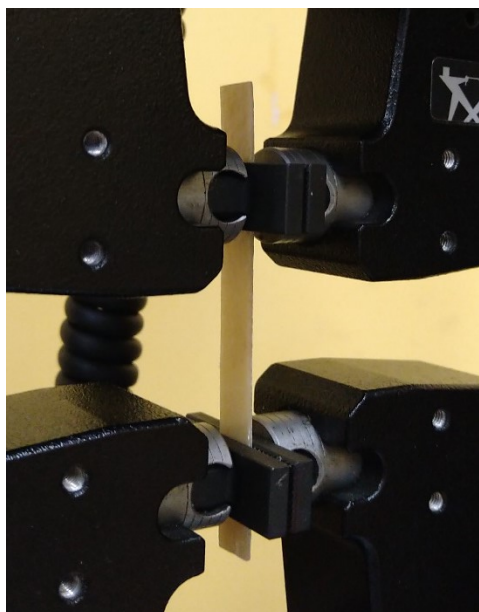


Figura 29: inserimento del provino fra gli afferraggi.

Per ciascun flusso di materiale sono state effettuate dalle tre alle cinque prove di trazione a parità di composizione e condizione di degradazione, tenendo in considerazione solo i dati ottenuti in seguito alla rottura del campione nel tratto utile.

Per i flussi di materiale appartenenti al lotto a base polietilene tereftalato il test, determinato sulla base di prove empiriche, è stato condotto impostando un precarico di 0,5 N/s fino al raggiungimento del valore di 0,4 N, dopodiché è stata imposta una velocità di avanzamento della traversa mobile pari a 1 mm/min fino alla rottura del campione.

Il modulo elastico è stato ottenuto attraverso il metodo delle tangenti.

Per i flussi di materiale appartenenti al lotto a base polietilene ad alta densità il test è stato condotto impostando un'iniziale velocità di avanzamento della traversa mobile pari a 1 mm/min fino al raggiungimento di una deformazione pari allo 0,25%, dopodiché è stata settata una velocità pari a 10 mm/min. La modalità di esecuzione del test è stata determinata ed ottimizzata sulla base di una serie di prove empiriche su campioni appartenenti a lotti diversi.

Il modulo elastico è stato determinato dal software per mezzo del metodo automatico.

4. Risultati e discussione del lotto polietilene tereftalato

In questa sezione si procede all'analisi dei risultati ottenuti dalle prove sperimentali.

Per poter apprezzare a pieno i risultati delle analisi condotte è stato descritto, in sintesi, lo storico delle processazioni a cui sono stati soggetti i materiali investigati.

I tre lotti a base PET sono stati prodotti per compounding a partire da pellet di polietilene tereftalato ai quali sono stati aggiunti, in concentrazioni diverse, pellet di HDPE. Sono quindi stati ottenuti così i lotti PET, PET con 0,5%wt PE e PET con 2%wt PET.

Al fine di simulare poi delle correnti di materiale riciclato, emulando dunque la vita utile dell'imballaggio, sono stati eseguiti per i tre lotti a base PET: uno step di pressatura a caldo per l'ottenimento di piastre a cui è seguito un processo di invecchiamento (in stufa in presenza di umidità oppure in SEPAP 12/24), uno step di macinazione e, infine, una fase di estrusione. Sono stati così ottenuti quindi altri sei flussi di materiale: PET 150h SEPAP, PET 150h STUFA, PET con 0,5%wt PE 150h SEPAP, PET con 0,5%wt PE 150h STUFA, PET con 2%wt PE 150h SEPAP e PET con 2%wt PE 150h STUFA.

4.1. Risultati reologici

Le analisi reologiche sono state effettuate svolgendo prima una prova preliminare di Strain sweep per la determinazione del valore di deformazione da imporre nelle successive prove di Frequency sweep, da cui sono state ottenute poi le curve che mettono in relazione la viscosità con la frequenza.

È stato qui investigato l'eventuale effetto delle diverse forme di degradazione e della presenza di contaminanti (ed anche il possibile effetto combinato) sulle caratteristiche reologiche dei materiali studiati, al fine di ottenere informazioni riguardanti l'evoluzione della loro microstruttura e la loro processabilità

Influenza del contaminante:

Le curve relative ai tre lotti non degradati a base PET sono riportate in *Figura 30*.

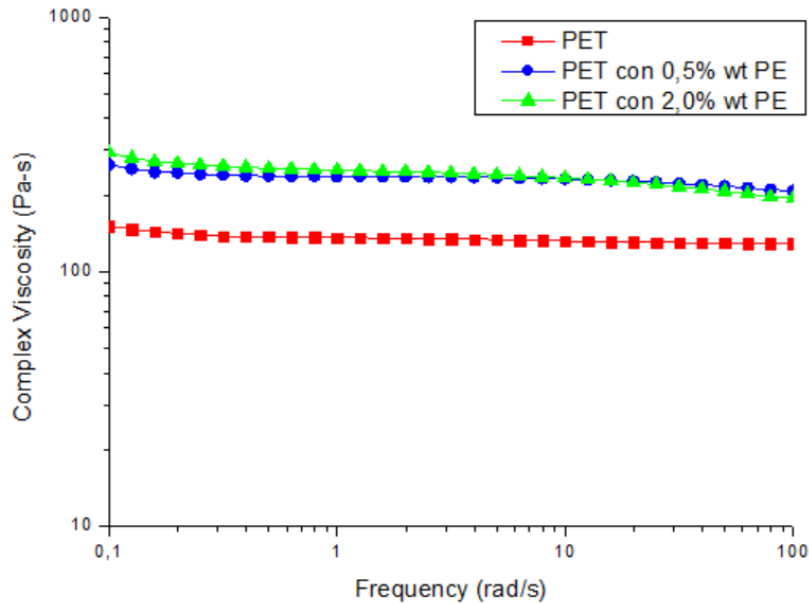


Figura 30: confronto delle curve reologiche fra i lotti non degradati a differente contenuto di PE.

È possibile osservare che l'introduzione di una frazione contaminata di PE all'interno di un lotto a base PET, anche in quantitativi molto contenuti, determina un aumento significativo della viscosità complessa. Non si riscontra tuttavia una netta variazione dell'incremento di viscosità fra il lotto contenente 0,5%_{wt} PE da quello contenente 2%_{wt} PE.

Questo stesso fenomeno è stato osservato in letteratura per lotti di PP in cui è stato introdotto LDPE. In uno studio condotto da S. Saikrishnan et al. [26], gli autori hanno riscontrato che, anche per introduzioni contenute di polietilene all'interno dei lotti in PP è stato possibile riscontrare un aumento della viscosità del materiale. È stato osservato un aumento della viscosità η_0 all'aumentare del contenuto di polietilene.

S. Mbarek et al. [27] hanno investigato la viscosità complessa del PET in confronto a quella di diverse tipologie di HDPE a diverso peso molecolare e hanno osservato che, a parità di temperatura, i campioni di polietilene ad alta densità presentano una viscosità complessa maggiore.

S. Chen et al. [28] all'interno di uno studio hanno analizzato le viscosità di svariati blend PET/LDPE ed hanno osservato un incremento della viscosità per i blend rispetto a quella del PET puro.

È possibile quindi immaginare che il polietilene ad alta densità, anche in concentrazioni contenute, sia responsabile dell'incremento di viscosità evidenziato per i lotti PET con 0,5%_{wt} di PE e PET con 2%_{wt} di PE a causa di una viscosità più elevata di quella del PET alla temperatura di analisi.

Influenza del meccanismo di degradazione:

In Figura 31 è riportato il confronto fra i tre lotti a base 100%_{wt} PET: non degradato, degradato in SEPAP 12/24 (PET 150h SEPAP) e degradato in stufa in presenza di umidità (PET 150h STUFA).

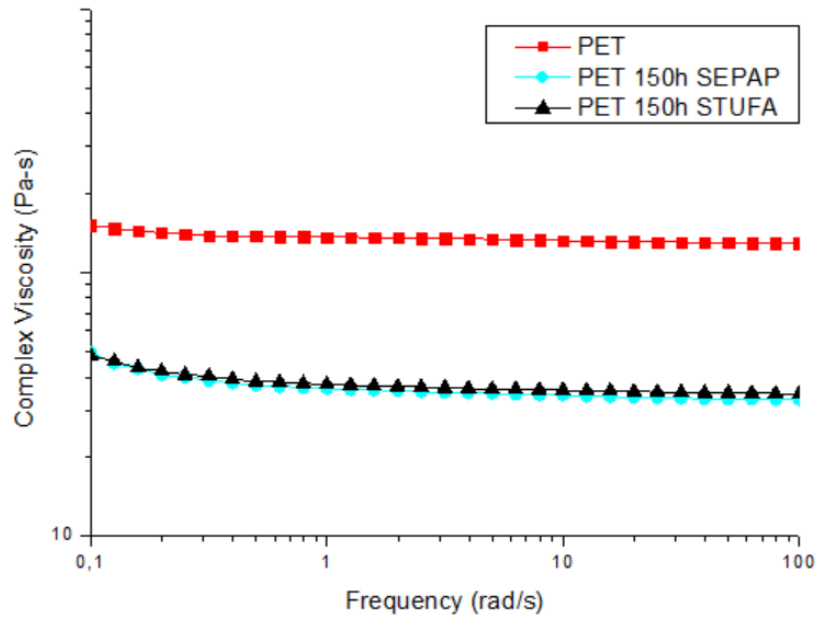


Figura 31: confronto delle curve reologiche fra i lotti a base 100%_wt PET: non degradato, SEPAP e STUFA.

L'effetto determinato dal meccanismo di degradazione, fotodegradazione o degradazione termica in presenza di umidità, si riflette in un netto decremento della viscosità complessa, dunque su una diminuzione del peso molecolare dei lotti degradati rispetto a quello di riferimento. Non si osserva tuttavia un'apprezzabile variazione di viscosità rispetto ai diversi meccanismi di degradazione.

La viscosità presenta una dipendenza dal peso molecolare secondo la relazione di Mark Houwink. In particolare si osserva che: per pesi molecolari inferiori al peso molecolare critico sussiste una dipendenza lineare fra la viscosità newtoniana η_0 ed il peso molecolare (M_w); per pesi molecolari superiori a quello critico si osserva invece la relazione $\eta_0 \propto M_w^\alpha$, con α funzione del materiale. La dipendenza fra la viscosità lineare ed il peso molecolare nel secondo caso è determinata dagli entanglements, nodi fisici fra le catene polimeriche. All'aumentare del peso molecolare si osserva un aumento del numero degli entanglements e, conseguentemente, un aumento della viscosità newtoniana del materiale.

In uno studio condotto da T. Sang [17], è stato osservato come in presenza di umidità si possa osservare una diminuzione del peso molecolare del PET a causa di processi di degradazione idrolitica. È stato inoltre riportato come il decremento del peso molecolare risulti maggiormente significativo a temperature prossime o superiori a quella di rammollimento del PET, come nel caso della temperatura impostata durante il trattamento termico in stufa.

All'interno del medesimo articolo è stato inoltre riportato che, in seguito all'esposizione di PET a radiazioni UV, il peso molecolare presenti un valore inferiore rispetto al polimero non degradato. I campioni hanno presentato inoltre, a causa della fotodegradazione, un comportamento più fragile ed una diminuzione delle proprietà meccaniche.

La diminuzione della viscosità complessa dei lotti invecchiati osservata in *Figura 31* è determinata da un decremento del peso molecolare causato da fenomeni di scissione delle catene polimeriche ad opera dei meccanismi di degradazione. [17]

Con il software TA Orchestrator è stato valutato, con il Modello di Cross (*Equazione 5*), il valore di viscosità a velocità di zero-shear η_0 . In *Tabella 20* sono riportati i valori di η_0 individuati per i lotti PET, PET 150h SEPAP e PET 150h STUFA.

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

Equazione 5: modello di Cross.

Con η la viscosità, ω la frequenza, λ il tempo di rilassamento ed n il coefficiente di Power Law.

Lotto	η_0 (Pa*s)
PET	275
PET 150h SEPAP	185
PET 150h STUFA	161

Tabella 20: η_0 per i lotti PET, PET 150h SEPAP e 150h STUFA.

Dal confronto dei valori di η_0 che sono stati ottenuti è possibile fare considerazioni sulla variazione del peso molecolare dei lotti PET degradati rispetto al lotto di riferimento. In seguito ai meccanismi di invecchiamento è possibile osservare una diminuzione di η_0 corrispondente ad una diminuzione del peso molecolare dei lotti in seguito a fotodegradazione e degradazione termica in presenza di umidità.

In particolare, è possibile osservare un decremento della viscosità newtoniana pari a circa il 33% per il lotto invecchiato in SEPAP ed un decremento di circa il 42% per il lotto invecchiato in stufa.

Effetto dei diversi meccanismi di degradazione su flussi contenenti contaminante:

In *Figura 32* è riportato il confronto delle viscosità complesse per i lotti aventi composizione PET con 0,5%_{wt} PE: non degradato, degradato in stufa e degradato in SEPAP.

In *Figura 33* è riportato invece il confronto fra i tre lotti PET con 2%_{wt} PE (non degradato, degradato termicamente in presenza di umidità e degradato in SEPAP 12/24).

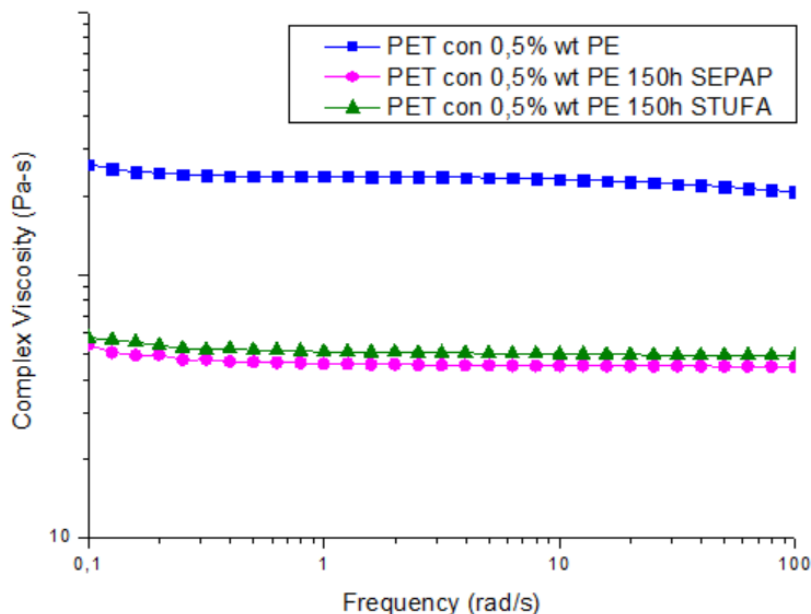


Figura 32: confronto delle curve reologiche fra i lotti a base PET con 0,5%_{wt} PE: non degradato, SEPAP e STUFA.

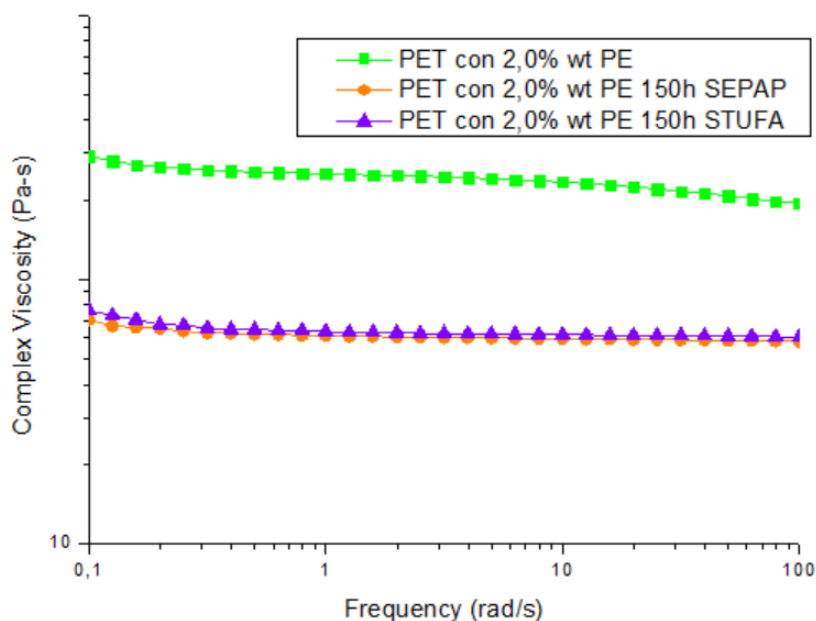


Figura 33: confronto delle curve reologiche fra i lotti a base PET con 2%_{wt} PE: non degradato, SEPAP e STUFA.

È possibile osservare come, rispetto ai lotti non degradati PET con 0,5%_{wt} PE e PET con 2%_{wt} PE, quelli degradati, a parità di composizione, presentino una netta riduzione della viscosità. Anche in questo caso, per entrambi i lotti contenenti tracce di PE, i lotti degradati in stufa ed in SEPAP presentano viscosità complesse confrontabili.

Si determina quindi, per i lotti degradati contenenti il contaminante, un decremento del peso molecolare in seguito ad invecchiamento, dettato da fenomeni di scissione delle catene polimeriche. [17]

In Tabella 21 sono riportati i valori di η_0 individuati con il Modello di Cross per i lotti a base PET contenenti 0,5%_{wt} di PE.

Lotto	η_0 (Pa*s)
PET con 0,5% _{wt} PE	272
PET con 0,5% _{wt} PE SEPAP	105
PET con 0,5% _{wt} PE STUFA	180

Tabella 21: η_0 riferito ai lotti a base PET contenenti 0,5%_{wt} di PE.

È possibile osservare un netto decremento del valore della viscosità newtoniana a seguito dei meccanismi di degradazione. Si osserva in particolare rispetto al lotto PET con 0,5%_{wt} PE non degradato un decremento del 61% di η_0 a seguito di invecchiamento in SEPAP ed un decremento pari al 34% in seguito ad invecchiamento in stufa in presenza di umidità.

In Tabella 22 sono riportati i valori di η_0 individuati secondo il Modello di Cross per i lotti a base PET contenenti 2%_{wt} di PE.

Lotto	η_0 (Pa*s)
PET con 2%wt PE	352
PET con 2%wt PE SEPAP	123
PET con 2%wt PE STUFA	172

Tabella 22: η_0 riferito ai lotti a base PET contenenti 0,5%wt di PE.

All'aumentare del contenuto di PE all'interno dei lotti a base PET degradati si può osservare, rispetto al lotto PET con 2%wt PE, un decremento di η_0 . Si riscontra un decremento del 65% della viscosità newtoniana in seguito ad invecchiamento in SEPAP ed un decremento del 51% in seguito a degradazione termica in presenza di umidità.

Dal confronto fra i valori di η_0 è possibile constatare che all'aumentare del contenuto di PE in composizione si verifichi un inasprimento dei meccanismi di degradazione, dunque, un decremento più netto della viscosità newtoniana rispetto al corrispettivo lotto non degradato. È quindi consigliabile, al fine di mantenere delle buone proprietà del materiale in seguito a riciclo, minimizzare il contenuto di polietilene all'interno del flusso di materiale a base di PET.

Influenza della contemporanea presenza di contaminante ed un meccanismo di degradazione:

È stata infine investigata l'influenza data dalla contemporanea presenza di contaminante e di un meccanismo di degradazione sulla viscosità complessa.

In Figura 34 è riportato il confronto fra PET non degradato (riferimento) ed i tre lotti a base PET degradati in SEPAP.

In Figura 35 è riportato il confronto fra il riferimento ed i lotti che hanno subito degradazione termica in presenza di umidità.

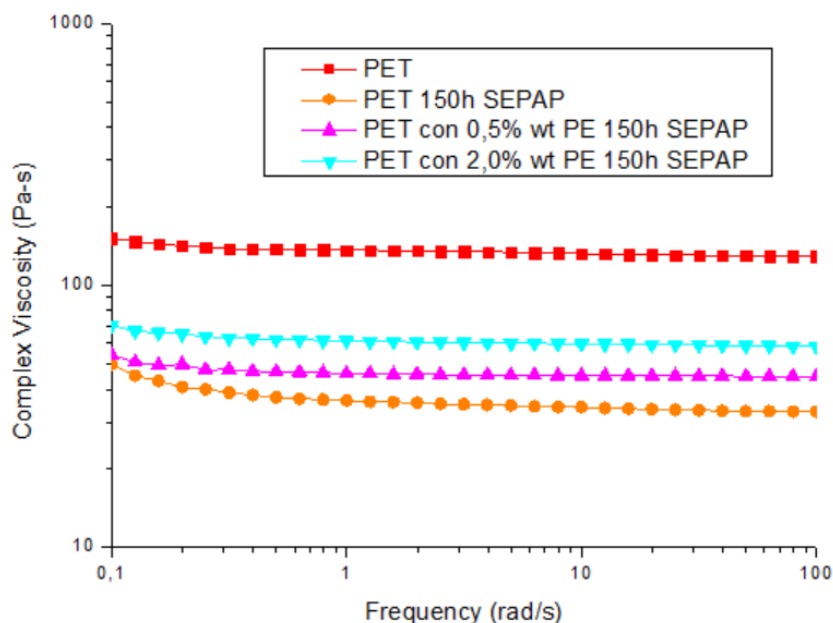


Figura 34: confronto delle curve reologiche: riferimento ed i tre lotti a base PET degradati in SEPAP.

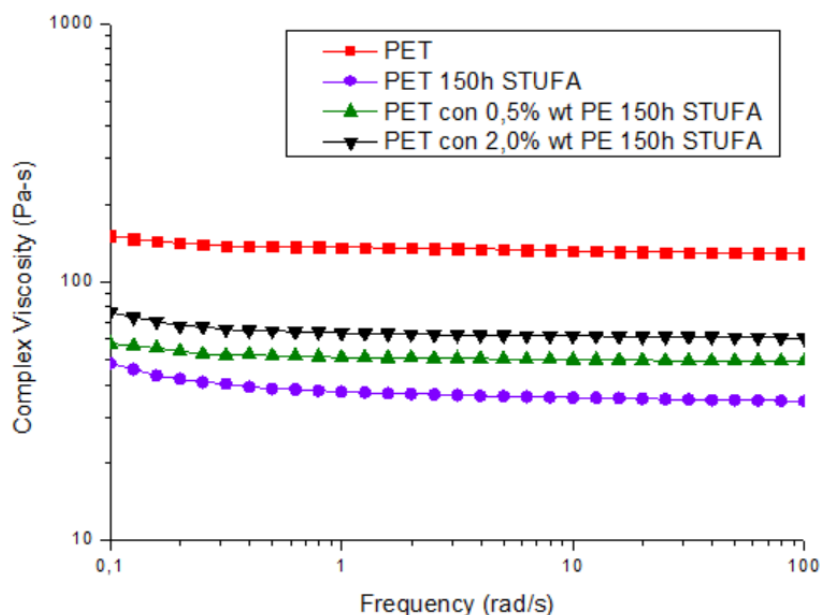


Figura 34: confronto delle curve reologiche: riferimento ed i tre lotti a base PET degradati in stufa.

Sia per i lotti degradati in stufa che per quelli degradati in SEPAP si osserva una diminuzione della viscosità rispetto a quella del lotto di riferimento.

È possibile notare inoltre come, per entrambi i meccanismi di degradazione, un maggiore contenuto in composizione di PE determini una minore riduzione del peso molecolare rispetto al lotto di riferimento PET. Si osserva infatti che i lotti degradati contenenti 2%_{wt} di PE mostrano una diminuzione meno netta della viscosità complessa rispetto ai lotti degradati composti unicamente da PET, se paragonata a quella del lotto di riferimento.

Dunque, in riferimento a PET non degradato, un maggiore contenuto di polietilene in composizione comporta, in seguito a degradazione, una viscosità superiore a quella che avrebbe un lotto composto da solo polietilene tereftalato invecchiato nelle medesime condizioni. Si riscontra tuttavia che, a parità di composizione, dunque di contenuto di polietilene come contaminante, il decremento della viscosità fra i lotti invecchiati ed il corrispettivo lotto non degradato è maggiore.

Sarà quindi necessario minimizzare il contenuto di polietilene in composizione al fine di mantenere, in seguito ad invecchiamento, un peso molecolare quanto più prossimo a quello di partenza.

D'altra parte, in fase di riciclo, sarà invece accettabile mantenere, all'interno dell'intervallo di composizione indagato, polietilene come contaminante al fine di ottenere un flusso di materiale degradato a base PET con peso molecolare leggermente superiore.

4.2. Risultati FTIR-ATR

In *Figura 35* è riportato lo spettro FTIR-ATR del lotto di riferimento PET estruso non degradato. Sono quindi stati evidenziati i picchi caratteristici del lotto e, a ciascuno di essi, è stato assegnato un numero. In *Tabella 23* sono stati dunque riportati, per ciascuno dei picchi di assorbimento indicati, il corrispettivo numero d'onda (cm^{-1}) ed il gruppo coinvolto nell'assorbimento.

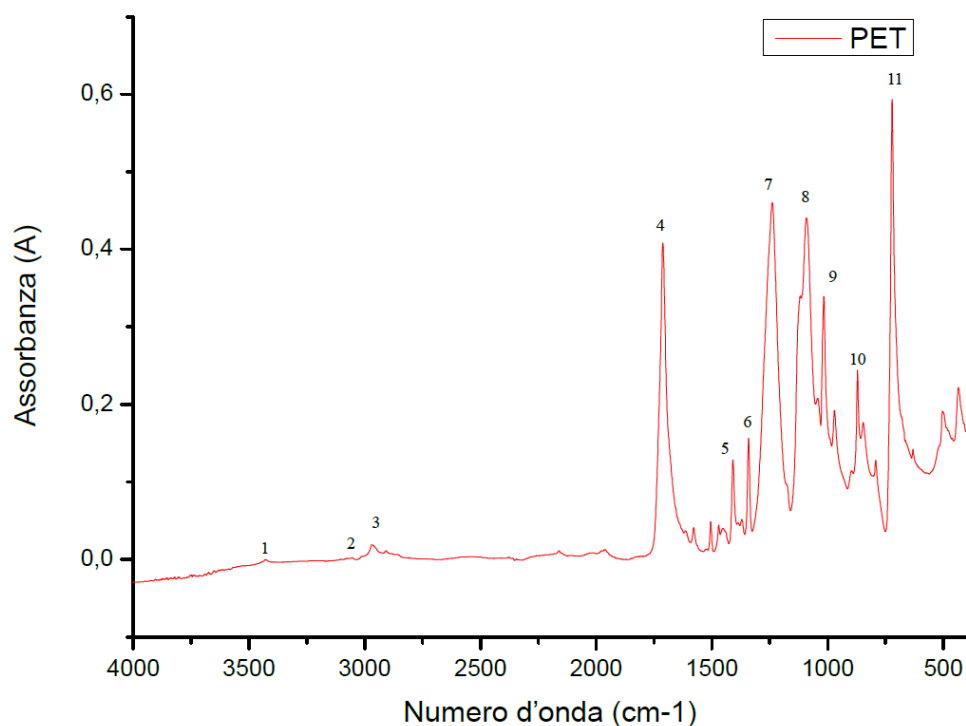


Figura 35: spettro di assorbimento di PET non degradato estruso.

Numero picco	Picco di assorbimento (cm ⁻¹)	Gruppo coinvolto
1	3432	Gruppo idrossile OH
2	3054	Stretching CH
3	2969	Stretching anello aromatico C-H
4	1730	Gruppo carbossilico C=O
5	1410	Bending C-H catena alifatica
6	1342	Bending C-H catena alifatica
7	1240	Gruppo tereftalato OOC ₆ H ₄ -COO
8	1094	Legame C-O
9	1017	Vibrazione H aromatici
10	872	Vibrazione anello aromatico C=C
11	712	Interazione gruppo polare estere con anello benzenico

Tabella 23: principali picchi di assorbimento caratteristici del PET [18].

È stata investigata la presenza di polietilene presente all'interno dei lotti non degradati PET con 0,5%_wt PE e PET con 2%_wt PE, valutando la variazione dell'assorbanza nelle regioni di spettro riconducibili ai picchi caratteristici dell'HDPE (Tabella 24).

Picco di assorbimento (cm ⁻¹)	Gruppo coinvolto
3022	Stretching asimmetrico C-H
2980	Stretching simmetrico C-H
2891	Stretching asimmetrico CH ₂
2825	Stretching simmetrico CH ₂

1511	Bending asimmetrico CH ₂
1472	Scissoring CH ₂ della frazione amorfa
1462	Scissoring CH ₂ della frazione cristallina
1367	Wagging del gruppo CH ₂
1257	Bending asimmetrico CCH
1158	Bending simmetrico CCH
1132	Twisting CH ₂
1095	Stretching C-C
730	Rocking CH ₂ della frazione cristallina
719	Rocking CH ₂ della frazione amorfa
550	C-C bending

Tabella 24: principali picchi di assorbimento caratteristici di HDPE. [19]

Per la determinazione della presenza di HDPE nei lotti non degradati contenenti il contaminante in traccia è stato indagato il picco di assorbimento a 719 cm^{-1} , relativo al modo vibrazionale di rocking del gruppo CH₂ della frazione amorfa.

In *Figura 36* sono riportati gli spettri di assorbimento di PET, PET con 0,5%wt e PET con 2%wt.

Per poter eseguire il confronto è stato definito un picco di riferimento: il picco di assorbimento del gruppo tereftalato a 1240 cm^{-1} . L'assorbanza dei picchi indagati è stata quindi normalizzata rispetto all'assorbanza del picco di riferimento, così da poter eseguire un confronto fra i tre lotti.

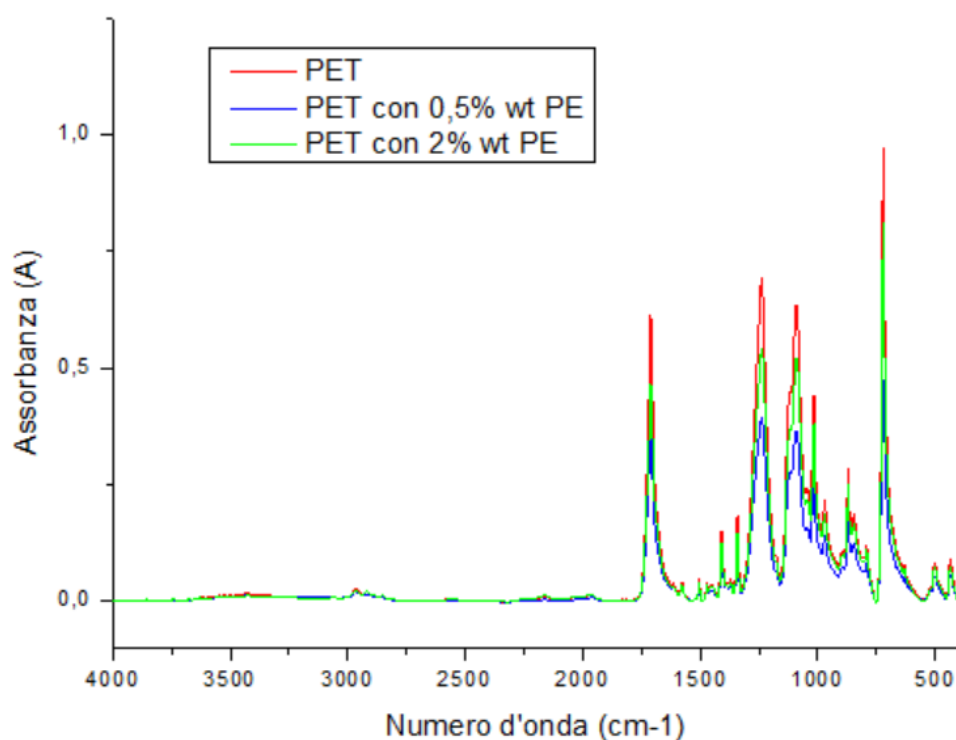


Figura 35: spettri di assorbimento di PET, PET con 0,5%wt di PE e PET con 2%wt di PE.

In *Tabella 25* è riportato, per ciascun lotto non degradato, il rapporto fra l'assorbanza del picco investigato e quella del picco di riferimento ($A_{\text{peak}}/A_{\text{rif}}$).

Lotto	Picco investigato	
	ν (cm ⁻¹)	$A_{\text{peak}}/A_{\text{rif}}$
PET	719	1,3
PET con 0,5% _{wt} PE	719	1,2
PET con 2% _{wt} PE	719	1,4

Tabella 25: determinazione della presenza di HDPE nei lotti a base PET.

Dal confronto del rapporto fra le assorbanze dei lotti a base PET non degradato contenenti PE in traccia ed il lotto PET si denota come non sia possibile riscontrare un netto incremento del segnale nelle regioni dello spettro indicative della presenza di HDPE. È possibile ipotizzare che questo sia dato dal fatto che il contenuto di polietilene, nei lotti che presentano contaminante, sia molto contenuto, quindi la variazione dello spettro di assorbimento non risulti chiaramente marcata.

Essendo dunque che il contenuto di polietilene non determina una netta variazione dello spettro di assorbimento rispetto a quello del lotto PET, durante l'analisi dei lotti degradati sono stati indagati unicamente i picchi di assorbimento caratteristici dei meccanismi di degradazione del PET.

Fotodegradazione:

In seguito all'esposizione del PET ad una sorgente UV è generalmente possibile osservare un incremento del segnale di assorbimento determinato dalla formazione dei prodotti di degradazione osservabile nelle regioni dello spettro a 1708, 1700 e 1690 cm⁻¹. Questi picchi di assorbimento sono attribuibili ai gruppi C=O che si generano a causa dei meccanismi di fotodegradazione. [20] [21]

In *Figura 36* sono riportati gli spettri di assorbimento dei lotti investigati: di PET, PET 150h SEPAP, PET con 0,5%_{wt} PE 150h SEPAP e PET con 2%_{wt} PE 150h SEPAP.

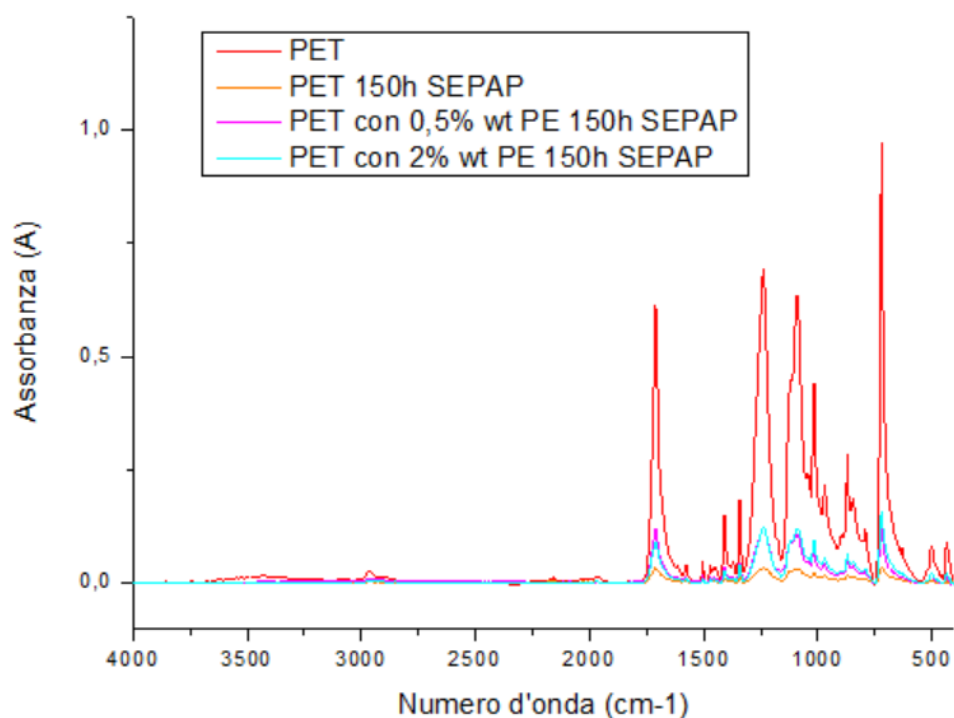


Figura 35: spettri di assorbimento di PET, PET 150h SEPAP, PET con 0,5%_{wt} PE 150h SEPAP e PET con 2%_{wt} PE 150h SEPAP.

È stata investigata la variazione dello spettro di assorbimento impiegando, come picco di riferimento per la normalizzazione, la vibrazione degli H aromatici a 1017 cm^{-1} . [20]

In *Tabella 26* è riportato, per ciascun lotto degradato e per il lotto di riferimento, il rapporto fra l'assorbanza del picco investigato e quella del picco di riferimento ($A_{\text{peak}}/A_{\text{rif}}$).

Lotto	Picco investigato 1		Picco investigato 2	
	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$A_{\text{peak}}/A_{\text{rif}}$	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$A_{\text{peak}}/A_{\text{rif}}$
PET	1690	0,44	1700	0,65
PET 150h SEPAP	1690	0,73	1700	0,85
PET con 0,5% _{wt} PE 150h SEPAP	1690	0,54	1700	0,73
PET con 2% _{wt} PE 150h SEPAP	1690	0,63	1700	0,77

Tabella 26: valutazione della variazione dello spettro di assorbimento del PET in seguito a fotodegradazione.

Dal confronto fra $A_{\text{peak}}/A_{\text{rif}}$ è possibile riscontrare, per entrambi i picchi investigati, un incremento del segnale di assorbimento nella regione dello spettro riconducibile alla presenza dei gruppi C=O per tutti e tre i lotti degradati in SEPAP, riconducibile all'avvenuto meccanismo di fotodegradazione del PET.

È possibile osservare inoltre come l'assorbimento relativo ai gruppi C=O sia inferiore per i lotti degradati contenenti polietilene rispetto al lotto degradato composto unicamente da PET, indicativo di un fenomeno di fotodegradazione meno severo oppure del fatto che i gruppi C=O prendano parte ad ulteriori reazioni.

Degradazione termica in presenza di umidità:

Da letteratura si riscontra che spettro di assorbimento del PET che ha subito degradazione per idrolisi presenta, rispetto allo spettro del materiale non degradato, variazione del segnale di assorbimento nelle regioni dello spettro relative ai gruppi C=O, C-H e O-H. In particolare, in seguito a questo meccanismo di degradazione, è generalmente possibile riscontrare: un incremento dell'assorbanza dei gruppi O-H a 3391 cm^{-1} ; un decremento del segnale di C=O a 1715 cm^{-1} e un decremento del segnale del gruppo C-H a 870 e 730 cm^{-1} . [17]

In *Figura 36* sono riportati gli spettri di assorbimento dei lotti invecchiati in stufa e del lotto PET non degradato.

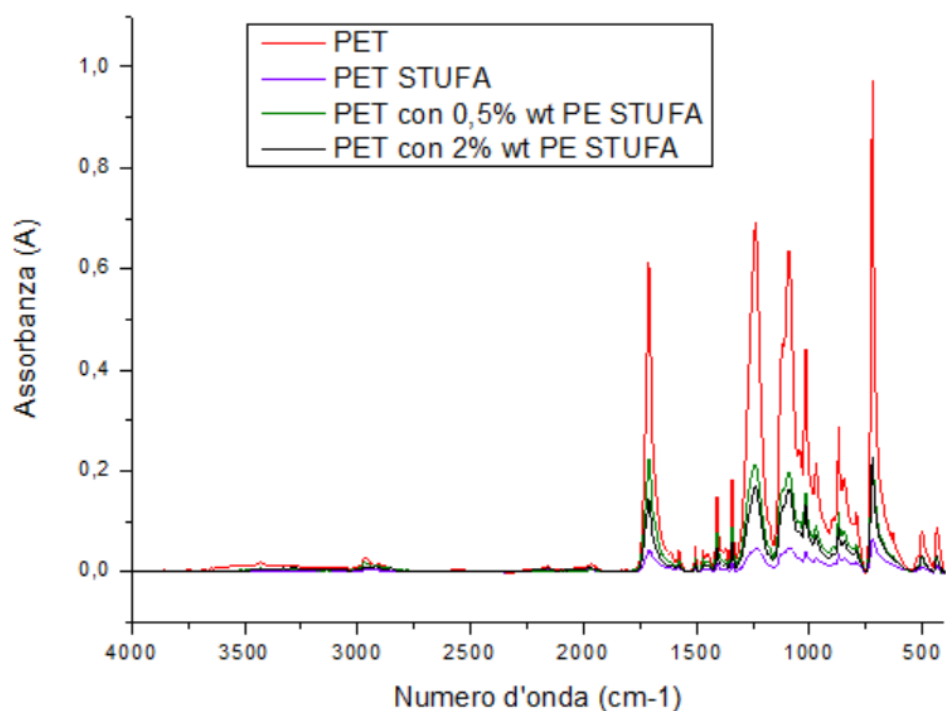


Figura 36: spettri di assorbimento di PET, PET 150h STUFA, PET con 0,5%wt PE 150h STUFA e PET con 2%wt PE 150h STUFA.

Sono stati dunque indagati, durante la caratterizzazione FTIR-ATR, i picchi di assorbimento del gruppo C=O e C-H impiegando, come picco di riferimento per la normalizzazione, la vibrazione dell'anello aromatico C=C a 872 cm⁻¹.

In *Tabella 27* è riportato, per ciascun lotto degradato e per il lotto di riferimento, il rapporto fra l'assorbanza del picco investigato e quella del picco di riferimento ($A_{\text{peak}}/A_{\text{rif}}$).

Lotto	Picco investigato 1		Picco investigato 2	
	ν (cm ⁻¹)	$A_{\text{peak}}/A_{\text{rif}}$	ν (cm ⁻¹)	$A_{\text{peak}}/A_{\text{rif}}$
PET	1715	1,7	730	2,5
PET 150h STUFA	1715	1,0	730	2,0
PET con 0,5%wt PE 150h STUFA	1715	1,4	730	1,7
PET con 2%wt PE 150h STUFA	1715	1,2	730	2,1

Tabella 27: valutazione della variazione dello spettro di assorbimento del PET in seguito ad idrolisi.

Dal confronto di $A_{\text{peak}}/A_{\text{rif}}$ per entrambi i picchi esaminati è possibile, per tutti e tre i lotti a base PET degradati in stufa, osservare una diminuzione del segnale di assorbimento nelle regioni investigate riconducibile al fenomeno di degradazione di idrolisi.

La presenza del contaminante PE all'interno dei lotti degradati non sembrerebbe determinare un incremento o un decremento dell'assorbanza nelle regioni dello spettro indagate.

4.3. Risultati DSC

Si riportano in questa sezione i dati relativi a temperature di cristallizzazione e di fusione, entalpie di cristallizzazione e fusione e grado di cristallinità ottenuti in seguito all'analisi di Calorimetria Differenziale a Scansione.

Effetto determinato dalla presenza di contaminante:

È stata qui indagata l'influenza della presenza di contaminante all'interno di un lotto a base polietilene sulle temperature caratteristiche e sul grado di cristallizzazione.

In *Figura 37* sono riportati i termogrammi relativi al secondo ciclo di riscaldamento di: PET, PET con 0,5%wt PE e PET con 2%wt PE.

In *Tabella 28* sono riportate le temperature di cristallizzazione (T_c) e le temperature di fusione (T_m) - relative a PET e a PE- per ciascuno dei tre lotti a base PET non degradati.

In *Tabella 29* sono riportate le entalpie di cristallizzazione (ΔH_c) e di fusione (ΔH_f) relative a PET e a PE.

In *Tabella 30* è riportato il grado di cristallizzazione (χ_c) dei tre lotti a base polietilene tereftalato non degradati.

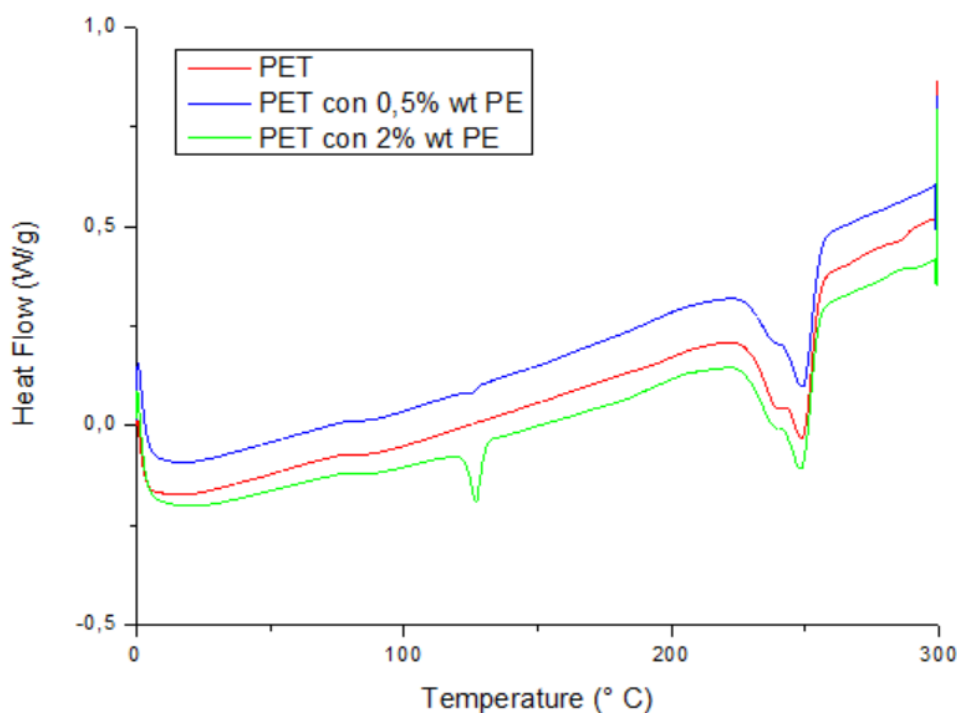


Figura 37: termogramma secondo riscaldamento di PET, PET con 0,5%wt PE e PET con 2%wt PE.

Lotto	T_c PET (° C)	T_{m1} PET (° C)	T_{m2} PET (° C)	T_c PE (° C)	T_m PE (° C)
PET	191,2	240,3	249,0	/	/
PET con 0,5%wt PE	184,4	238,5	249,3	100,2	126,0
PET con 2%wt PE	185,9	239,4	248,8	103,4	127,1

Tabella 28: temperature di cristallizzazione e di fusione di PET e PE dei lotti non degradati.

Lotto	ΔH_c PET (J/g)	ΔH_f PET (J/g)	ΔH_c PE (J/g)	ΔH_f PE (J/g)
PET	41,4	36,3	/	/
PET con 0,5%wt PE	34,0	34,7	0,36	0,21
PET con 2%wt PE	38,9	35,3	3,78	3,62

Tabella 29: entalpie di cristallizzazione e di fusione di PET e PE dei lotti non degradati.

Lotto	χ_c (%)
PET	27
PET con 0,5%wt PE	26
PET con 2%wt PE	26

Tabella 30: grado di cristallizzazione dei lotti non degradati.

Dal confronto delle temperature di cristallizzazione si denota come l'introduzione di una frazione contaminante di PE in composizione determini un abbassamento di T_c . Si osserva infatti come per il lotto PET la temperatura di cristallizzazione sia pari a 191,2° C, mentre per il lotto PET con 0,5%wt PE 184,4° C e, similmente, 185,9° C per il lotto PET con 2%wt PE.

In uno studio di Fitaroni et al. [29], è stata indagata l'influenza determinata dalla presenza di contaminanti sulla cristallizzazione quiescente e non quiescente in campioni di PET. È stato osservato che la presenza di contaminanti ostacola l'avvicinamento delle catene polimeriche, dunque la loro riorganizzazione in strutture impacchettate. All'interno dello studio è stata inoltre evidenziata l'influenza della cristallinità del polietilene da svariati fattori, fra cui: il peso molecolare e la distribuzione del peso molecolare, la presenza di contaminanti, la degradazione e i processi subiti dal materiale.

La diminuzione della temperatura di cristallizzazione riscontrata è quindi indicativa di diminuzione della cinetica di cristallizzazione determinata dalla presenza di PE; che comporta un ostacolo all'interazione fra le catene polimeriche.

Dal secondo ciclo di riscaldamento sono stati ricavate le temperature di fusione di PET e PE e le rispettive entalpie di fusione. Dall'osservazione della *Figura 37* si osserva la presenza di due picchi di fusione per il PET. Questo fenomeno in analisi DSC si osserva comunemente a seguito di meccanismi di degradazione termomeccanica, sviluppatasi, in questo caso, a seguito di processi di compounding. [27]

È possibile riscontrare che l'introduzione di polietilene all'interno dei lotti a base PET non sembra determinare una significativa variazione sulle temperature di fusione. Dal confronto fra le entalpie di fusione è possibile osservare invece come l'introduzione del contaminante in composizione ne determini un leggero decremento.

Poiché il grado di cristallizzazione è funzione dell'entalpia di fusione, si osserva un trascurabile decremento del grado di cristallinità in seguito all'introduzione dei contaminanti in composizione. Quanto riscontrato risulta in accordo con quanto è stato osservato in letteratura [30].

All'aumentare della frazione di contaminante si osserva infine un leggero aumento della temperatura di cristallizzazione e di fusione associate al PE. L'incremento della temperatura di cristallizzazione del polietilene è indicativo di un aumento della sua cinetica di cristallizzazione.

Influenza del meccanismo di degradazione:

In *Tabella 31* sono riportate le temperature di cristallizzazione e di fusione e le entalpie di cristallizzazione e di fusione dei lotti composti solo da PET (non degradato, invecchiato in SEPAP ed invecchiato in stufa).

In *Tabella 32* è indicato il grado di cristallizzazione (χ_c) dei tre lotti.

Lotto	T_c PET (° C)	T_{m1} PET (° C)	T_{m2} PET (° C)	ΔH_c PET (J/g)	ΔH_f PET (J/g)
PET	191,2	240,3	249,0	41,4	36,3
PET 150h SEPAP	206,7	244,4	250,0	45,8	41,6
PET 150h STUFA	207,9	245,4	249,0	46,5	41,9

Tabella 31: temperature ed entalpie di cristallizzazione e di fusione dei lotti in PET 100%wt.

Lotto	χ_c (%)
PET	27
PET 150h SEPAP	31
PET 150h STUFA	31

Tabella 32: grado di cristallizzazione dei lotti in PET 100%wt.

In seguito ad invecchiamento -SEPAP e stufa- la temperatura di cristallizzazione del PET aumenta. Il lotto PET mostra infatti una T_c pari a 191,2° C, mentre i lotti PET 150h SEPAP e PET 150h STUFA hanno rivelato, rispettivamente, 206,7° C e 207,9° C.

Anche l'entalpia di cristallizzazione appare aumentata per i lotti PET 150h SEPAP e PET 150h STUFA rispetto al lotto di riferimento.

L'incremento della temperatura di cristallizzazione e dell'entalpia di cristallizzazione sono riconducibili ad una diminuzione del peso molecolare del campione -coerentemente con quanto osservato durante l'analisi reologica- che è determinata da un fenomeno di scissione delle catene polimeriche avvenuta a causa dei meccanismi di degradazione [23][24][29]. L'aumento della temperatura di cristallizzazione può infatti essere determinato da una diminuzione del peso molecolare: in presenza di catene polimeriche corte è infatti possibile osservare una solidificazione ampia determinata dall'elevato numero di terminazioni delle catene polimeriche stesse che possono agire da agenti nucleanti. [23]

A seguito della degradazione si osserva, per i lotti PET 150h SEPAP e PET 150h STUFA, un aumento del grado di cristallizzazione in confronto al lotto PET non degradato. È stato osservato infatti per il lotto PET un grado di cristallizzazione pari a 27%, mentre per entrambi i materiali sottoposti a degradazione è stato riscontrato un χ_c pari a 31%.

L'aumento di cristallinità per il lotto degradato termicamente in presenza di umidità è in accordo con quanto riportato in letteratura [22].

L'aumento del grado di cristallizzazione a seguito di fotodegradazione è invece discorde a quanto atteso da letteratura. In uno studio condotto da T. Sang [17], gli autori hanno rilevato che, in seguito ad esposizione UV (tempo di esposizione di circa 600h), i campioni di PET non presentavano variazioni significative del grado di cristallinità.

L'aumento di cristallinità per il lotto PET SEPAP 150h è quindi presumibilmente legato ad un fattore diverso.

Dall'osservazione della temperatura di fusione del PET si osserva un incremento di T_m in seguito ad invecchiamento. Il lotto PET presenta T_m pari a $240,3^\circ\text{C}$, mentre i lotti degradati in SEPAP ed in stufa mostrano, rispettivamente, $244,4^\circ\text{C}$ e $245,4^\circ\text{C}$.

In letteratura [24] è stato suggerito che questo trend possa indicare un inspessimento lamellare correlato al processo di chemicristallizzazione.

La scissione delle catene a causa dei meccanismi di degradazione porta alla formazione di frammenti di catena che possono poi cristallizzare. Se un quantitativo sufficiente di materiale diventa disponibile alla cristallizzazione, è possibile che o si formino dei nuovi cristalli oppure, più probabilmente, è possibile che i frammenti di catena si leghino all'interfaccia dei cristalli preesistenti situati nelle zone limitrofe. Questo fenomeno, noto come chemicristallizzazione, determina un incremento della cristallinità ed è una forma di cristallizzazione secondaria. [31]

È quindi plausibile immaginare che l'aumento della cristallinità del lotto fotodegradato sia riconducibile a questo fenomeno.

In uno studio condotto da G.J.M. Fechine et al. [21], gli autori sottolineano come, durante l'esposizione UV, l'aumento della cristallinità sia fortemente dipendente dalla mobilità e dalla libertà delle molecole. Durante la fotodegradazione le molecole nelle zone amorfe possono cristallizzare in seguito alla rottura o in seguito a scioglimento dei nodi fisici (entanglements).

In letteratura si riscontra inoltre che la temperatura minima per consentire l'avvenimento del fenomeno di chemicristallizzazione sia quella di transizione vetrosa. È stato tuttavia osservato che, in ambienti umidi, l'acqua può agire come agente plastificante, dunque promuovere la mobilità delle molecole anche per temperature inferiori [32].

Effetto dei diversi meccanismi di degradazione su flussi contenenti contaminante:

In *Tabella 33* sono riportate le temperature di cristallizzazione (T_c) e le temperature di fusione (T_m) - relative a PET e a PE- per i lotti a base PET con 0,5%wt PE (non degradato, SEPAP e stufa).

In *Tabella 34* sono riportate, per gli stessi lotti, le entalpie di cristallizzazione (ΔH_c) e di fusione (ΔH_f) relative a PET e a PE.

In *Tabella 35* è riportato il grado di cristallizzazione dei lotti esaminati.

Lotto	T_c PET ($^\circ\text{C}$)	T_{m1} PET ($^\circ\text{C}$)	T_{m2} PET ($^\circ\text{C}$)	T_c PE ($^\circ\text{C}$)	T_m PE ($^\circ\text{C}$)
PET con 0,5%wt PE	184,4	238,5	249,3	100,2	126,0
PET con 0,5%wt PE SEPAP	205,8	244,0	250,3	96,7	122,3
PET con 0,5%wt PE STUFA	204,6	244,0	249,4	98,8	123,6

Tabella 33: temperature di cristallizzazione e di fusione di PET e PE dei lotti contenenti 0,5%wt di PE.

Lotto	ΔH_c PET (J/g)	ΔH_f PET (J/g)	ΔH_c PE (J/g)	ΔH_f PE (J/g)
PET con 0,5%wt PE	34,0	34,7	0,360	0,206
PET con 0,5%wt PE SEPAP	42,1	39,5	0,100	0,164
PET con 0,5%wt PE STUFA	41,5	36,7	0,119	0,0724

Tabella 34: entalpie di cristallizzazione e di fusione di PET e PE dei lotti contenenti 0,5%wt di PE.

Lotto	χ_c (%)
PET con 0,5%wt PE	26

PET con 0,5%wt PE SEPAP	29
PET con 0,5%wt PE STUFA	27

Tabella 35: grado di cristallizzazione dei lotti contenenti 0,5%wt di PE.

Per i lotti degradati contenenti PE 0,5%wt in composizione è possibile osservare un aumento della temperatura di cristallizzazione del PET, della temperatura di fusione del PET e dell'entalpia di fusione del PET rispetto al lotto PET con 0,5%wt PE non degradato.

L'incremento della temperatura di cristallizzazione e dell'entalpia di cristallizzazione sono riconducibili ad una diminuzione del peso molecolare del campione causato da un fenomeno di scissione delle catene polimeriche per opera dei meccanismi di degradazione.

L'incremento della temperatura di fusione può essere indicativo dell'avvenimento del fenomeno di chemicristallizzazione.

Riguardo al grado di cristallizzazione si denota infatti come, in seguito a degradazione, χ_c aumenti. Il lotto PET con 0,5%wt PE presenta infatti un grado di cristallizzazione pari a 26% che, in seguito ad invecchiamento in SEPAP, aumenta a 29%, mentre, a seguito dell'invecchiamento in stufa diventa pari a 27%. È possibile riscontrare che il grado di cristallizzazione del lotto PET con 0,5%wt PE STUFA sia inferiore a quello del lotto degradato in SEPAP.

È possibile inoltre riscontrare un decremento della temperatura di cristallizzazione e della temperatura di fusione del PE a seguito ad entrambi i meccanismi di degradazione.

In letteratura si riscontra che, a seguito della degradazione, la temperatura di fusione del polietilene e del polipropilene decresca significativamente a causa della scissione molecolare sulla superficie ripiegata dei cristalli polimerici, che determina un aumento dell'energia libera del cristallo. [21]

In *Figura 38* sono riportati i termogrammi del ciclo a raffreddamento per i lotti PET con 2%wt PE, PET con 2%wt PE 150h SEPAP e PET con 2%wt PE 150h STUFA.

In *Tabella 38* è riportato il grado di cristallizzazione dei lotti esaminati.

In *Tabella 36* sono riportate le temperature di cristallizzazione (T_c) e le temperature di fusione (T_m) - relative a PET e a PE- per i lotti a base PET contenenti PE al 2%wt (non degradato, SEPAP e stufa).

In *Tabella 37* sono riportate, per gli stessi lotti, le entalpie di cristallizzazione (ΔH_c) e di fusione (ΔH_f) relative a PET e a PE.

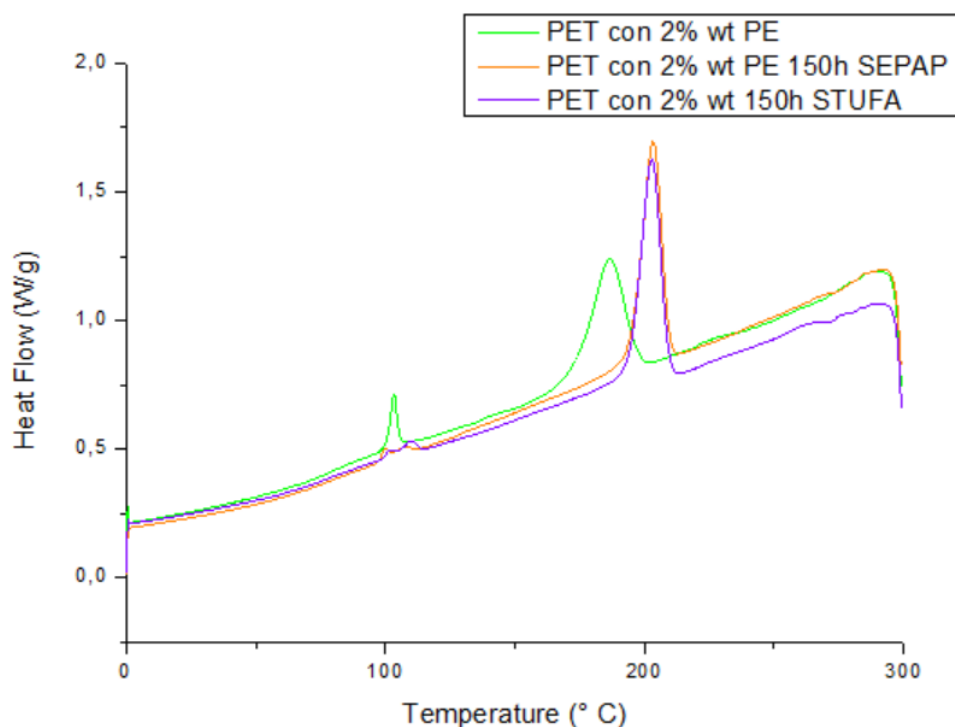


Figura 38: termogrammi del ciclo a raffreddamento per i lotti PET con 2%wt PE, PET con 2%wt PE 150h SEPAP e PET con 2%wt PE 150h STUFA.

Lotto	T _c PET (° C)	T _{m1} PET (° C)	T _{m2} PET (° C)	T _{c1} PE (° C)	T _{c2} PE (° C)	T _m PE (° C)
PET con 2%wt PE	185,9	239,4	248,8	103,4	/	127,1
PET con 2%wt PE SEPAP	203,8	244,0	250,3	100,0	108,1	125,2
PET con 2%wt PE STUFA	202,8	245,2	250,9	101,1	113,5	126,6

Tabella 36: temperature di cristallizzazione e di fusione di PET e PE dei lotti contenenti PE al 2%wt.

Lotto	ΔH _c PET (J/g)	ΔH _f PET (J/g)	ΔH _c PE (J/g)	ΔH _f PE (J/g)
PET con 2%wt PE	38,9	35,3	3,78	3,62
PET con 2%wt PE SEPAP	45,1	41,3	2,24	2,12
PET con 2%wt PE STUFA	46,4	42,8	1,99	2,36

Tabella 37: entalpie di cristallizzazione e di fusione di PET e PE dei lotti contenenti PE al 2%wt.

Lotto	χ _c (%)
PET con 2%wt PE	26
PET con 2%wt PE SEPAP	31
PET con 2%wt PE STUFA	32

Tabella 38: grado di cristallizzazione dei lotti contenenti PE al 2%wt.

Anche per i lotti contenuti 2%wt di PE, in seguito a degradazione, è possibile osservare un incremento de: la temperatura di cristallizzazione del PET; la temperatura di fusione del PET e dell'entalpia di cristallizzazione del PET. Le variazioni di queste grandezze sono analoghe a quanto osservato per i lotti contenenti 0,5%wt in PE.

In accordo con quanto osservato durante le analisi reologiche, l'incremento della temperatura di cristallizzazione e dell'entalpia di cristallizzazione sono riconducibili ad una diminuzione del peso molecolare del campione per scissione delle catene ad opera dei fenomeni di degradazione.

Analogamente a quanto osservato per gli altri lotti, l'incremento della temperatura di fusione potrebbe essere indicativo del fenomeno di chemicristallizzazione.

A seguito di invecchiamento si riscontra un aumento del grado di cristallinità rispetto a PET con 2%wt PE non degradato.

In particolare, il grado di cristallinità del lotto PET con 2%wt PE pari a 26%, in seguito a degradazione in SEPAP aumenta a 31%, mentre invece a seguito dell'invecchiamento in stufa è pari a 32%. È possibile osservare che per i lotti contenenti 2%wt di PE il grado di cristallinità in seguito ai meccanismi di invecchiamento è confrontabile.

Dall'osservazione della *Figura 38* è possibile riscontrare la presenza di due picchi di cristallizzazione di PE per entrambi i lotti degradati. Questo fenomeno è presumibilmente indicativo di un fenomeno di separazione di fase che si verifica fra PET e polietilene al 2%wt in composizione solo in seguito a degradazione. [25]

Effetto determinato dalla compresenza di contaminante ed un meccanismo di degradazione:

È stata investigata l'influenza dalla contemporanea presenza di contaminante e di un meccanismo di degradazione sulle temperature caratteristiche ed il grado di cristallinità.

Riguardo alla degradazione in SEPAP:

In *Tabella 39* sono riportate le temperature di cristallizzazione (T_c) e le temperature di fusione (T_m) - relative a PET e a PE- per i lotti degradati in SEPAP ed il lotto di riferimento PET.

In *Tabella 40* sono riportate, per gli stessi lotti, le entalpie di cristallizzazione (ΔH_c) e di fusione (ΔH_f) relative a PET e a PE.

In *Tabella 41* è riportato il grado di cristallizzazione dei lotti esaminati.

Lotto	T_c PET (° C)	T_{m1} PET (° C)	T_{m2} PET (° C)	T_{c1} PE (° C)	T_{c2} PE (° C)	T_m PE (° C)
PET	191,2	240,3	249,0	/	/	/
PET 150h SEPAP	206,7	244,4	250,0	/	/	/
PET con 0,5%wt PE SEPAP	205,8	244,0	250,3	96,7	/	122,3
PET con 2%wt PE SEPAP	203,8	244,0	250,3	100,0	108,1	125,2

Tabella 39: temperature di cristallizzazione e di fusione di PET e PE dei lotti contenenti degradati in SEPAP e del lotto PET.

Lotto	ΔH_c PET (J/g)	ΔH_f PET (J/g)	ΔH_c PE (J/g)	ΔH_f PE (J/g)
PET	41,4	36,3	/	/
PET 150h SEPAP	45,8	41,6	/	/
PET con 0,5%wt PE SEPAP	42,1	39,5	0,100	0,164
PET con 2%wt PE SEPAP	45,1	41,3	2,24	2,12

Tabella 40: entalpie di cristallizzazione e di fusione di PET e PE dei lotti contenenti degradati in SEPAP e del lotto PET.

Lotto	χ_c (%)
PET	27
PET 150h SEPAP	31
PET con 0,5%wt PE SEPAP	29
PET con 2%wt PE SEPAP	31

Tabella 41: grado di cristallizzazione dei lotti degradati in SEPAP e del lotto PET.

Dal confronto delle temperature di cristallizzazione si osserva come, in generale, per tutti e tre i lotti degradati si registri un aumento di T_c rispetto al lotto PET di riferimento. Si riscontra però che all'aumentare del contenuto di polietilene in composizione, in seguito ad invecchiamento, la temperatura di cristallizzazione decresca, analogamente a quanto era stato osservato per i lotti non degradati. La presenza di contaminanti in composizione, anche a seguito di invecchiamento, determina quindi una diminuzione della cinetica di cristallizzazione.

L'introduzione del polietilene in composizione determina infatti, anche a seguito della degradazione, un aumento del peso molecolare rispetto a PET 150h SEPAP -come osservato dall'analisi reologica- che agisce come un ostacolo all'avvicinamento delle catene polimeriche e alla loro successiva riorganizzazione. [29]

I valori di entalpia di cristallizzazione dei lotti degradati in SEPAP sono fra loro confrontabili. In generale si osserva un leggero aumento dell'entalpia di cristallizzazione dei lotti degradati a confronto del lotto di riferimento.

La temperatura di fusione del PET è superiore rispetto a quella del PET per tutti i lotti invecchiati. L'introduzione della frazione contaminante in composizione non determina però una variazione della temperatura di fusione a seguito della degradazione, che si mantiene infatti attorno ai 244° C.

Il grado di cristallizzazione per i lotti degradati è incrementato rispetto al lotto di riferimento PET. Si osserva infatti come il grado di cristallizzazione per il lotto PET sia pari a 27%, mentre, in seguito a degradazione aumenti a 31%, 29% e 31% per, rispettivamente PET 150h SEPAP, PET con 0,5%wt 150h SEPAP e PET con 2%wt 150h SEPAP.

L'introduzione del contaminante in composizione non determina quindi una variazione della cristallizzazione a seguito dell'invecchiamento in SEPAP.

Degradazione in stufa:

In Tabella 42 sono riportate le temperature di cristallizzazione (T_c) e le temperature di fusione (T_m) - relative a PET e a PE- per i lotti degradati in stufa ed il lotto di riferimento PET.

In Tabella 43 sono riportate, per gli stessi lotti, le entalpie di cristallizzazione (ΔH_c) e di fusione (ΔH_f) relative a PET e a PE.

In Tabella 44 è riportato il grado di cristallizzazione dei lotti esaminati.

Lotto	T_c PET (° C)	T_{m1} PET (° C)	T_{m2} PET (° C)	T_{c1} PE (° C)	T_{c2} PE (° C)	T_m PE (° C)
PET	191,2	240,3	249,0	/	/	/
PET 150h STUFA	207,9	245,4	249,0	/	/	/

PET con 0,5%wt PE STUFA	204,6	244,0	249,4	98,8	/	123,6
PET con 2%wt PE STUFA	202,8	245,2	250,9	101,1	113,5	126,6

Tabella 42: temperature di cristallizzazione e di fusione di PET e PE dei lotti contenenti degradati in stufa e del lotto PET.

Lotto	ΔH_c PET (J/g)	ΔH_f PET (J/g)	ΔH_c PE (J/g)	ΔH_f PE (J/g)
PET	41,4	36,3	/	/
PET 150h STUFA	46,5	41,9	/	/
PET con 0,5%wt PE STUFA	41,5	36,7	0,119	0,0724
PET con 2%wt PE STUFA	46,4	42,8	1,99	2,36

Tabella 43: entalpie di cristallizzazione e di fusione di PET e PE dei lotti contenenti degradati in stufa e del lotto PET.

Lotto	χ_c (%)
PET	27
PET 150h STUFA	31
PET con 0,5%wt PE STUFA	27
PET con 2%wt PE STUFA	32

Tabella 44: grado di cristallizzazione dei lotti degradati in stufa e del lotto PET.

Analogamente a quanto osservato a seguito dell'invecchiamento in SEPAP, dal confronto delle temperature di cristallizzazione si osserva come, in generale, per tutti e tre i lotti degradati si registri un aumento di T_c rispetto al lotto PET di riferimento. Si riscontra tuttavia che all'aumentare del contenuto di polietilene in composizione, a seguito della degradazione termica in presenza di umidità, la temperatura di cristallizzazione decresca. La presenza di polietilene determina quindi una diminuzione della cinetica di cristallizzazione anche a seguito dell'invecchiamento.

Riguardo all'entalpia di cristallizzazione del PET si osserva un incremento rispetto al lotto PET solo per i lotti PET 150h STUFA e PET con 2%wt PE STUFA. L'entalpia di cristallizzazione del lotto degradato contenente 0,5%wt PE risulta invece analoga a quella del lotto di riferimento (ΔH_c 41,4 J/g).

La temperatura di fusione del PET per tutti e tre i lotti degradati in stufa si mantiene attorno a 245° C, dunque circa +5° C rispetto alla temperatura di fusione riscontrata per il lotto di riferimento. È possibile quindi determinare che, in seguito a degradazione termica in presenza di umidità, l'introduzione del contaminante in composizione non determini una variazione di T_m .

Dall'osservazione del grado di cristallizzazione si denota un aumento di χ_c per i lotti degradati in stufa rispetto al lotto di riferimento PET. Si osserva infatti un grado di cristallizzazione pari a 27% per il lotto PET, mentre, in seguito a degradazione, χ_c assume valori pari a 31%, 27%, 32% per, in ordine, i lotti PET 150h STUFA, PET con 0,5%wt PE STUFA e PET con 2%wt PE STUFA. La presenza di polietilene in composizione non sembra rivestire alcun ruolo nella cristallizzazione del PET.

È quindi chiaro che la presenza di contaminanti in composizione, i fenomeni di degradazione e l'effetto combinato dei due determinano una variazione della natura cristallina del polietilene tereftalato. In fase di riciclo sarà quindi opportuno tenere conto della mutata natura cristallina del materiale prima di eseguire fasi di processamento.

4.4. Proprietà meccaniche

Influenza della presenza del contaminante:

In *Figura 39* è riportato il modulo elastico per i lotti PET, PET con 0,5%wt PE e PET con 2%wt PE.

In *Figura 40* è riportato lo sforzo massimo per i tre lotti investigati.

In *Figura 41* è riportata la deformazione a rottura per i tre lotti non degradati.

In *Figura 42* sono riportate le curve sforzo-deformazione per i lotti investigati.

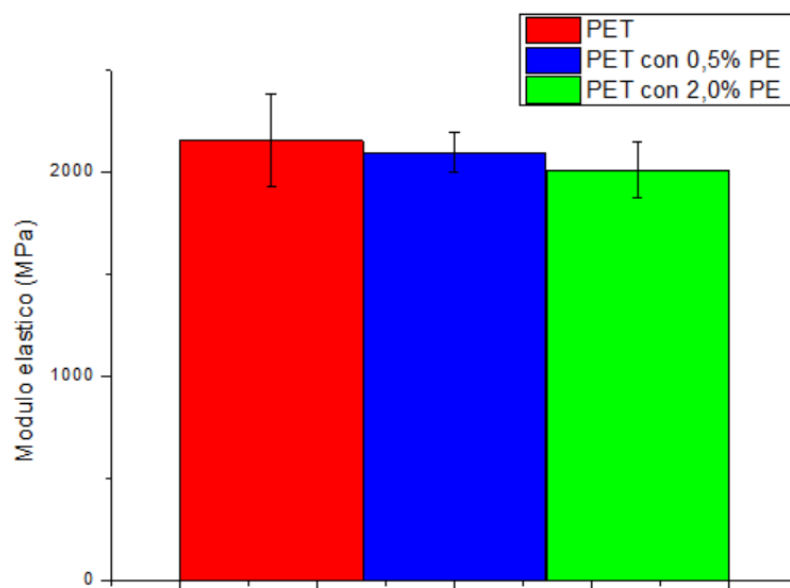


Figura 39: modulo elastico per i lotti PET, PET con 0,5%wt PE e PET con 2%wt PE.

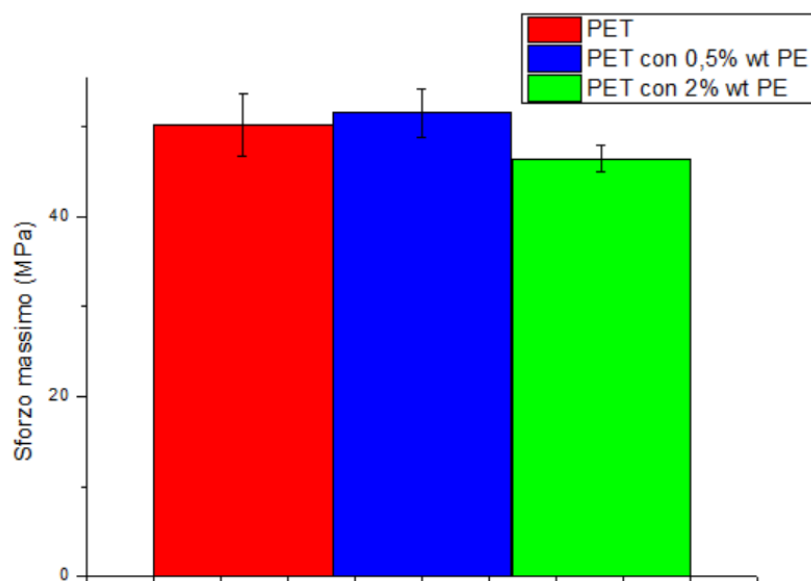


Figura 40: sforzo massimo per i lotti PET, PET con 0,5%wt PE e PET con 2%wt PE.

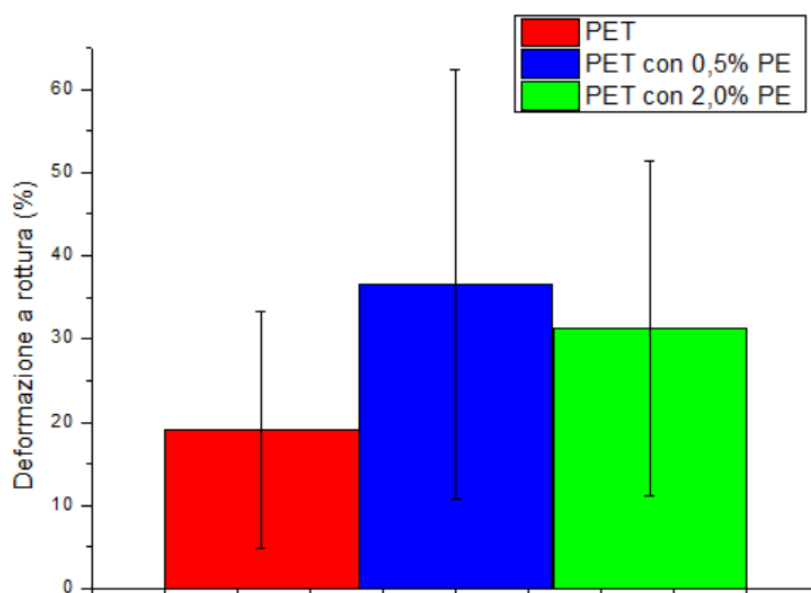


Figura 41: deformazione a rottura per i lotti PET, PET con 0,5%wt PE e PET con 2%wt PE.

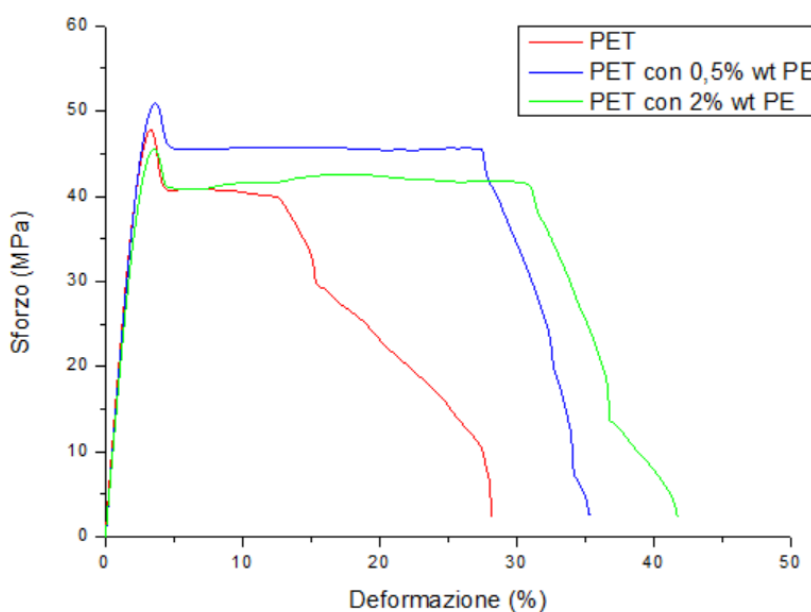


Figura 42: curve sforzo-deformazione dei lotti PET, PET con 0,5%wt PE e PET con 2%wt PE.

Dal confronto delle curve sforzo-deformazione (*Figura 42*) si osserva un comportamento duttile per tutti e tre i campioni non degradati.

L'introduzione di contaminante in composizione, anche in quantitativi ridotti, comporta una diminuzione de modulo elastico ed un incremento della deformazione a rottura.

Il decremento del modulo elastico è un fenomeno comunemente osservabile a seguito dell'introduzione di un materiale più morbido, in questo caso il polietilene, all'interno di un materiale più rigido presente in quantitativo maggiore, ovvero il PET.

L'aumento della deformazione a rottura dei lotti contenenti polietilene rispetto al lotto di riferimento PET, assieme alla diminuzione del modulo elastico ed al decremento del grado di cristallinità può essere determinata dal fatto che, a causa dell'introduzione del contaminante in composizione, le regioni amorphe aumentano di dimensione e di numero, causando quindi al materiale di diventare più duttile. [26] [33]

Influenza del meccanismo di degradazione:

In *Figura 43* è riportato il modulo elastico per i lotti PET, PET 150h SEPAP e PET 150h STUFA.

In *Figura 44* è riportato lo sforzo massimo per i tre lotti investigati.

In *Figura 45* è riportata la deformazione a rottura per i tre lotti investigati.

In *Figura 46* sono rappresentate le curve sforzo deformazione dei tre lotti investigati.

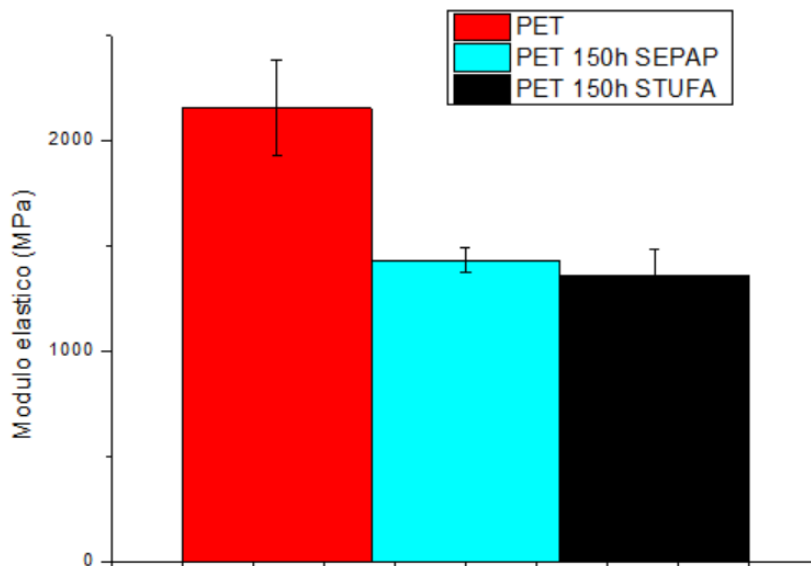


Figura 43: modulo elastico per i lotti PET, PET 150h SEPAP e PET 150h STUFA.

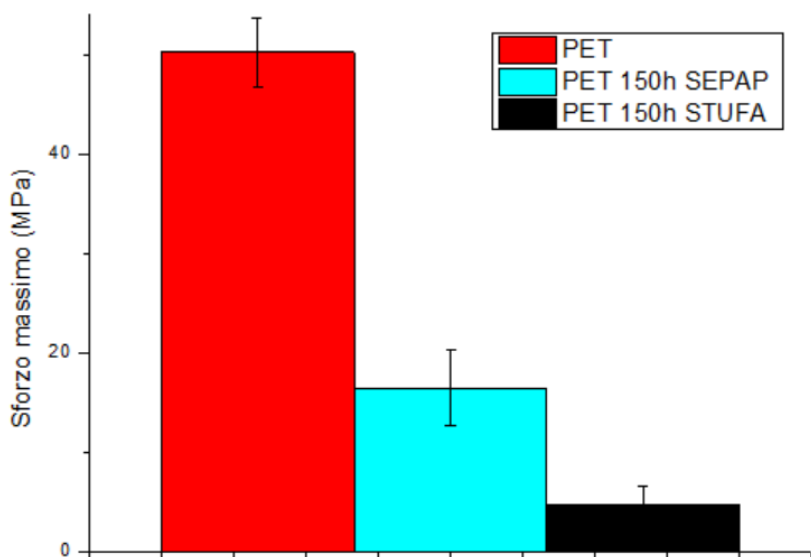


Figura 44: sforzo massimo per i lotti PET, PET 150h SEPAP e PET 150h STUFA.

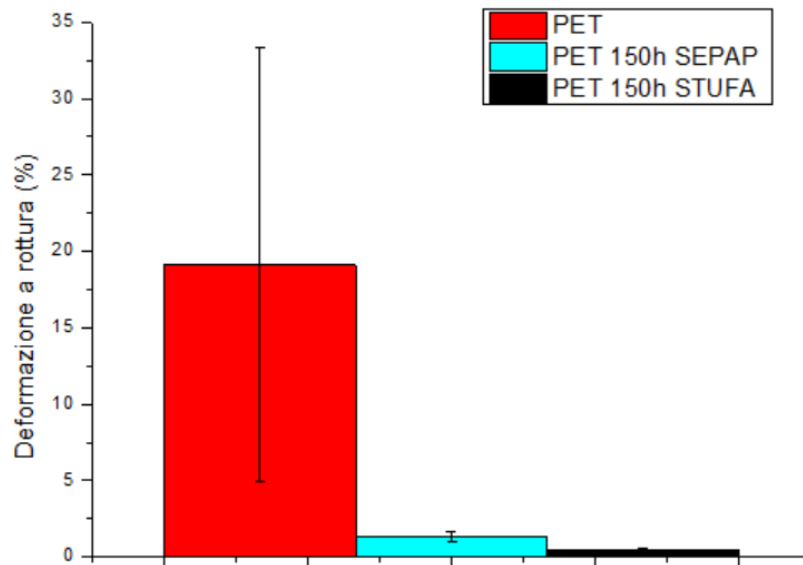


Figura 45: deformazione a rottura per i lotti PET, PET 150h SEPAP e PET 150h STUFA.

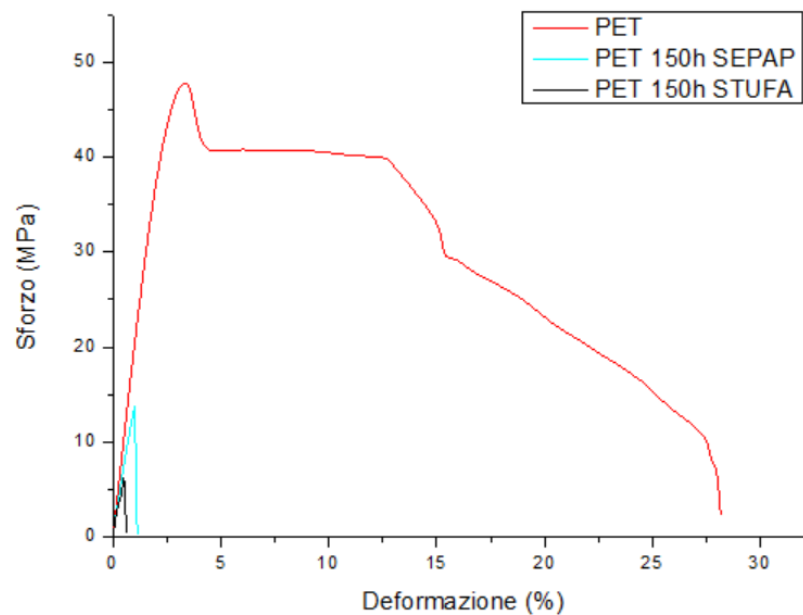


Figura 46: curve sforzo deformazione dei lotti PET, PET 150h SEPAP e PET 150h STUFA.

In seguito ad invecchiamento (sia in SEPAP che in stufa) si osserva un netto decremento delle proprietà meccaniche del PET. Si denota infatti una drastica riduzione del modulo elastico, dello sforzo massimo e della deformazione a rottura.

La fotodegradazione e la degradazione termica in presenza di umidità determinano una riduzione del peso molecolare ed un netto peggioramento delle proprietà meccaniche, indicativo del fenomeno di scissione delle catene polimeriche. [17][23][34]

A causa dei meccanismi di degradazione, il polietilene tereftalato presenta un comportamento di tipo fragile, contrariamente a quanto osservato per il campione PET, che presenta invece un comportamento di tipo duttile. A seguito dell'invecchiamento, i campioni PET 150h SEPAP e PET 150h STUFA hanno infatti perso la capacità di snervare (Figura 46).

La transizione del comportamento *ductile to brittle* del materiale è correlata al peso molecolare critico necessario per avere la formazione di entanglements all'interno del materiale. Per pesi molecolari superiori a quello critico, il campione presenta un comportamento di tipo duttile; per pesi molecolari inferiori, si osserva invece un comportamento fragile. [23]

Influenza del meccanismo di degradazione su lotti contenenti contaminante in composizione:

In Figura 47 è riportato il modulo elastico per i lotti PET con 0,5%wt PE, PET con 0,5%wt PE 150h SEPAP e PET con 0,5%wt PE 150h STUFA.

In Figura 48 è riportato lo sforzo massimo per i tre lotti investigati.

In Figura 49 è riportata la deformazione a rottura per i tre lotti investigati.

In Figura 50 sono riportate le curve sforzo-deformazione dei tre lotti.

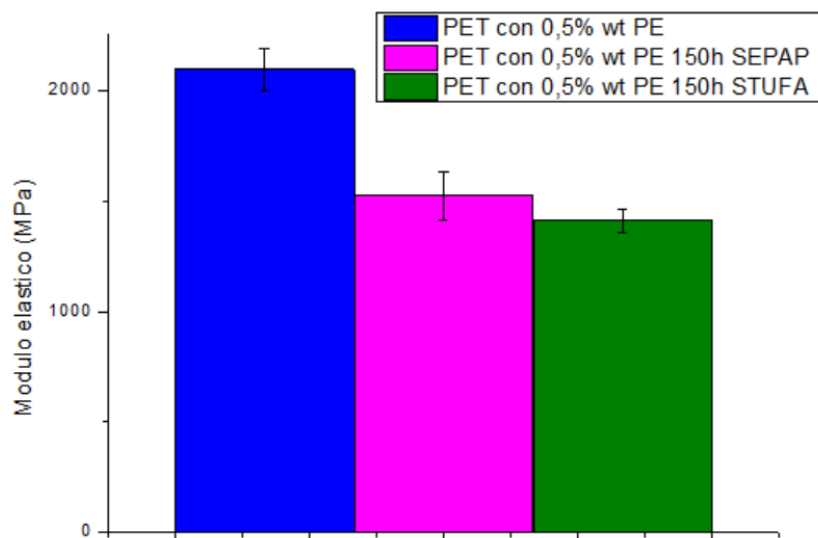


Figura 47: modulo elastico per i lotti PET con 0,5%wt PE, PET con 0,5%wt PE 150h SEPAP e PET con 0,5%wt PE 150h STUFA.

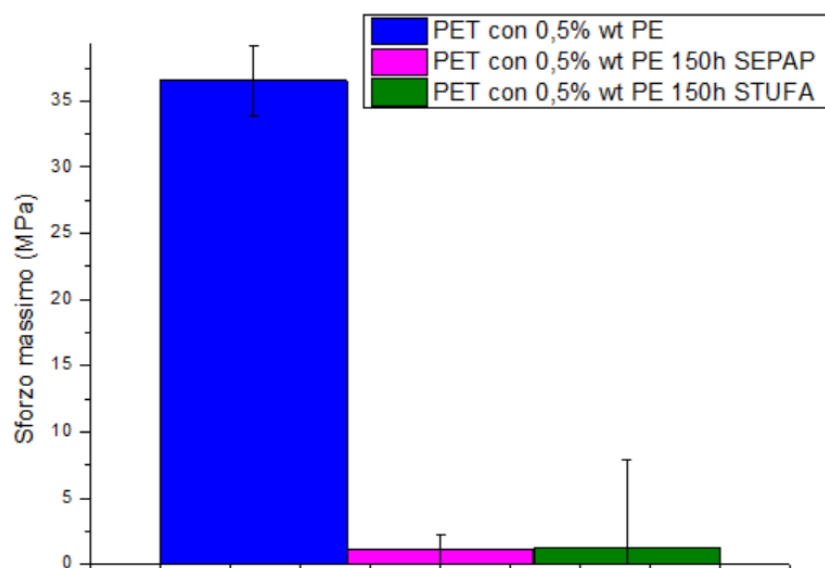


Figura 48: sforzo massimo per i lotti PET con 0,5%wt PE, PET con 0,5%wt PE 150h SEPAP e PET con 0,5%wt PE 150h STUFA.

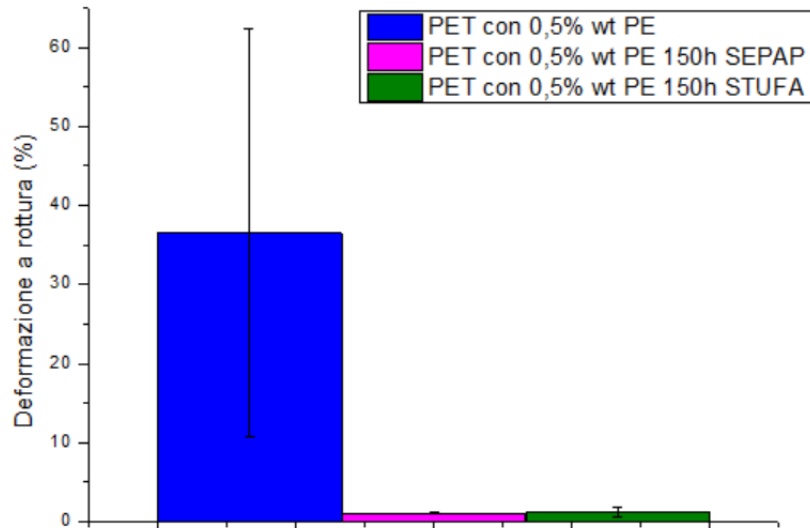


Figura 49: deformazione a rottura per i lotti PET con 0,5%wt PE, PET con 0,5%wt PE 150h SEPAP e PET con 0,5%wt PE 150h STUFA.

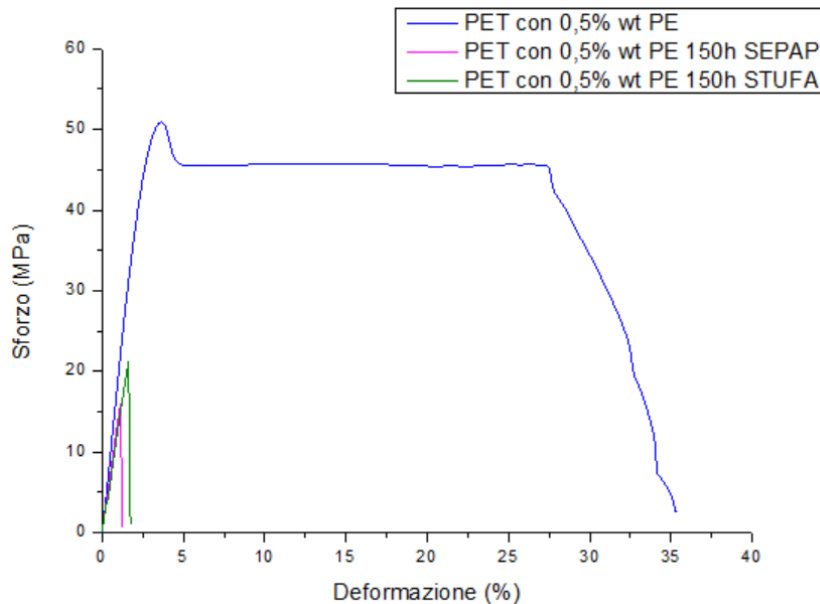


Figura 50: curve sforzo-deformazione per i lotti PET con 0,5%wt PE, PET con 0,5%wt PE 150h SEPAP e PET con 0,5%wt PE 150h STUFA.

I lotti degradati mostrano un netto decremento delle proprietà meccaniche rispetto al lotto PET con 0,5%wt PE non invecchiato. È possibile osservare una riduzione del modulo elastico ed un netto decremento dello sforzo massimo e della deformazione a rottura.

Analogamente a quanto osservato per i lotti composti solo da PET, è possibile osservare una transizione *ductile to brittle* a seguito dell'invecchiamento in SEPAP ed in stufa. Durante le prove di trazione è stato osservato, per entrambi i lotti degradati, assenza di snervamento e rottura di tipo fragile (Figura 50).

La riduzione delle proprietà meccaniche, assieme alla diminuzione della viscosità newtoniana, è indicativa di avvenuta scissione delle catene polimeriche causata da meccanismi di degradazione in SEPAP ed in stufa in presenza di umidità.

In *Figura 51* è riportato il modulo elastico per i lotti PET con 2%wt PE, PET con 2%wt PE 150h SEPAP e PET con 2%wt PE 150h STUFA.

In *Figura 52* è riportato lo sforzo massimo per i tre lotti investigati.

In *Figura 53* è riportata la deformazione a rottura per i tre lotti investigati.

In *Figura 54* sono rappresentate le curve sforzo-deformazione dei tre lotti.

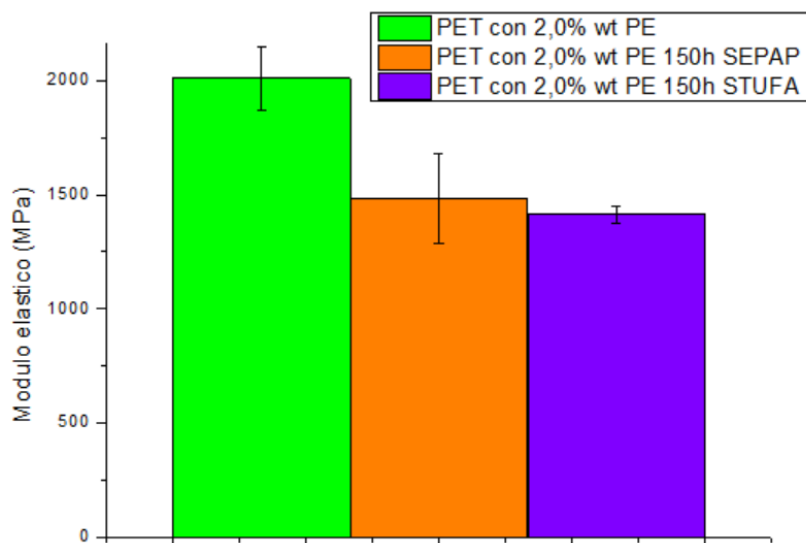


Figura 51: modulo elastico per i lotti PET con 2%wt PE, PET con 2%wt PE 150h SEPAP e PET con 2%wt PE 150h STUFA.

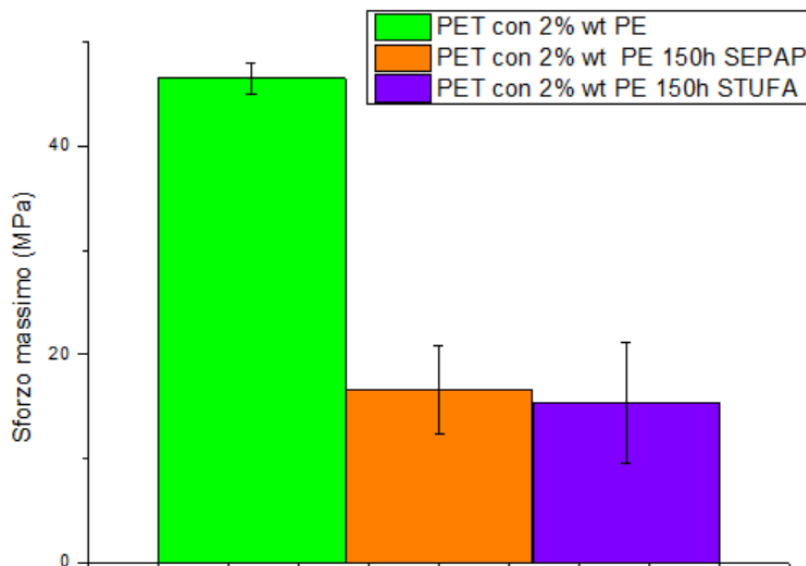


Figura 52: sforzo massimo per i lotti PET con 2%wt PE, PET con 2%wt PE 150h SEPAP e PET con 2%wt PE 150h STUFA.

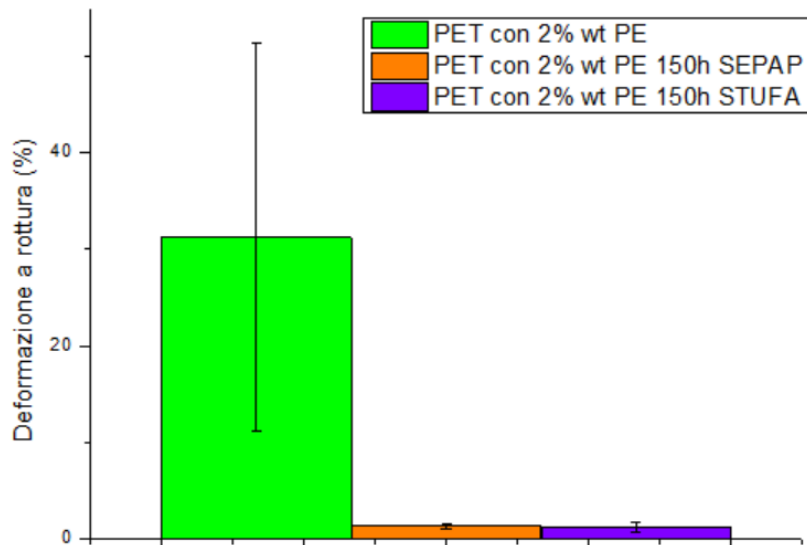


Figura 53: deformazione a rottura per i lotti PET con 2%wt PE, PET con 2%wt PE 150h SEPAP e PET con 2%wt PE 150h STUFA.

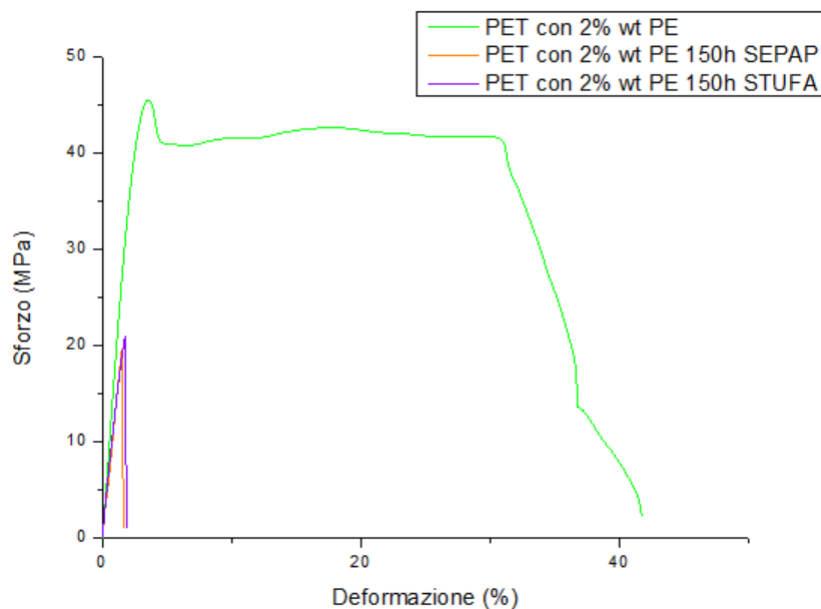


Figura 54: curve sforzo-deformazione per i lotti PET con 2%wt PE, PET con 2%wt PE 150h SEPAP e PET con 2%wt PE 150h STUFA.

Le considerazioni per i lotti che presentano 2%wt di contaminante in composizione sono analoghe a quanto è stato osservato per i lotti contenenti 0,5%wt PE.

Influenza della contemporanea presenza di contaminante e di un meccanismo di degradazione:

In Figura 55 è riportato il modulo elastico per i lotti PET, PET 150h SEPAP, PET con 0,5%wt PE 150h SEPAP e PET con 2%wt PE 150h SEPAP.

In Figura 56 è riportato lo sforzo massimo per il lotto PET ed i tre lotti degradati in SEPAP.

In Figura 57 è riportata la deformazione a rottura per i quattro lotti investigati.

In Figura 58 sono rappresentate le curve sforzo-deformazione dei quattro lotti.

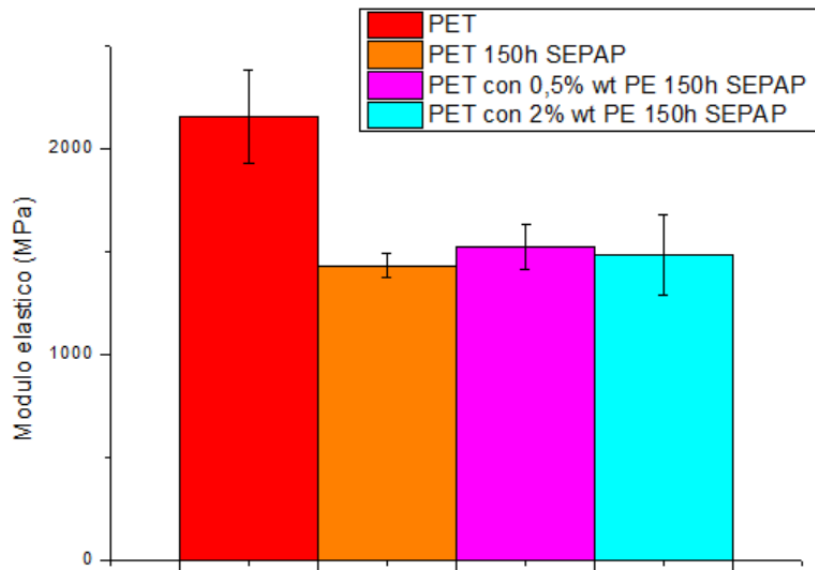


Figura 55: modulo elastico per i lotti PET, PET 150h SEPAP, PET con 0,5%wt PE 150h SEPAP e PET con 2%wt PE 150h SEPAP.

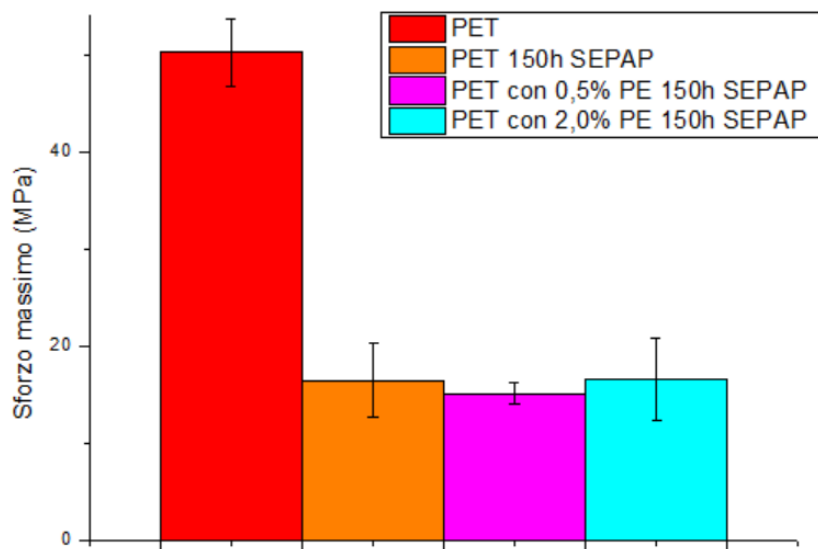


Figura 56: sforzo massimo per i lotti PET, PET 150h SEPAP, PET con 0,5%wt PE 150h SEPAP e PET con 2%wt PE 150h SEPAP.

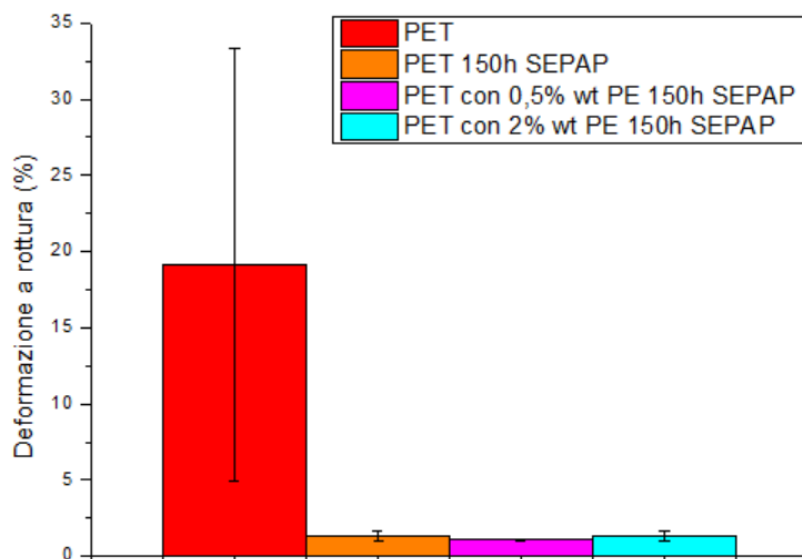


Figura 57: deformazione a rottura per i lotti PET, PET 150h SEPAP, PET con 0,5%wt PE 150h SEPAP e PET con 2%wt PE 150h SEPAP.

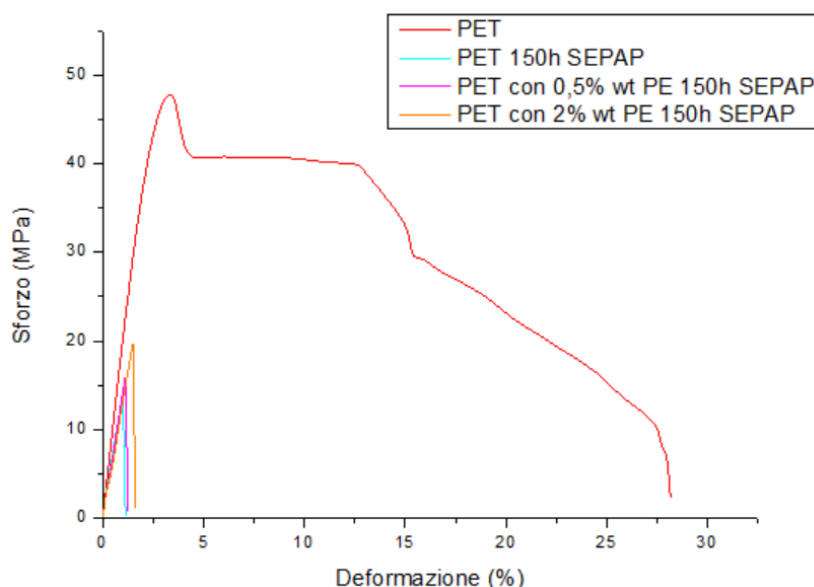


Figura 58: curve sforzo-deformazione dei lotti PET, PET 150h SEPAP, PET con 0,5%wt PE 150h SEPAP e PET con 2%wt PE 150h SEPAP.

Dal confronto fra il lotto PET 150h SEPAP ed i lotti contenenti contaminante in composizione ed invecchiati nelle medesime condizioni, si osserva che la presenza di polietilene non riveste alcun ruolo -positivo o negativo- sulla variazione delle proprietà meccaniche.

In fase di riciclo meccanico delle bottiglie di PET fotodegradate, la presenza di residui di polietilene in composizione che permangono a seguito del processo di separazione per flottazione, non determina una variazione significativa delle proprietà meccaniche del materiale. La presenza del contaminante comporta tuttavia un aumento della viscosità del materiale finale, dunque una variazione della processabilità.

In *Figura 59* è riportato il modulo elastico per i lotti PET, PET 150h STUFA, PET con 0,5%wt PE 150h STUFA e PET con 2%wt PE 150h STUFA.

In *Figura 60* è riportato lo sforzo massimo per il lotto PET ed i tre lotti degradati in STUFA.

In *Figura 61* è riportata la deformazione a rottura per i quattro lotti investigati.

In *Figura 62* sono rappresentate le curve sforzo-deformazione dei quattro lotti.

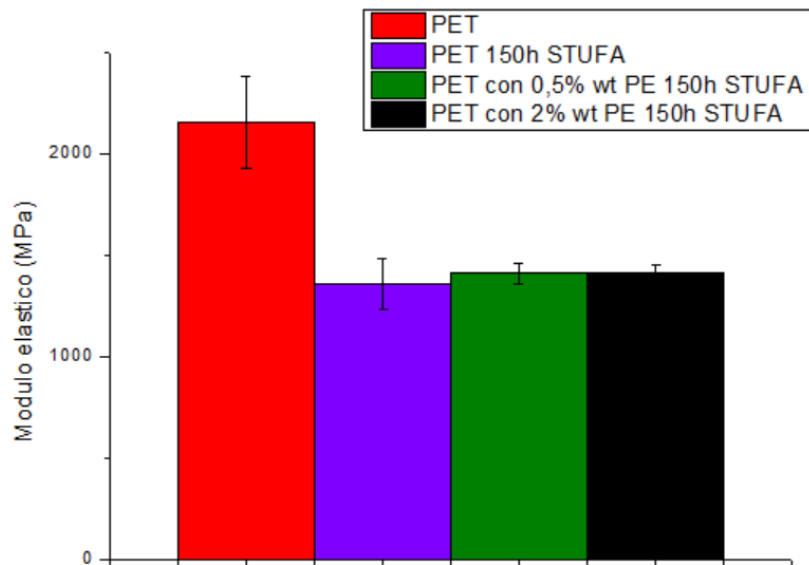


Figura 59: modulo elastico per i lotti PET, PET 150h STUFA, PET con 0,5%wt PE 150h STUFA e PET con 2%wt PE 150h STUFA.

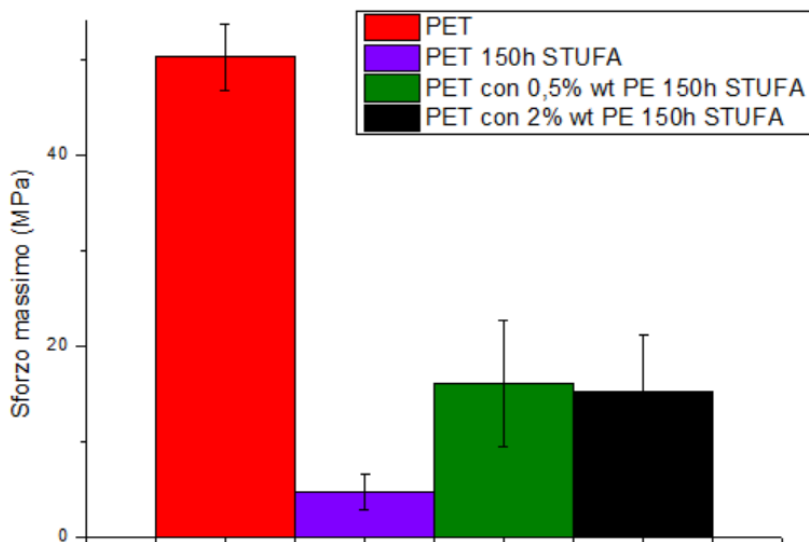


Figura 60: sforzo massimo per i lotti PET, PET 150h STUFA, PET con 0,5%wt PE 150h STUFA e PET con 2%wt PE 150h STUFA.

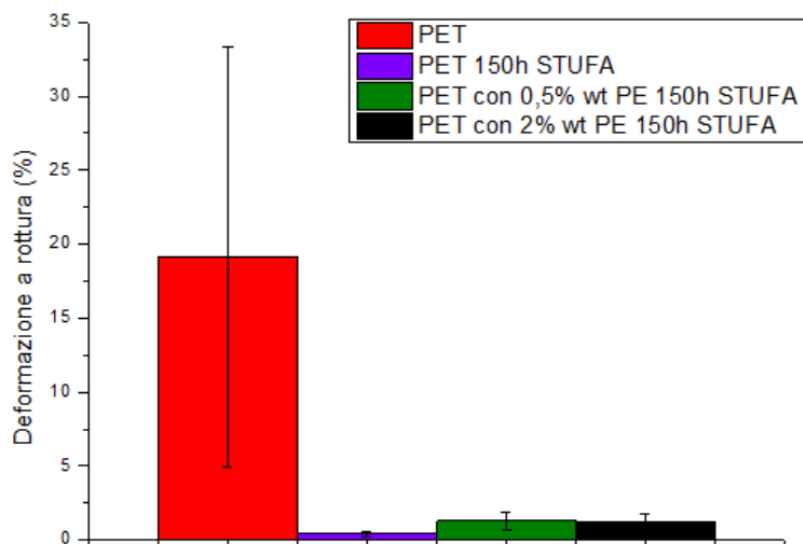


Figura 61: deformazione a rottura per i lotti PET, PET 150h STUFA, PET con 0,5%wt PE 150h STUFA e PET con 2%wt PE 150h STUFA.

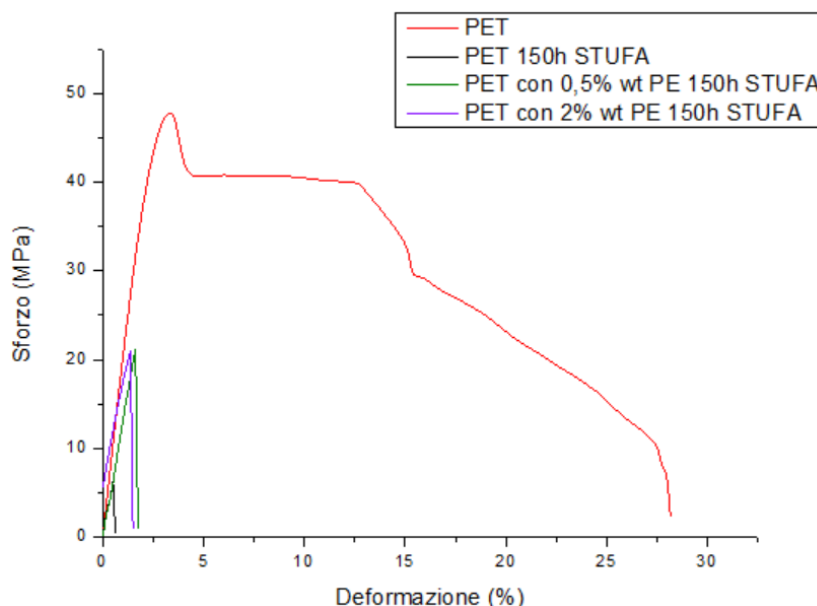


Figura 62: curve sforzo-deformazione dei lotti PET, PET 150h STUFA, PET con 0,5%wt PE 150h STUFA e PET con 2%wt PE 150h STUFA.

Dal confronto delle proprietà meccaniche dei lotti degradati in stufa in presenza di umidità si osserva che la presenza del contaminante in composizione determina una meno severa riduzione delle proprietà meccaniche rispetto al lotto PET 150h STUFA. Si riscontra infatti come la presenza di polietilene permetta di ottenere un modulo elastico ed un valore di sforzo massimo superiore al lotto invecchiato nelle medesime condizioni e composto unicamente da PET. È possibile identificare anche come la deformazione a rottura in seguito a degradazione termica in presenza di umidità sia superiore per i lotti contenenti polietilene rispetto invece al lotto PET 150h STUFA.

In fase di riciclo delle bottiglie di PET degradate termicamente in presenza di umidità, i residui di polietilene che restano, a seguito della separazione per densità, all'interno del flusso di materiale

composto da scaglie di PET, sono responsabili di un miglioramento delle proprietà meccaniche ed un aumento della viscosità del materiale, dunque una variazione della processabilità.

5. Risultati e discussione del lotto polietilene ad alta densità

In questa sezione si procede all'analisi dei risultati ottenuti delle prove sperimentali effettuate sul lotto HDPE.

Per poter apprezzare a pieno i risultati delle analisi condotte è stato descritto, in sintesi, lo storico dei processi a cui sono stati soggetti i materiali investigati.

I tre lotti a base HDPE sono stati prodotti per compounding a partire da pellet di polietilene (denominato PE vergine) ai quali sono stati aggiunti pellet di polipropilene e pellet di polietilene tereftalato. Sono quindi stati ottenuti tre lotti denominati PE, PE+PP, PE+PP+PET.

Dai tre lotti sono state ricavate, per pressatura a caldo, delle piastre che sono state invecchiate in parte in SEPAP ed in parte in stufa in presenza di tensioattivi in soluzione. Sono quindi stati ottenuti altri sei lotti: PE SEPAP, PE STUFA, PE+PP SEPAP, PE+PP STUFA, PE+PP+PET SEPAP e PE+PP+PET STUFA.

Le piastre sono state successivamente granulate, quindi estruse. Dalla fase di riprocessamento sono quindi stati ottenuti sei ulteriori lotti: PE SEPAP_P, PE STUFA_P, PE+PP SEPAP_P, PE+PP STUFA_P, PE+PP+PET SEPAP_P e PE+PP+PET STUFA_P, dove “_P, indica che è stato eseguito uno step di reprocessing.

5.1. Risultati reologici

Le analisi reologiche sono state effettuate svolgendo prima una prova preliminare di Strain sweep per la determinazione del valore di deformazione da imporre nelle successive prove di Frequency sweep, da cui sono state ottenute poi le curve che mettono in relazione la viscosità con la frequenza.

È stato qui investigato l'eventuale effetto delle diverse forme di degradazione e della presenza dei contaminanti (ed anche il possibile effetto combinato) sulle caratteristiche reologiche dei materiali studiati, al fine di ottenere informazioni riguardanti l'evoluzione della loro microstruttura e la loro processabilità.

Influenza della presenza di contaminanti in composizione:

In *Figura 63* è riportato il confronto della viscosità complessa di: PE vergine, PE, PE+PP e PE+PP+PET.

In *Figura 64* sono riportati il modulo elastico G' ed il modulo viscoso G'' dei lotti PE vergine, PE, PE+PP e PE+PP+PET.

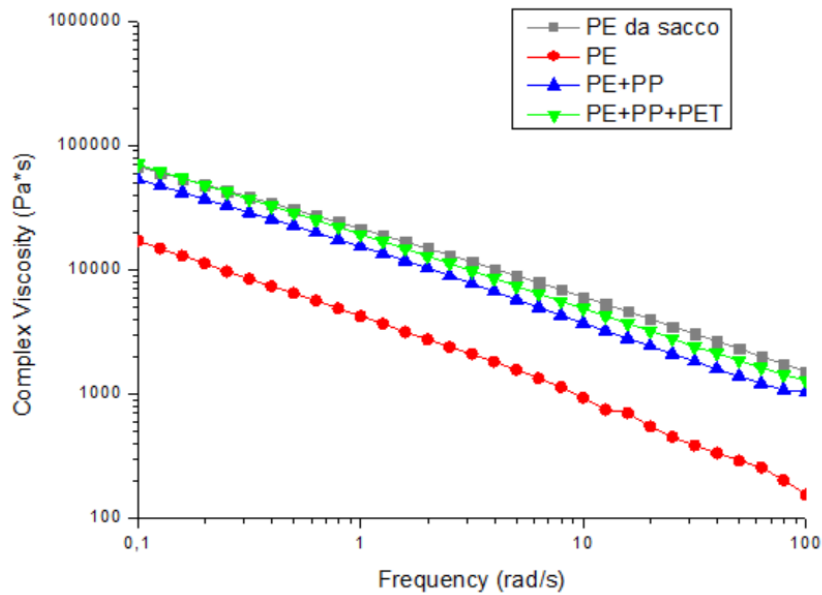


Figura 63: viscosità complessa di PE da sacco, PE, PE+PP, PE+PP+PET.

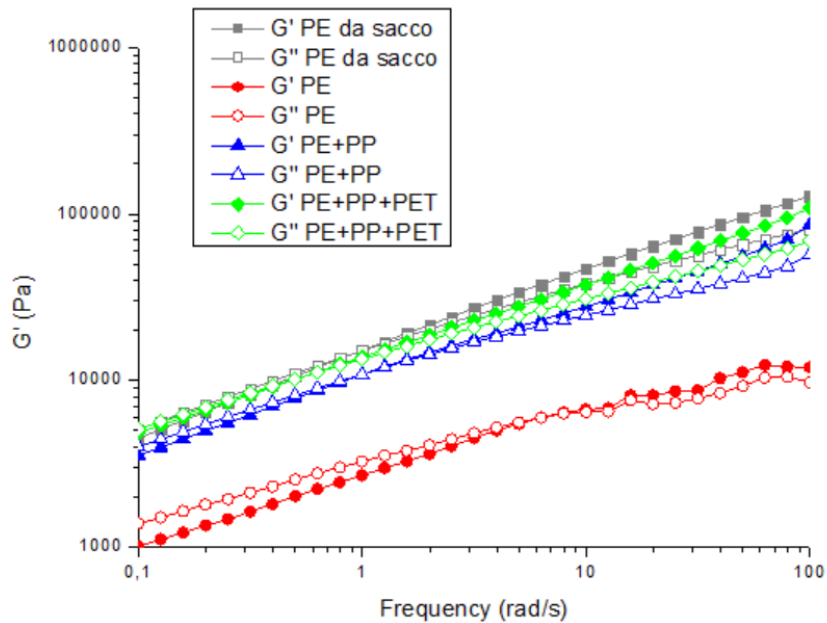


Figura 64: moduli G' e G'' di PE da sacco, PE, PE+PP, PE+PP+PET.

Dal confronto delle curve di viscosità si osserva, per tutti i materiali, un comportamento non newtoniano.

Rispetto al polietilene vergine si osserva che, a seguito del processo di compounding, il lotto PE presenta una riduzione della viscosità, dunque del suo peso molecolare. Questo fenomeno è attribuito ai meccanismi di degradazione termomeccanica che coinvolgono il polietilene durante la fase di compounding.

La degradazione del polietilene durante questa fase è attribuita alla temperatura e agli sforzi di taglio, che possono determinare scissione delle catene, formazione di ramificazioni laterali o reticolazione. [35]

A causa degli sforzi di taglio e dell'effetto della temperatura, le macromolecole scindono e danno luogo a macro-radicali. L'effetto dell'ossigeno è invece variabile e dipende dalla sua concentrazione.

A basse concentrazioni di ossigeno i macro-radicali possono reagire fra loro dando origine a reticolazione e ramificazioni. Al contrario, in presenza di elevate concentrazioni di ossigeno, si osserverà un decremento del peso molecolare causato dall'interazione dell'ossigeno con i macro-radicali che promuove la formazione di radicali liberi e di composti instabili che possono attaccare le catene polimeriche. [35][36][37]

La diminuzione della viscosità del lotto PE a seguito del processo di compounding rispetto al PE vergine suggerisce che i fenomeni di scissione della catena siano prevalsi ed abbiano determinato una riduzione del peso molecolare.

Dal confronto fra i lotti PE, PE+PP e PE+PP+PET si denota che l'introduzione dei contaminanti (PP e PP+PET) determina un incremento della viscosità rispetto al lotto PE, a parità di processo subito. I risultati ottenuti sono tuttavia in contrasto con quanto osservato in letteratura, in cui si osserva invece che l'introduzione di polipropilene in un flusso di materiale a base polietilene determini una diminuzione della viscosità complessa. [26][36]

In ogni caso, è da considerare che, a seguito dell'introduzione di PP e PP+PET in composizione i sistemi analizzati presentano una morfologia complessa. Infatti, i lotti contenenti contaminante sono costituiti da una matrice a base polietilene in cui sono presenti come fasi disperse PP e PET. Dunque, i materiali PE+PP e PE+PP+PET presentano una morfologia differente dal lotto PE, sistema omogeneo, e ciò determina una variazione della viscosità complessa dei sistemi.

Dall'osservazione della *Figura 64* si può notare che gli andamenti dei moduli G' e G'' sono concordi a quanto riscontrato dal confronto delle viscosità.

Tutti i materiali presentano un punto in cui il modulo elastico ed il modulo viscoso si equivalgono, detto punto di crossover. In generale si osserva un comportamento solid-like ad alte frequenze ($G' > G''$). A basse frequenze invece il comportamento è liquid like a causa della prevalenza del modulo viscoso su quello elastico.

All'aumentare del contenuto del contaminante in composizione si osserva che il punto di crossover si sposta a frequenza più basse, dunque il fuso polimerico presenta un comportamento solid like per intervalli di tempo superiori.

Punti di crossover differenti corrispondono a tempi di rilassamento diversi. A causa della presenza di contaminanti in composizione il tempo di rilassamento delle catene polimeriche aumenta. All'interno dei sistemi disomogenei saranno infatti presenti inclusioni di PP e PET di forme e dimensioni diverse che interagiranno con le dinamiche di rilassamento delle macromolecole di polietilene e costituiranno degli ostacoli per il rilassamento delle catene della matrice.

Influenza del meccanismo di degradazione e della successiva estrusione:

In *Figura 65* è riportato il confronto delle viscosità dei lotti in polietilene invecchiati in SEPAP. In *Figura 66* sono riportati i moduli G' e G'' dei lotti PE, PE SEPAP, PE SEPAP_P.

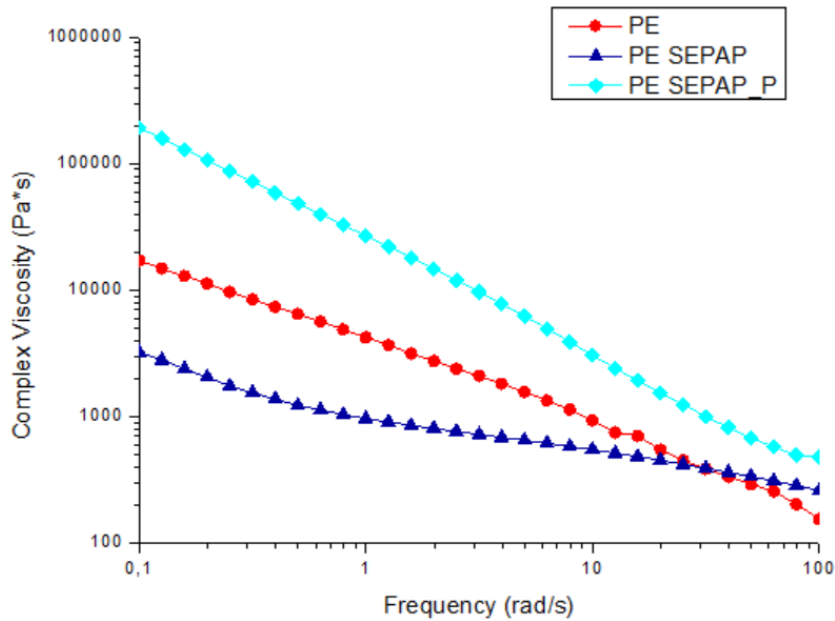


Figura 65: viscosità complesse di lotti PE, PE SEPAP, PE SEPAP_P.

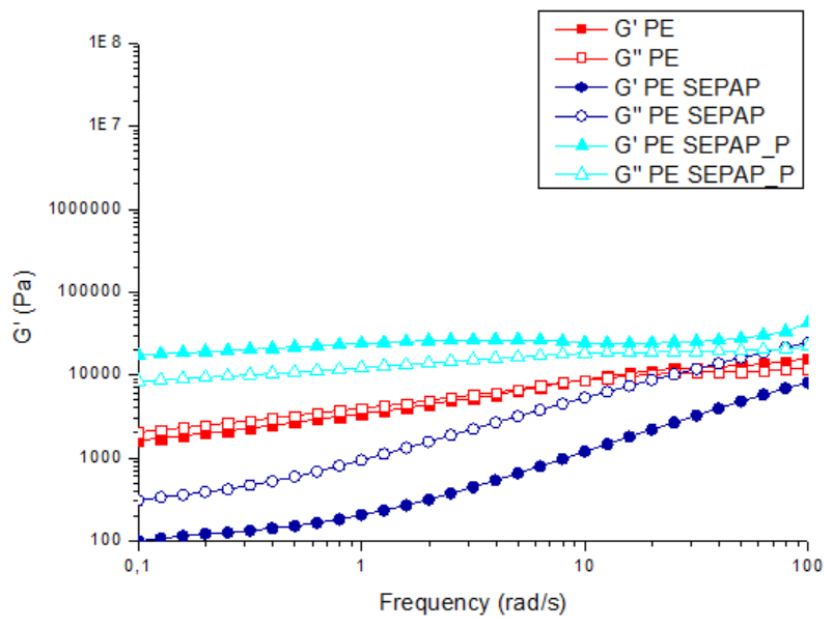


Figura 66: moduli G' e G'' dei lotti PE, PE SEPAP, PE SEPAP_P.

A seguito dell'invecchiamento in SEPAP si osserva che la viscosità complessa decresce rispetto al materiale di riferimento non degradato. Con lo step di riprocessamento la viscosità aumenta, indice di un incremento del peso molecolare del polimero. Si osserva che la viscosità di PE SEPAP_P è infatti addirittura superiore a quella del lotto di riferimento PE.

Il meccanismo di fotodegradazione del polietilene è molto complesso e prevede fenomeni di scissione della catena polimerica, formazione di catene laterali, reticolazione e fenomeni ossidativi.

In generale si osserva però che, a seguito dell'esposizione UV, il meccanismo predominante sia quello di scissione di catena che causa, dunque, una diminuzione del peso molecolare. [E][F]

A seguito della fase di estrusione si osserva che, contrariamente a quanto osservato per il lotto non invecchiato di polietilene, la viscosità aumenta. È quindi possibile immaginare che, quando il PE di partenza è caratterizzato da un basso valore del peso molecolare, il meccanismo prevalente attraverso cui procede la degradazione termomeccanica è quello che prevede fenomeni di reticolazione e di formazione di catene laterali durante la fase di estrusione. Questo comportamento può essere attribuito alla differente struttura della catena polimerica a seguito della degradazione. In letteratura [35] si riscontra infatti che, in presenza anche di una bassa concentrazione di LCB, l'HDPE può mostrare una differente risposta reologica ai meccanismi di degradazione termomeccanica.

I moduli elastici e viscosi riportati in *Figura 66* presentano un andamento coerente a quello osservato per le viscosità complesse.

In particolare, si osserva che, per tutto l'intervallo di frequenza analizzato, il lotto PE SEPAP presenta un comportamento liquid like, mentre per il lotto PE SEPAP_P il modulo G' prevale su G'' .

In *Figura 67* è riportato il confronto delle viscosità dei lotti in polietilene invecchiati in stufa in presenza di tensioattivi. In *Figura 68* sono riportati i moduli G' e G'' dei lotti PE, PE STUFA, PE STUFA_P.

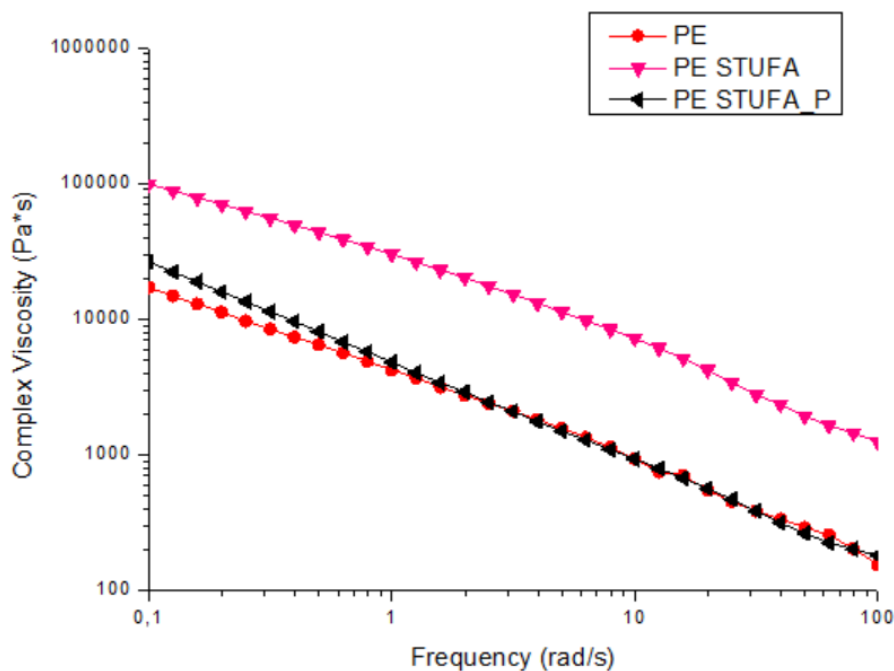


Figura 67: viscosità complessa dei lotti PE, PE STUFA, PE STUFA_P.

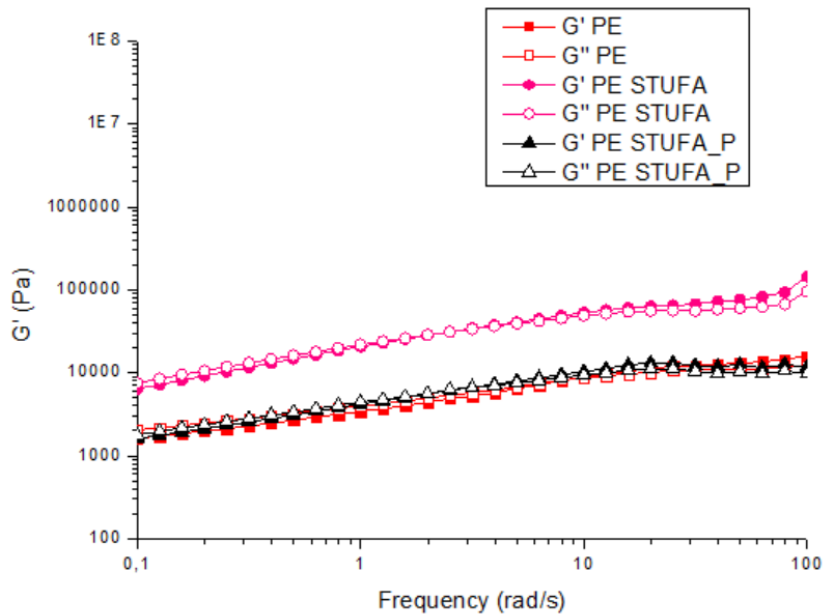


Figura 68: moduli G' e G'' dei lotti PE, PE STUFA, PE STUFA_P.

A seguito dell'invecchiamento in stufa in presenza di tensioattivi, è possibile osservare un aumento della viscosità complessa del lotto PE STUFA rispetto al lotto non degradato PE. La viscosità a seguito della fase di estrusione, analogamente a quanto osservato per il lotto PE, diminuisce.

I moduli G' e G'' presentano un andamento analogo a quello delle viscosità.

Influenza del meccanismo di degradazione e della successiva estrusione su lotti contenenti i contaminanti in composizione:

In Figura 69 è riportato il confronto delle viscosità dei lotti contenenti polietilene e polipropilene invecchiati in SEPAP. In Figura 70 sono riportati i moduli G' e G'' dei lotti PE+PP, PE+PP SEPAP, PE+PP SEPAP_P.

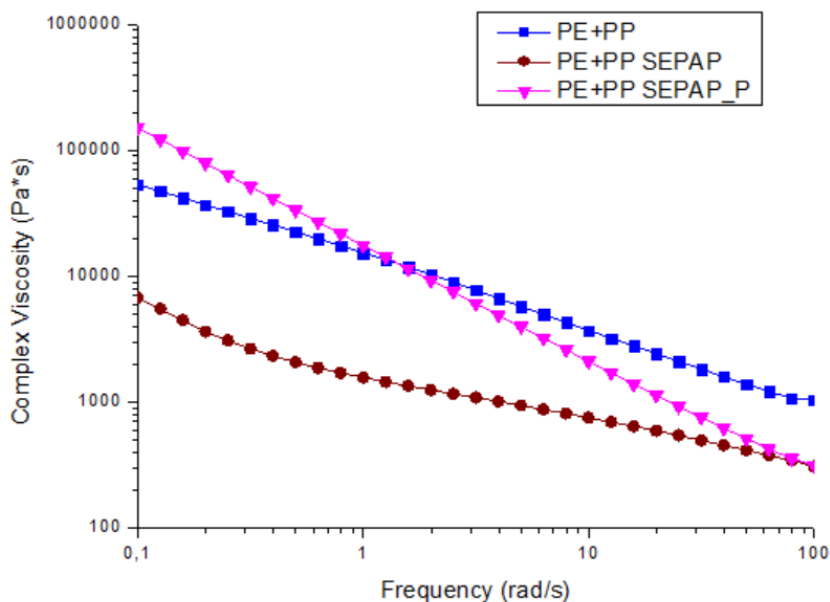


Figura 69: viscosità complessa dei lotti PE+PP, PE+PP SEPAP, PE+PP SEPAP_P.

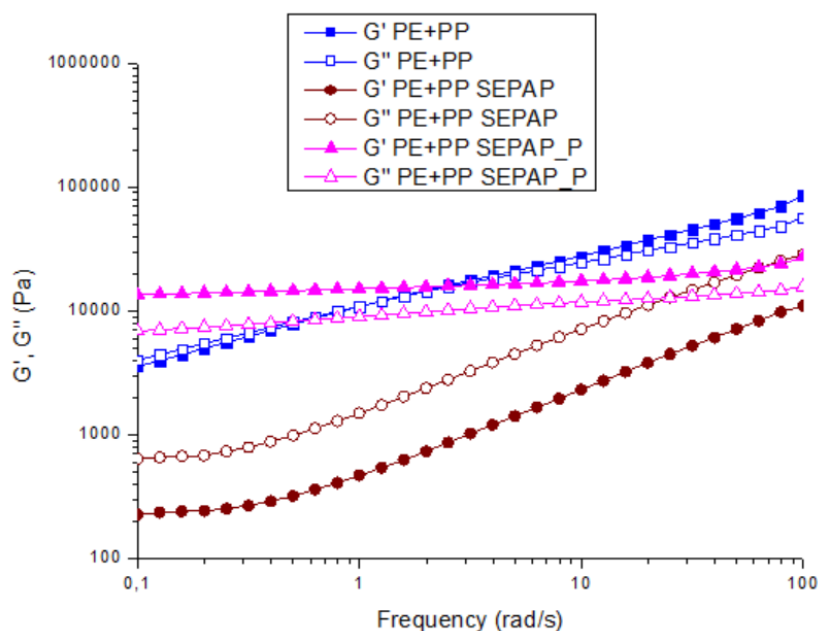


Figura 70: moduli G' e G'' dei lotti PE+PP, PE+PP SEPAP, PE+PP SEPAP_P.

Dal confronto delle viscosità si osserva, a seguito dell'invecchiamento in SEPAP, una diminuzione della viscosità rispetto al lotto non degradato. A seguito della fase di estrusione si riscontra un aumento della viscosità del lotto PE+PP SEPAP_P rispetto al lotto solo invecchiato.

È possibile osservare un comportamento di shear thinning più accentuato a seguito della fase di riprocessamento.

L'abbassamento della viscosità suggerisce che sia avvenuta degradazione -causata dalla fotodegradazione- con prevalenza di fenomeni di scissione della catena polimerica rispetto a fenomeni di reticolazione o formazione di catene laterali lunghe.

Il fenomeno di scissione delle catene ha determinato una riduzione della viscosità, dunque del peso molecolare del lotto.

In presenza di polipropilene in composizione, il materiale a base polietilene avente basso peso molecolare durante la fase di riprocessamento in estrusore degrada termomeccanicamente con prevalenza dei fenomeni di reticolazione e formazione di catene laterali che determinano un aumento delle viscosità del lotto.

L'andamento dei moduli elastici e dei moduli viscosi dei tre lotti sono concordi a quanto è stato osservato per le viscosità.

Si osserva in particolare che, per tutto l'intervallo di frequenza analizzato, il lotto PE+PP SEPAP presenta un comportamento liquid like, mentre per il lotto PE+PP SEPAP_P il modulo G' prevale su G'' -analogamente a quanto osservato per il lotto composto da solo polietilene-.

In *Figura 71* è riportato il confronto delle viscosità dei lotti contenenti polietilene e polipropilene invecchiati in stufa in presenza di tensioattivi. In *Figura 72* sono riportati i moduli G' e G'' dei lotti PE+PP, PE+PP STUFA, PE+PP STUFA_P.

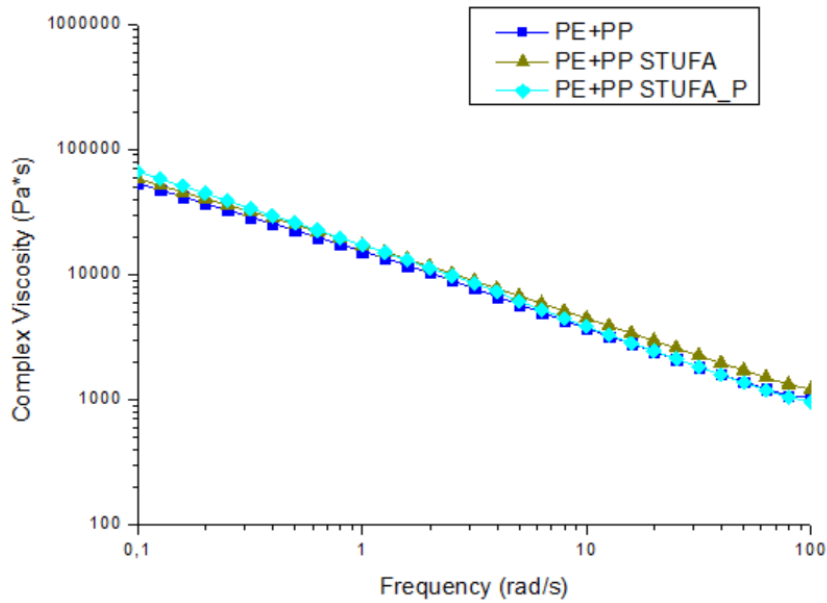


Figura 71: viscosità complesse dei lotti PE+PP, PE+PP STUFA, PE+PP STUFA_P.

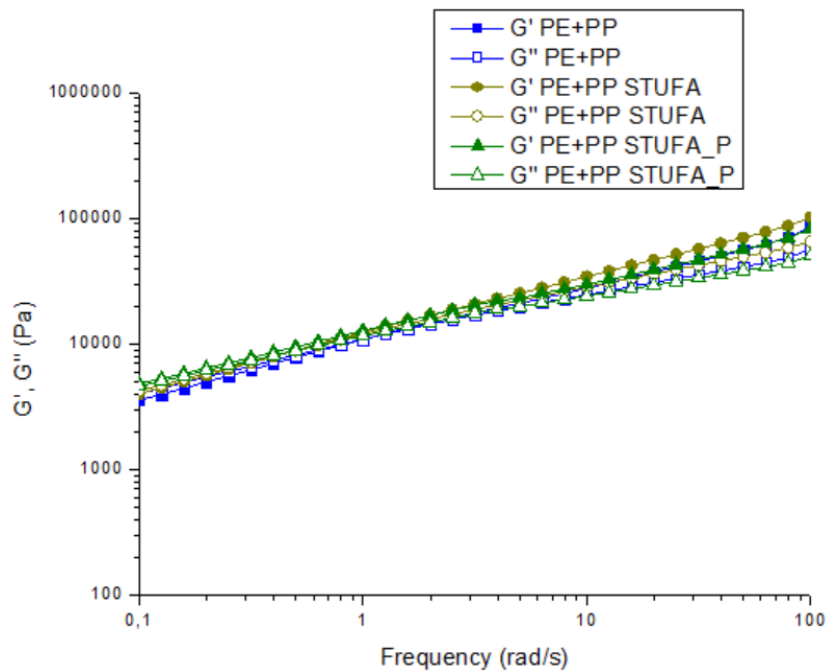


Figura 72: moduli G' e G'' dei lotti PE+PP, PE+PP STUFA, PE+PP STUFA_P.

A seguito dell'invecchiamento in stufa non si osserva una variazione della viscosità complessa rispetto al lotto di riferimento non degradato. Anche a seguito dell'estrusione non si apprezza una variazione della viscosità rispetto al lotto PE+PP STUFA.

È possibile ipotizzare quindi che la presenza di polipropilene in composizione agisca in maniera tale da contrastare la degradazione del polietilene oppure che, a causa della presenza di contaminante, avvengano simultaneamente fenomeni di scissione della catena polimerica e di reticolazione, senza che però un meccanismo prevalga nettamente sull'altro. Questo fenomeno verrà successivamente indagato durante la fase di caratterizzazione FTIR-ATR.

Dal confronto dei moduli elastici e dei moduli viscosi si osserva un comportamento analogo a quello delle viscosità.

In *Figura 73* è riportato il confronto delle viscosità dei lotti a base polietilene contenenti entrambi i contaminanti invecchiati in SEPAP. In *Figura 74* sono riportati i moduli G' e G'' dei lotti PE+PP+PET, PE+PP+PET SEPAP, PE+PP+PET SEPAP_P.

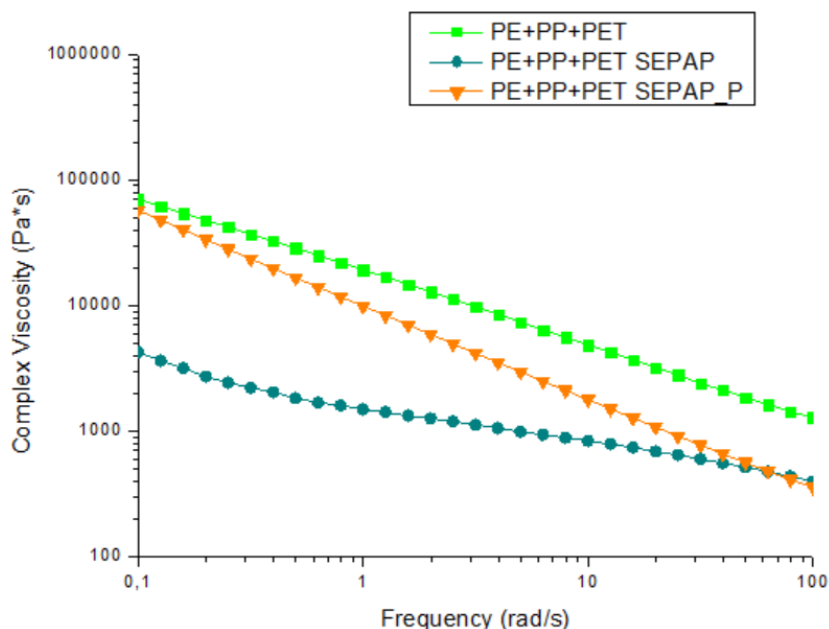


Figura 73: viscosità complesse dei lotti PE+PP+PET, PE+PP+PET SEPAP, PE+PP+PET SEPAP_P.

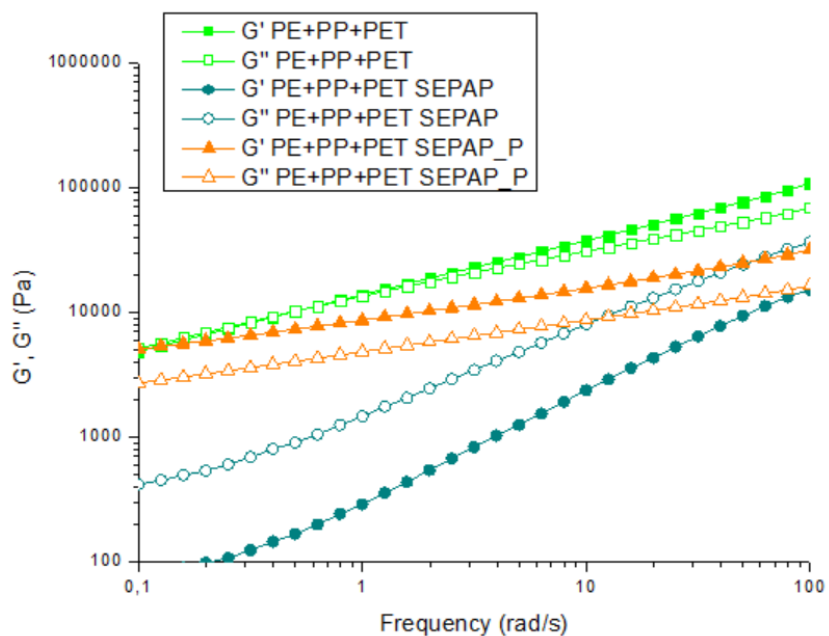


Figura 74: moduli G' e G'' dei lotti PE+PP+PET, PE+PP+PET SEPAP, PE+PP+PET SEPAP_P.

A seguito dell'invecchiamento in SEPAP si osserva una diminuzione della viscosità rispetto al lotto di riferimento non degradato, indicativo di una diminuzione del peso molecolare causata da una prevalenza di fenomeni di scissione della catena durante l'esposizione.

Dal confronto fra PE+PP+PET SEPAP e PE+PP+PET SEPAP_P si osserva, a seguito del riprocessamento, un aumento della viscosità.

In presenza di entrambi i contaminanti in composizione, il polietilene -a peso molecolare ridotto a causa dell'invecchiamento- presenta un incremento della viscosità a seguito dei meccanismi di degradazione termomeccanica durante la fase di estrusione, analogamente a quanto osservato per i lotti PE e PE+PP.

Dal confronto del modulo elastico e del modulo viscoso (*Figura 74*) si osserva un andamento analogo a quello delle viscosità. Si osserva inoltre che, per tutto l'intervallo di frequenza, G'' è maggiore di G' per il lotto PE+PP+PET SEPAP, mentre, a seguito della successiva estrusione $G'' > G'$, indicativo di un comportamento solid like del fuso polimerico.

Influenza della contemporanea presenza di contaminanti e del reprocessing a seguito di un meccanismo di degradazione:

In *Figura 75* è riportato il confronto delle viscosità dei lotti invecchiati in SEPAP e successivamente riprocessati ed il lotto di riferimento non degradato PE.

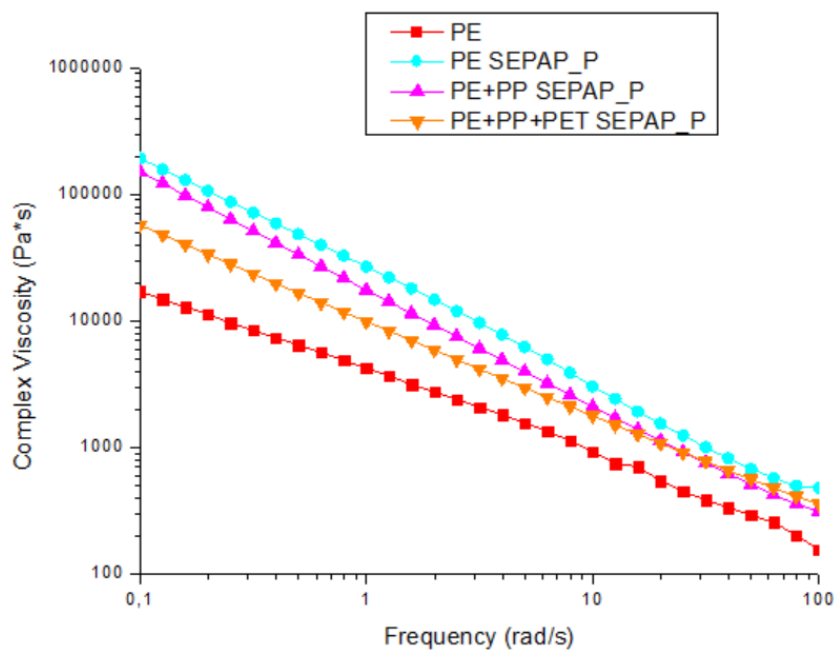


Figura 75: viscosità complessa dei lotti PE, PE SEPAP_P, PE+PP SEPAP_P e PE+PP+PET SEPAP_P.

È possibile osservare un aumento della viscosità dei materiali fotodegradati e successivamente riprocessati rispetto al lotto di riferimento PE.

In particolare, dal confronto delle curve dei lotti invecchiati e poi estrusi, è possibile osservare come la presenza di polipropilene in composizione non determini una significativa variazione della viscosità complessa rispetto al lotto PE SEPAP_P. La presenza contemporanea di PP e PET causa invece una diminuzione della viscosità ed un comportamento di shear thinning meno accentuato.

In conclusione, quindi, si evince che la presenza di PP abbia un'influenza trascurabile sui fenomeni degradativi che avvengono durante l'invecchiamento accelerato in SEPAP e il successivo

reprocessing. Diversamente, l'introduzione di bassi quantitativi di PET comporta una diminuzione sensibile di viscosità, rispetto al PE, e un comportamento non-newtoniano meno marcato. In altre parole, la presenza di contaminanti a base PP non modifica la processabilità del PE in seguito ai processi di fotodegradazione e di successivo riciclo, mentre il PET causa una sensibile variazione di processabilità. In termini pratici, questo comporta che: separare il PET dall'HDPE fotodegradato è consigliabile per mantenere invariata la processabilità del flusso di materiale e mantenerne la viscosità. Non è necessario però separare le parti in PP in quanto la presenza di questo contaminante in composizione non ha effetto significativo sulla viscosità e sulla processabilità del materiale finale.

In *Figura 75* è riportato il confronto delle viscosità dei lotti invecchiati in stufa in presenza di tensioattivi in soluzione e successivamente riprocessati ed il lotto di riferimento non degradato PE.

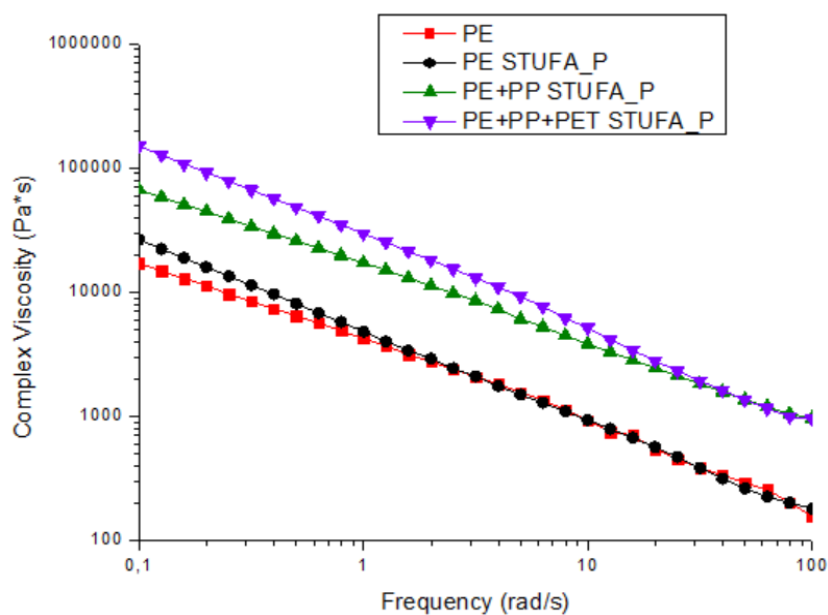


Figura 75: viscosità complessa dei lotti PE, PE STUFA_P, PE+PP STUFA_P e PE+PP+PET STUFA_P.

Dal confronto delle curve di viscosità è possibile osservare come la presenza di contaminanti in composizione (PP e PP+PET) causi l'ottenimento di viscosità più elevate, presumibilmente a causa di meccanismi di reticolazione e formazione di catene laterali che prevalgono su quelli di scissione delle catene polimeriche.

In fase di riciclo la presenza di contaminanti in composizione comporta dunque una modifica delle processabilità del materiale. Al fine di mantenere la processabilità del flusso di materiale costante è quindi necessario separare il corpo centrale in HDPE del rifiuto plastico degradato termicamente in presenza di tensioattivi dal tappo e dall'etichetta.

5.2. Risultati FTIR-ATR

Lo spettro FTIR-ATR del campione di riferimento PE è raffigurato in *Figura 76*. I principali picchi di assorbimento indicati in figura sono stati riportati in *Tabella 45*, dove sono stati indicati i gruppi coinvolti ed il corrispondente numero d'onda.

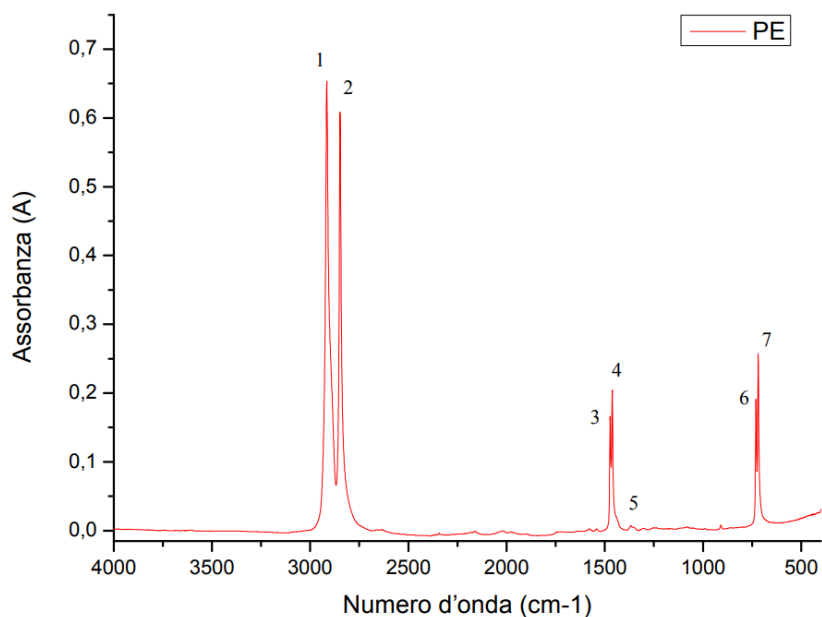


Figura 76: spettro FTIR-ATR del lotto PE.

Numero picco	Numero d'onda (cm ⁻¹)	Gruppo coinvolto
1	2891	Stretching asimmetrico C-H del gruppo CH ₂
2	2825	Stretching simmetrico C-H del gruppo CH ₂
3	1472	Scissoring di CH ₂ della frazione amorfa
4	1462	Scissoring di CH ₂ della frazione cristallina
5	1367	Wagging del gruppo CH ₂
6	730	Rocking di CH ₂ della frazione cristallina
7	720	Rocking di CH ₂ della frazione amorfa

Tabella 45: picchi di assorbimento caratteristici di HDPE evidenziati in Figura 71. [19]

Il confronto degli spettri di assorbimento dei lotti non degradati è rappresentato in Figura 77.

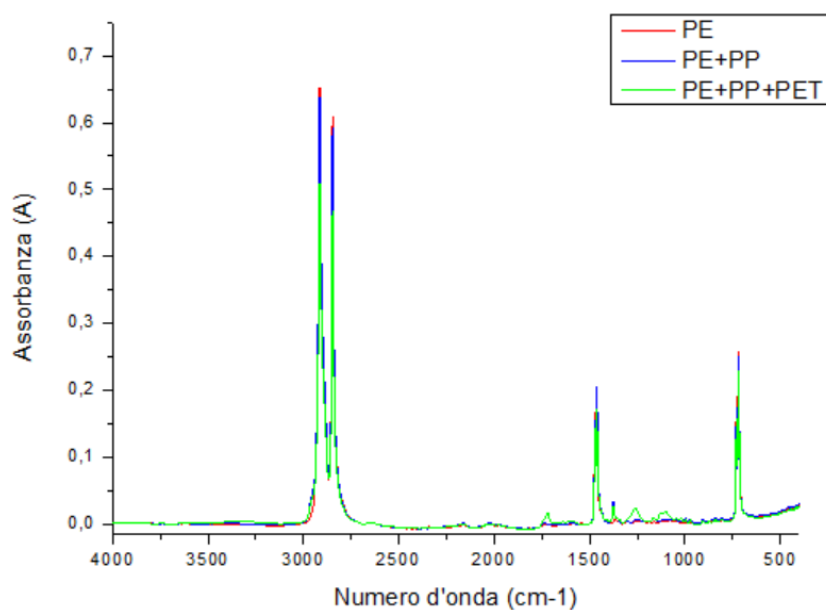


Figura 77: spettri di assorbimento dei lotti PE, PE+PP e PE+PP+PET.

Dall'osservazione della *Figura 77* è possibile apprezzare la variazione degli spettri di assorbimento di PE+PP e PE+PP+PET rispetto a PE determinata dalla presenza di contaminanti in composizione.

Durante questa fase di caratterizzazione sono state investigate le regioni di spettro coinvolte dai meccanismi di invecchiamento ed è stata valutata la variazione dello spettro di assorbimento rispetto al lotto di riferimento non degradato PE.

Invecchiamento in SEPAP:

In letteratura è stato osservato che, a seguito della foto-ossidazione del polietilene, è possibile osservare la formazione di due picchi di assorbimento caratteristici a 1715 e 1410 cm^{-1} attribuiti alla formazione di gruppi carbonili. [40][41]

È stato quindi scelto come picco di riferimento il bending del CH_2 a 1472 cm^{-1} e l'assorbanza dei picchi investigati è stata normalizzata rispetto a quella del picco di riferimento, dunque è stata studiata la variazione dello spettro di assorbimento. [38]

Dall'osservazione dello spettro FTIR-ATR a 1715 e 1410 cm^{-1} è stato riscontrato un aumento dell'assorbanza per i lotti degradati e successivamente riprocessati rispetto al lotto di riferimento PE. In particolare, è stato osservato un incremento del segnale più marcato per i materiali PE SEPAP_P e PE+PP+PET SEPAP_P rispetto al segnale di PE+PP SEPAP_P.

In *Figura 78* è riportato il confronto degli spettri FTIR-ATR dei lotti PE, PE SEPAP_P, PE+PP SEPAP_P e PE+PP+PET SEPAP_P nell'intervallo di numeri d'onda 1750-1700 cm^{-1} .

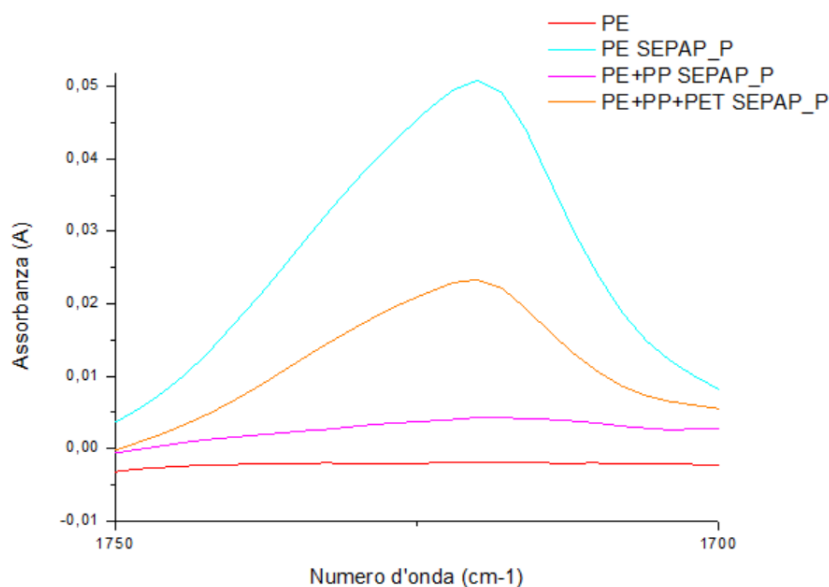


Figura 78: spettri FTIR (1750-1700 cm^{-1}) dei lotti PE, PE SEPAP_P, PE+PP SEPAP_P e PE+PP+PET SEPAP_P.

Invecchiamento in stufa in presenza di tensioattivi:

A causa della foto-ossidazione del polietilene è generalmente possibile osservare un incremento dello spettro di assorbimento dei gruppi carbonili (1800-1670 cm^{-1}) ed un decremento dell'assorbanza nell'intervallo 1000-800 cm^{-1} corrispondente ai gruppi vinili. [41][42]

Per poter investigare la variazione dello spettro di assorbimento è stato impiegato come picco di riferimento per la normalizzazione quello a 2019 cm^{-1} , dato dalla combinazione dei picchi a 1367 e 720 cm^{-1} . [42]

Per tutti i lotti invecchiati e successivamente riprocessati è stato osservato un aumento dell'assorbanza dello spettro nella regione dei gruppi carbonili ed una diminuzione dell'intensità del picco nella regione dello spettro dei gruppi vinili.

È stato inoltre notato che la presenza del contaminante in composizione contribuisce a ridurre la variazione dello spettro FTIR-ATR. In particolare è stato osservato che all'aumentare della concentrazione dei contaminanti la variazione dello spettro è meno netta.

Rispetto dunque a quanto osservato durante l'analisi reologica è possibile constatare che la presenza dei contaminanti in composizione (PP e PP+PET) riduca solamente gli effetti di degradazione del polietilene. La variazione dello spettro di assorbimento è infatti un segnale inequivocabile dell'avvenuta degradazione dei lotti, anche in presenza di PP e PET. È quindi possibile immaginare che la viscosità, quindi anche il peso molecolare, dei campioni invecchiati in stufa e successivamente estrusi rimanga costante in quanto, durante la foto-ossidazione del polietilene, avvengano contemporaneamente meccanismi di scissione delle catene polimeriche, reticolazione e formazione di catene laterali, senza che però un meccanismo prevalga sull'altro.

5.3. Risultati DSC

In questa sezione vengono riportati i dati ottenuti dall'analisi DSC relativi a: temperatura ed entalpia di cristallizzazione (T_c e ΔH_c), temperatura ed entalpia di fusione (T_m e ΔH_m) e grado di cristallinità (χ_c).

Influenza della presenza di contaminanti in composizione:

In *Figura 79* è riportato il ciclo termico relative al secondo riscaldamento di PE, PE+PP e PE+PP+PET.

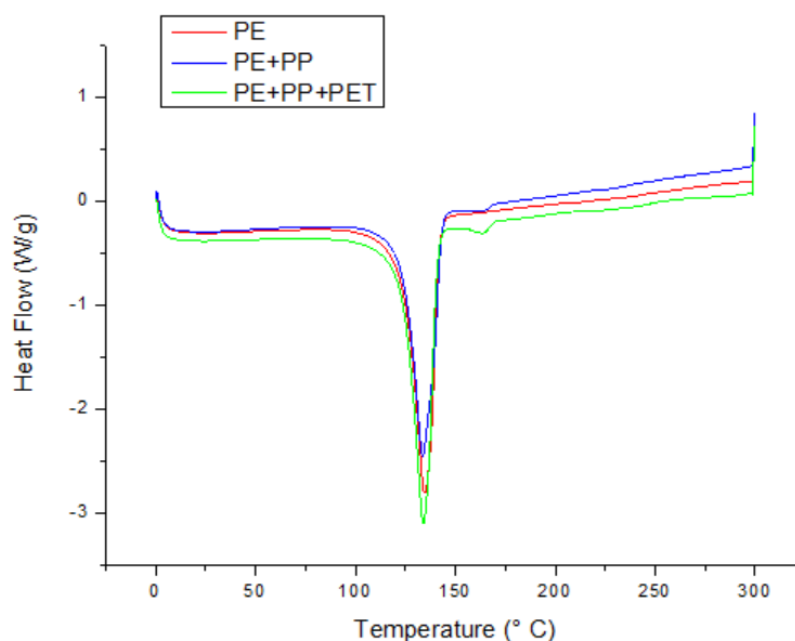


Figura 79: ciclo termico del secondo riscaldamento dei lotti PE, PE+PP e PE+PP+PET.

In *Tabella 46* sono riportate le temperature e le entalpie di cristallizzazione e di fusione di PE, PE+PP e PE+PP+PET; in *Tabella 47* è riportato il grado di cristallinità del polietilene dei lotti esaminati.

Lotto	T _c PE (° C)	ΔH _c PE (J/g)	T _m PE (° C)	ΔH _m PE (J/g)	T _m PP (° C)	ΔH _m PP (J/g)
PE	115,0	216,1	134,7	210,2	/	/
PE+PP	115,8	202,5	133,9	187,5	164,2	2,8
PE+PP+PET	115,7	226,4	133,7	211,7	164,0	4,2

Tabella 46: temperature ed entalpie di fusione e cristallizzazione dei lotti PE, PE+PP e PE+PP+PET.

Lotto	χ _c (%)
PE	72
PE+PP	71
PE+PP+PET	82

Tabella 47: grado di cristallinità di PE dei lotti PE, PE+PP, PE+PP+PET.

L'introduzione della frazione contaminante in composizione determina una variazione dell'entalpia di cristallizzazione. In particolare, si osserva che, a seguito dell'introduzione di PP, si verifica un abbassamento dell'entalpia di cristallizzazione, corrispondente ad una riduzione della cinetica di cristallizzazione del polietilene. Al contrario, l'introduzione in composizione di PP+PET causa un incremento dell'entalpia di cristallizzazione, dunque un aumento della cinetica di cristallizzazione del PE.

La temperatura di cristallizzazione e quella di fusione non variano a seguito dell'introduzione in composizione dei contaminanti. Dall'osservazione della *Figura 73* si individua che la temperatura di fusione di PE per tutti e tre i materiali si colloca attorno ai 134° C. La temperatura di cristallizzazione, determinata dal ciclo a raffreddamento, è stata individuata per tutti e tre i lotti attorno ai 115° C.

Dal confronto del grado di cristallinità -funzione dell'entalpia di fusione e del contenuto in peso di contaminate- si osserva che: la presenza di polipropilene causa un leggero abbassamento di χ_c che quindi passa da 72% per il lotto PE a 71% per il lotto PE+PP, mentre invece la contemporanea presenza di PP e PET determina un forte incremento di χ_c , che risulta infatti pari a 82% per il lotto PE+PP+PET.

Sebbene l'incremento del grado di cristallizzazione osservato a seguito dell'introduzione di PP+PET risulti molto superiore a quanto riscontrato in letteratura, i trend delle variazioni risultano in accordo a quanto osservato in altri studi. [26][43]

È importante sottolineare inoltre che le variazioni del grado di cristallinità per i flussi di materiali costituiti da polimeri immiscibili sono comuni e possono essere causate da svariati fattori, fra cui: effetti di confinamento, cristallizzazione frazionata e azioni di nucleazione alle interfacce. [43]

Non è stato possibile identificare chiaramente il picco di cristallizzazione del polipropilene. È stato ipotizzato che questo sia determinato dal fatto che la temperatura di cristallizzazione del PP è prossima a quella del polietilene, dunque non sia stato possibile distinguere chiaramente i due picchi. [36][43]

Influenza del meccanismo di degradazione:

In *Tabella 48* sono riportate le temperature e le entalpie di cristallizzazione e di fusione di PE, PE SEPAP_P e PE STUFA_P; in *Tabella 49* è riportato il grado di cristallinità di PE.

Lotto	T_c PE (° C)	ΔH_c PE (J/g)	T_m PE (° C)	ΔH_m PE (J/g)
PE	115,0	216,1	134,7	210,2
PE SEPAP P	111,8	227,0	134,5	220,0
PE STUFA P	115,3	204,6	134,0	202,3

Tabella 48: temperature ed entalpie di fusione e cristallizzazione dei lotti PE, PE SEPAP_P e PE STUFA_P.

Lotto	χ_c (%)
PE	72
PE SEPAP P	75
PE STUFA P	69

Tabella 49: grado di cristallinità di PE dei lotti PE, PE SEPAP_P e PE STUFA_P.

A seguito della degradazione in SEPAP si osserva una diminuzione della temperatura di cristallizzazione, indicativo di un decremento della cinetica di cristallizzazione ed un aumento dell'entalpia di cristallizzazione. È possibile riscontrare inoltre un aumento dell'entalpia di fusione rispetto al lotto di riferimento PE, dunque del grado di cristallinità.

L'aumento della cristallinità a seguito della fotodegradazione dell'HDPE è stato osservato anche in altri studi. In particolare, l'incremento di χ_c del polietilene a seguito della foto-ossidazione è stato attribuito al fenomeno di chemicristallizzazione, responsabile del crollo della deformazione a rottura che verrà indagato successivamente. [38][39]

In opposizione ai dati raccolti, in uno studio condotto da F. Carrasco et al. [40], gli autori hanno riscontrato che a seguito dell'esposizione UV, il grado di cristallinità dell'HDPE è stato osservato crescere e decrescere dipendentemente dalle variazioni chimiche e strutturali coinvolge durante

l'esposizione. È stato dunque determinato che l'irradiazione UV abbia un'influenza molto contenuta sul grado di cristallizzazione.

A seguito dell'invecchiamento in stufa si osserva invece una diminuzione dell'entalpia di fusione rispetto al lotto di riferimento PE, dunque una diminuzione del grado di cristallinità.

La diminuzione di χ_c è presumibilmente legata alla formazione di ramificazioni durante l'invecchiamento, che determinano una ridotta abilità della molecola ad assumere conformazioni impacchettate e formare regioni cristalline. [37]

Influenza del meccanismo di degradazione su campioni contenenti contaminate in composizione:

In *Tabella 50* sono riportate le temperature e le entalpie di cristallizzazione e di fusione di PE+PP, PE+PP SEPAP_P e PE+PP STUFA_P; in *Tabella 51* è riportato il grado di cristallinità di PE.

Lotto	T_c PE (° C)	ΔH_c PE (J/g)	T_m PE (° C)	ΔH_m PE (J/g)	T_m PP (° C)	ΔH_m PP (J/g)
PE+PP	115,8	202,5	133,9	187,5	164,2	2,8
PE+PP SEPAP_P	110,5	184,2	134,3	220,3	160,1	2,6
PE+PP STUFA_P	115,5	235,9	134,2	218,0	164,2	3,3

Tabella 50: temperature ed entalpie di fusione e cristallizzazione dei lotti PE+PP, PE+PP SEPAP_P e PE+PP STUFA_P.

Lotto	χ_c (%)
PE+PP	71
PE+PP SEPAP_P	62
PE+PP STUFA_P	83

Tabella 51: grado di cristallinità di PE dei lotti PE+PP, PE+PP SEPAP_P e PE+PP STUFA_P.

L'introduzione di PP determina, a seguito dell'invecchiamento in SEPAP e della successiva estrusione, una diminuzione della temperatura di cristallizzazione e del grado di cristallinità rispetto al lotto di riferimento non degradato. Si osserva infatti χ_c pari al 71% per il lotto non degradato, mentre, a seguito della foto-ossidazione, χ_c risulta pari a 62%. È possibile immaginare che la presenza del contaminante in composizione disturbi la riorganizzazione delle catene ed il loro ripiegamento durante i processi di cristallizzazione del PE.

Non si osserva una significativa variazione della temperatura di fusione del lotto PE+PP rispetto al lotto PE+PP SEPAP_P.

A seguito dell'invecchiamento in stufa, l'introduzione di polipropilene in composizione causa invece un aumento dell'entalpia di fusione rispetto al lotto di riferimento PE+PP, dunque anche del grado di cristallizzazione. Il dato registrato è in disaccordo con quanto riscontrato da un altro studio [36].

Non si osserva una variazione apprezzabile della temperatura di fusione o della temperatura di cristallizzazione a seguito dell'invecchiamento in stufa in presenza di tensioattivi rispetto al lotto di riferimento non degradato.

In *Tabella 52* sono riportate le temperature e le entalpie di cristallizzazione e di fusione di PE+PP+PET, PE+PP+PET SEPAP_P e PE+PP+PET STUFA_P; in *Tabella 53* è riportato il grado di cristallinità.

Lotto	T_c PE (° C)	ΔH_c PE (J/g)	T_m PE (° C)	ΔH_m PE (J/g)	T_m PP (° C)	ΔH_m PP (J/g)
PE+PP+PET	115,7	226,4	133,7	211,7	164,0	4,2
PE+PP+PET SEPAP P	113,3	207,2	134,6	189,5	162,5	5,0
PE+PP+PET STUFA P	115,1	201,6	134,2	185,9	164,4	5,6

Tabella 52: temperature ed entalpie di fusione e cristallizzazione dei lotti PE+PP+PET, PE+PP+PET SEPAP_P e PE+PP+PET STUFA_P.

Lotto	χ_c (%)
PE+PP+PET	82
PE+PP+PET SEPAP P	73
PE+PP+PET STUFA P	72

Tabella 53: grado di cristallinità di PE dei lotti PE+PP+PET, PE+PP+PET SEPAP_P e PE+PP+PET STUFA_P.

Per i lotti contenenti in composizione PP e PET si osserva, a seguito di entrambi i meccanismi di invecchiamento, una diminuzione della temperatura di cristallizzazione rispetto al lotto di riferimento PE+PP+PET, dunque anche della cinetica di cristallizzazione ed un decremento dell'entalpia di cristallizzazione.

Si denota inoltre una diminuzione dell'entalpia di fusione rispetto al lotto non degradato, corrispondente quindi ad una diminuzione del grado di cristallinità.

Dall'osservazione dei dati raccolti è quindi chiaro che i lotti contenenti in composizione contaminanti (PE+PP e PE+PP+PET) presentano una natura cristallina molto diversa fra loro, anche a seguito dei medesimi meccanismi di invecchiamento.

Influenza della presenza di contaminanti e di un meccanismo di invecchiamento:

In Tabella 54 sono riportate le temperature e le entalpie di cristallizzazione e di fusione di PE, PE SEPAP_P, PE+PP SEPAP_P e PE+PP+PET SEPAP_P; in Tabella 55 è riportato il grado di cristallinità del PE.

Lotto	T_c PE (° C)	ΔH_c PE (J/g)	T_m PE (° C)	ΔH_m PE (J/g)	T_m PP (° C)	ΔH_m PP (J/g)
PE	115,0	216,1	134,7	210,2	/	/
PE SEPAP P	111,8	227,0	134,5	220,0	/	/
PE+PP SEPAP P	110,5	184,2	134,3	220,3	160,1	2,6
PE+PP+PET SEPAP P	113,3	207,2	134,6	189,5	162,5	5,0

Tabella 54: temperature ed entalpie di fusione e cristallizzazione dei lotti PE, PE SEPAP_P, PE+PP SEPAP_P e PE+PP+PET SEPAP_P.

Lotto	χ_c (%)
PE	72
PE SEPAP P	75
PE+PP SEPAP P	62
PE+PP+PET SEPAP P	73

Tabella 55: grado di cristallinità di PE dei lotti PE, PE SEPAP_P, PE+PP SEPAP_P e PE+PP+PET SEPAP_P.

In *Tabella 56* sono riportate le temperature e le entalpie di cristallizzazione e di fusione di PE, PE STUFA_P, PE+PP STUFA_P e PE+PP+PET STUFA_P; in *Tabella 57* è riportato il grado di cristallinità del PE.

Lotto	T_c PE (° C)	ΔH_c PE (J/g)	T_m PE (° C)	ΔH_m PE (J/g)	T_m PP (° C)	ΔH_m PP (J/g)
PE	115,0	216,1	134,7	210,2	/	/
PE STUFA P	115,3	204,6	134,0	202,3	/	/
PE+PP STUFA_P	115,5	235,9	134,2	218,0	164,2	3,3
PE+PP+PET STUFA P	115,14	201,6	134,2	185,9	164,4	5,6

Tabella 56: temperature ed entalpie di fusione e cristallizzazione dei lotti PE, PE STUFA_P, PE+PP STUFA_P e PE+PP+PET STUFA_P.

Lotto	χ_c (%)
PE	72
PE STUFA P	69
PE+PP STUFA P	83
PE+PP+PET STUFA_P	72

Tabella 56: grado di cristallinità di PE dei lotti PE, PE STUFA_P, PE+PP STUFA_P e PE+PP+PET STUFA_P.

Dal confronto dei lotti invecchiati in SEPAP si osserva che l'introduzione della frazione contaminante in composizione determina un decremento del grado di cristallizzazione rispetto al lotto composto da solo PE e degradato nelle medesime condizioni.

Al contrario, la presenza di PP e PP+PET determina, a seguito di invecchiamento in stufa in presenza di tensioattivi in soluzione, un maggiore grado di cristallinità. Sarà quindi atteso, in fase di caratterizzazione meccanica, l'osservazione di un aumentato tenore di rigidità per i lotti PE+PP STUFA_P e PE+PP+PET STUFA_P rispetto al lotto composto da solo polietilene e degradato nelle medesime condizioni.

5.4. Risultati analisi morfologica

In *Figura 80* è riportata l'immagine SEM del campione PE+PP+PET.

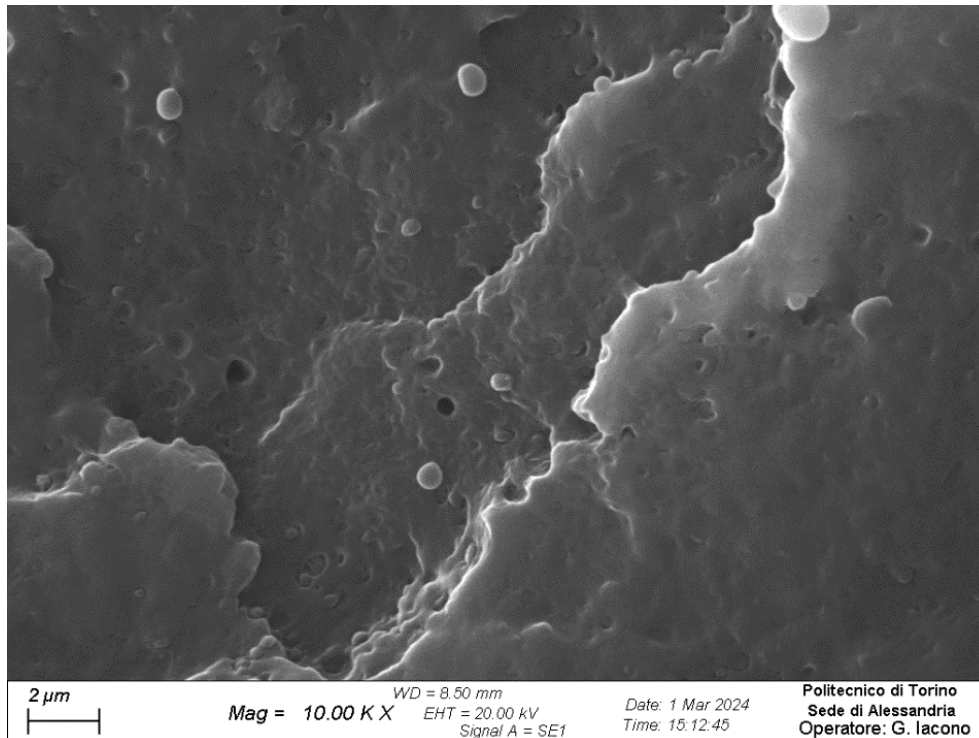


Figura 80: immagine SEM del campione PE+PP+PET ad ingrandimento 10.00Kx.

Dall'osservazione della *Figura 80* è possibile apprezzare una morfologia tipica di un blend immiscibile. Si denota infatti la presenza di inclusioni a geometria sferica, composte da PP e PET, disperse all'interno della matrice di polietilene. Essendo che la concentrazione di polipropilene è molto superiore a quella del polietilene tereftalato è plausibile ipotizzare che le inclusioni siano costituite principalmente da PP.

In *Figura 81* è riportata l'immagine SEM del campione PE+PP+PET STUFA_P.

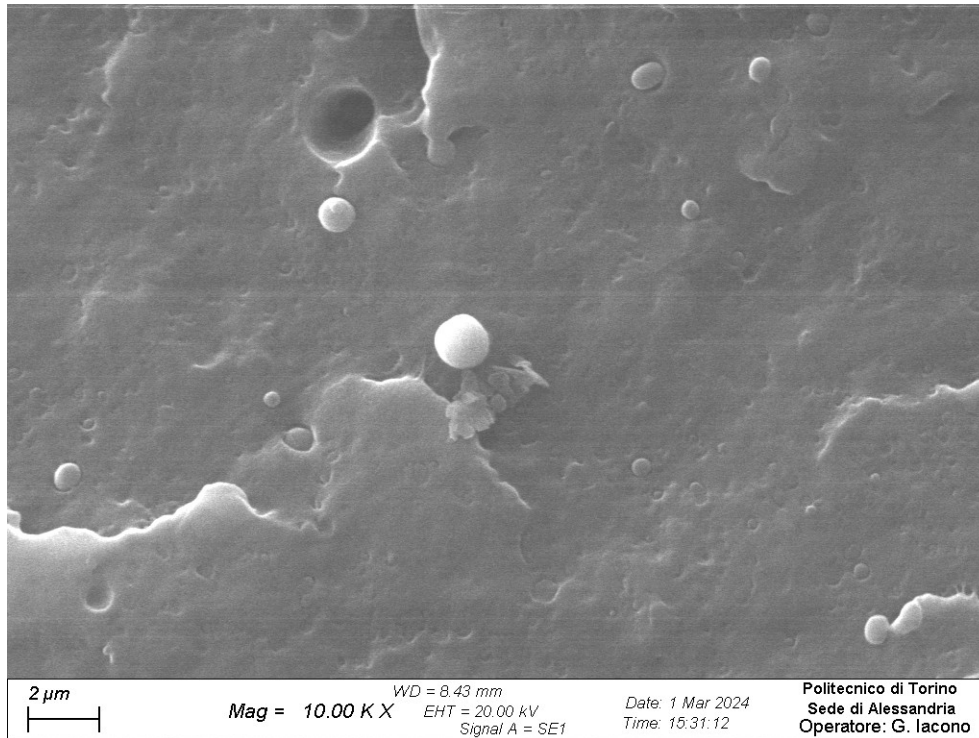


Figura 81: immagine SEM del campione PE+PP+PET STUFA_P ad ingrandimento 10.00Kx.

Il campione analizzato di PE+PP+PET invecchiato in stufa e successivamente riprocessato presenta una morfologia analoga a quella osservata per il materiale non degradato avente la medesima composizione. Dall'osservazione della *Figura 81* è infatti possibile distinguere le inclusioni a geometria sferica dalla matrice continua di polietilene.

La degradazione termica in presenza di tensioattivi ed il successivo reprocessing non determinano dunque una significativa variazione della morfologia del materiale.

In *Figura 82* è riportata l'immagine SEM del materiale PE+PP+PET SEPAP_P.

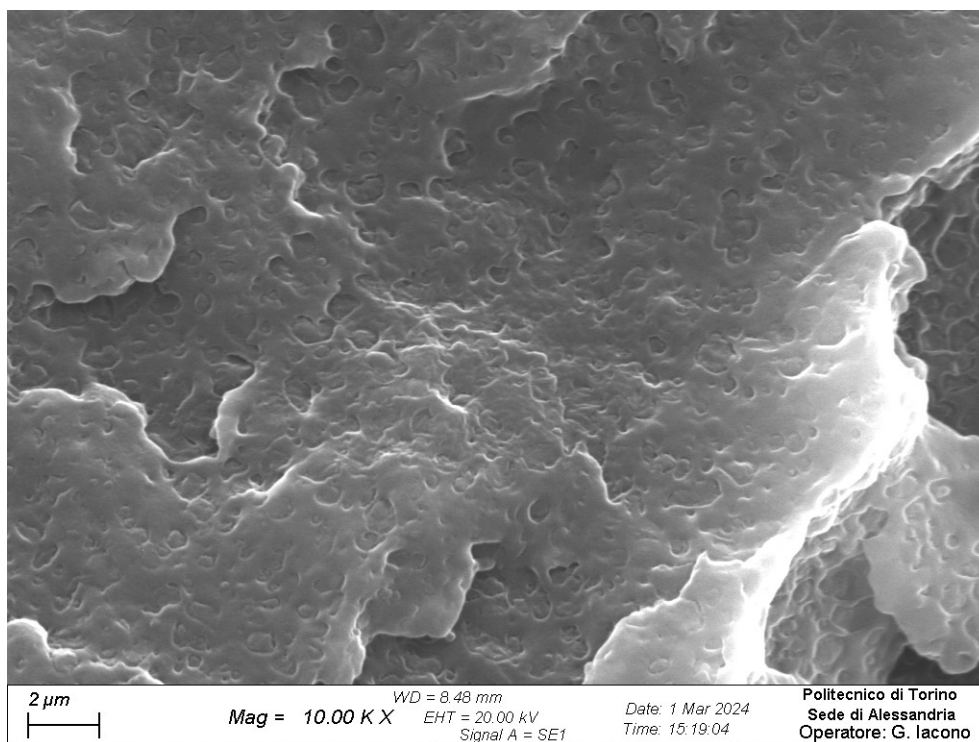


Figura 82: immagine SEM del campione PE+PP+PET SEPAP_P ad ingrandimento 10.00Kx.

Dall'osservazione della *Figura 82* si evidenzia una variazione della morfologia del campione PE+PP+PET SEPAP_P rispetto al lotto non degradato PE+PP+PET. A seguito della fotodegradazione ed il successivo reprocessing non è più possibile distinguere nettamente le inclusioni di contaminante dalla matrice di polietilene.

In *Figura 83* è riportato un diverso ingrandimento (25'000x) del campione PE+PP+PET SEPAP_P.

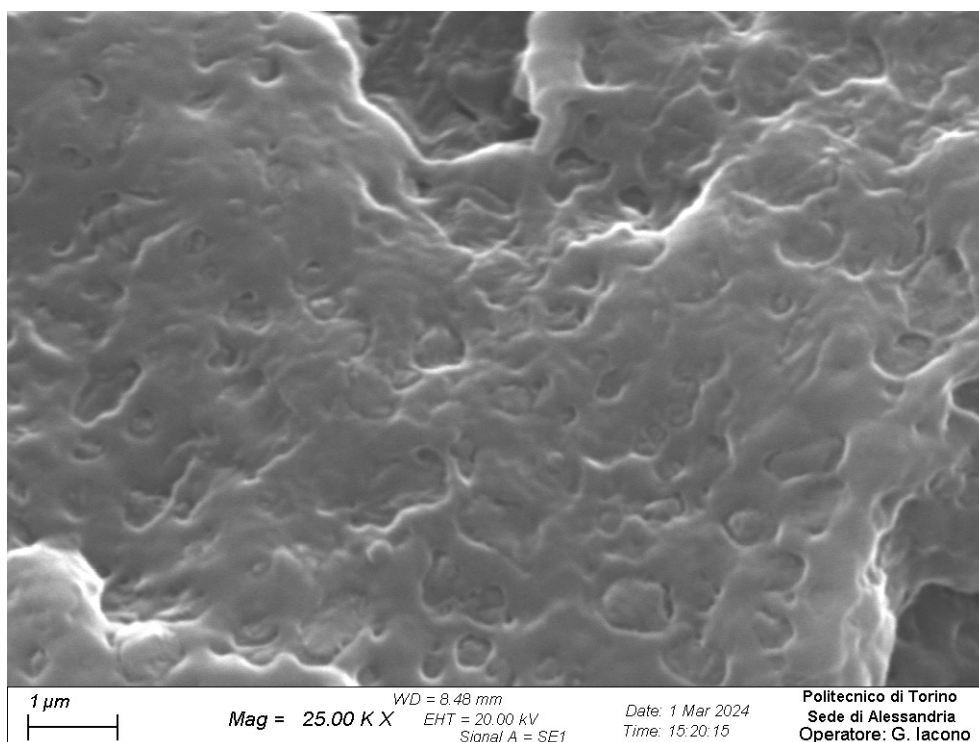


Figura 83: immagine SEM del campione PE+PP+PET SEPAP_P ad ingrandimento 25.00Kx.

Dall'osservazione della *Figura 83* è possibile riscontrare una morfologia del campione non omogenea. È infatti possibile riconoscere la presenza di fase distinte, tuttavia non si apprezza più la presenza di gocce disperse all'interno della matrice di polietilene. La fotodegradazione ed il successivo reprocessing sono responsabili, quindi, di una modifica della morfologia del materiale.

Rispetto a quanto è stato osservato nella fase di caratterizzazione reologica, la variazione di viscosità riscontrata a seguito dell'invecchiamento in SEPAP e del successivo riprocessamento rispetto al lotto non degradato, è dunque indicativa di una modificazione del rapporto fra la viscosità della matrice e delle fasi disperse, che determina una differente morfologia del materiale.

5.5. Risultati prove meccaniche

Influenza della presenza di contaminante in composizione:

In *Figura 84* è riportato il modulo elastico dei lotti PE, PE+PP, PE+PP+PET; in *Figura 85* lo sforzo massimo; in *Figura 86* la deformazione a rottura.

In *Figura 87* è riportato un confronto delle curve sforzo-deformazione dei tre lotti. Per ciascun lotto è stata scelta una curva rappresentativa dell'andamento medio dei campioni ottenuta durante la prova di trazione.

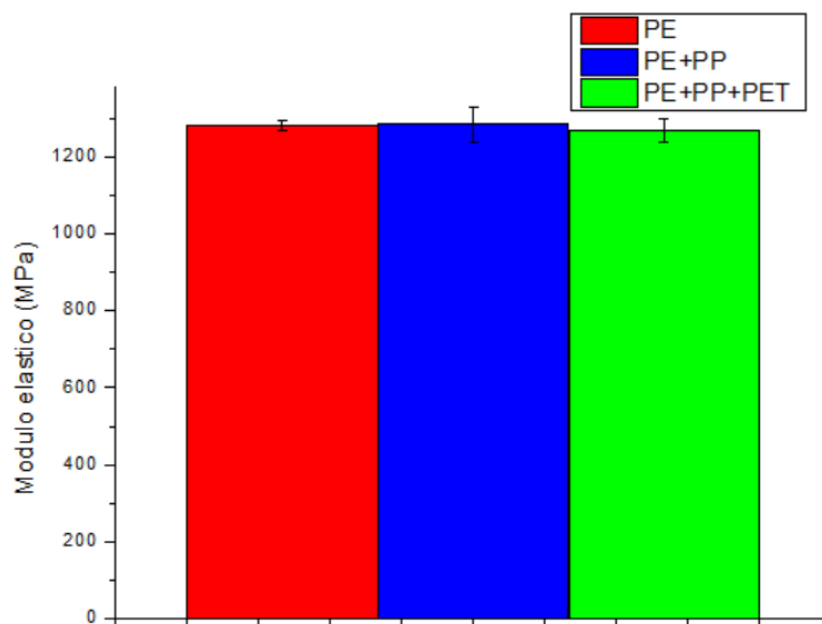


Figura 84: modulo elastico dei lotti PE, PE+PP, PE+PP+PET.

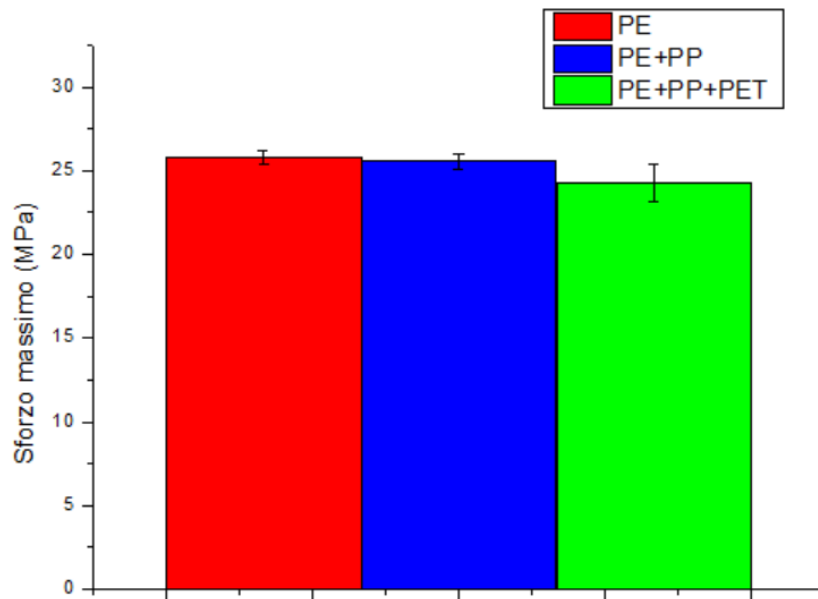


Figura 85: sforzo massimo dei lotti PE, PE+PP, PE+PP+PET.

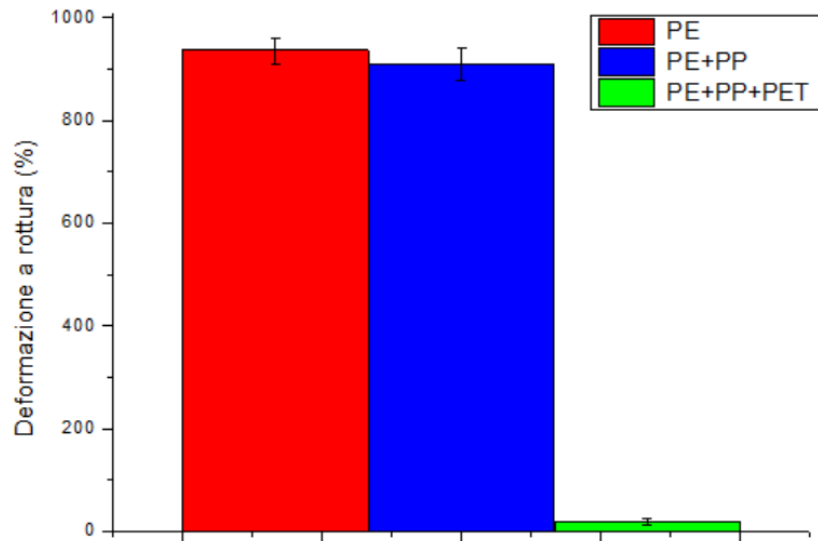


Figura 86: deformazione a rottura dei lotti PE, PE+PP, PE+PP+PET.

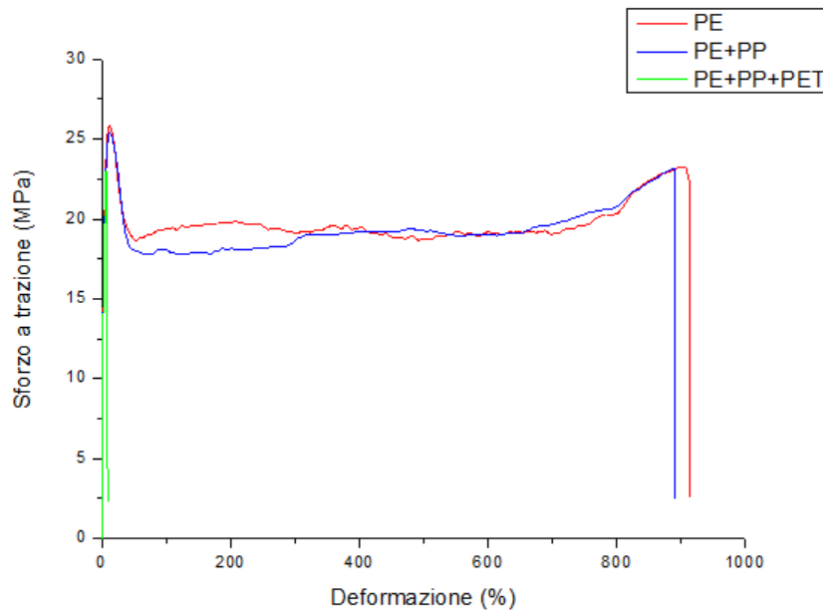


Figura 87: curve sforzo-deformazione dei lotti PE, PE+PP, PE+PP+PET.

Dal confronto delle curve sforzo-deformazione (*Figura 87*) si osserva un comportamento duttile per tutti e tre i campioni non degradati.

L'introduzione di polipropilene in composizione non determina una significativa variazione delle proprietà meccaniche rispetto al lotto composto unicamente da HDPE. Si osservano infatti un valore medio del modulo elastico e dello sforzo massimo confrontabili a quelli del lotto PE.

La presenza di entrambi i contaminanti in composizione comporta invece un infragilimento del materiale. Non si apprezza una variazione del modulo elastico attribuita alla compresenza di PP e PET rispetto al lotto PE, ma si osserva un decremento della tensione di snervamento ed una drastica riduzione della deformazione a rottura. È possibile immaginare che le inclusioni di PET abbiano una bassa adesione con la matrice di polietilene ed agiscano, durante la prova a trazione, come dei difetti.

Effetto del meccanismo di degradazione e successivo reprocessing:

In *Figura 88* è riportato il modulo elastico dei lotti PE, PE SEPAP_P, PE STUFA_P; in *Figura 89* lo sforzo massimo; in *Figura 90* la deformazione a rottura.

In *Figura 91* è riportato un confronto delle curve sforzo-deformazione dei tre lotti.

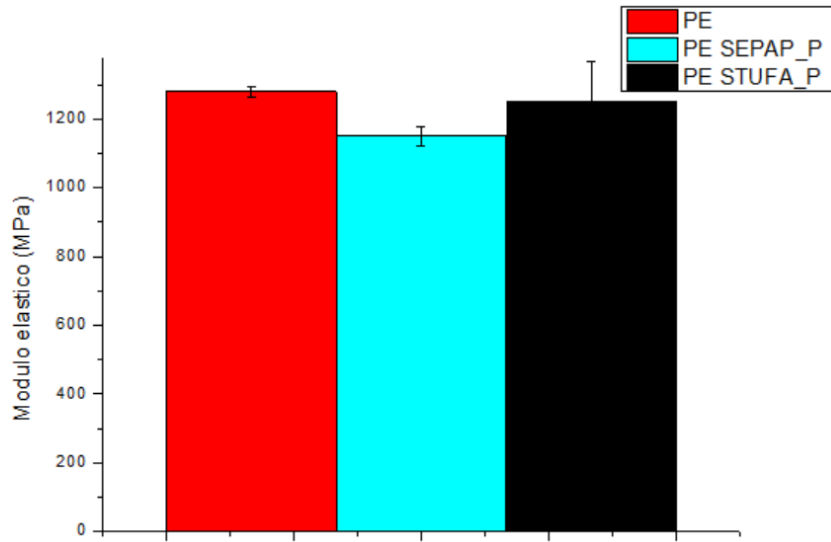


Figura 88: modulo elastico dei lotti PE, PE SEPAP_P, PE STUFA_P.

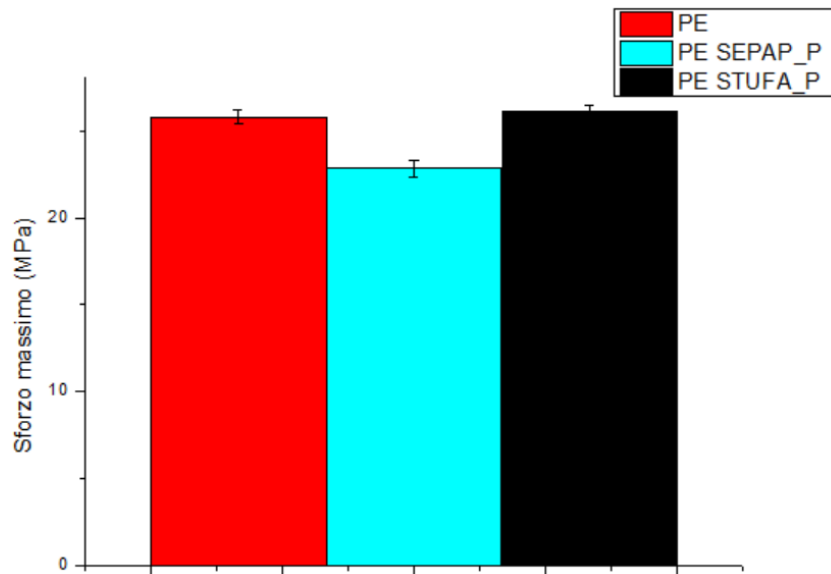


Figura 89: sforzo massimo dei lotti PE, PE SEPAP_P, PE STUFA_P.

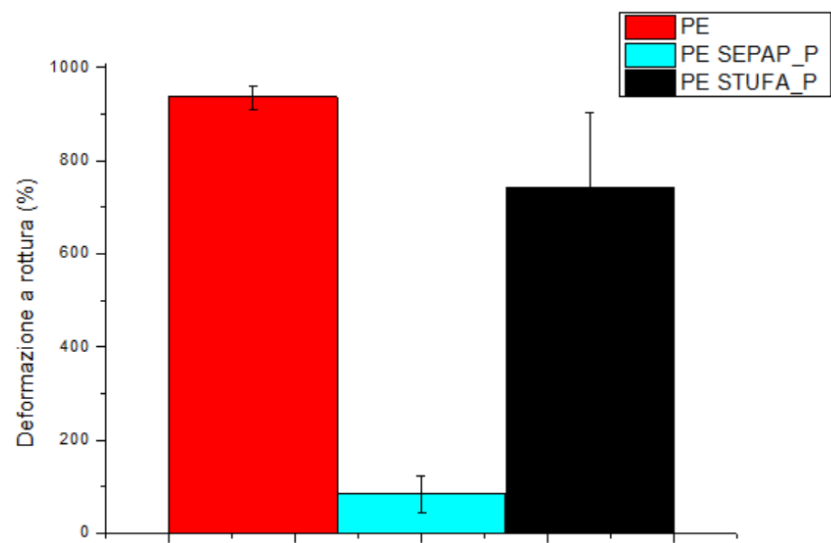


Figura 90: deformazione a rottura dei lotti PE, PE SEPAP_P, PE STUFA_P.

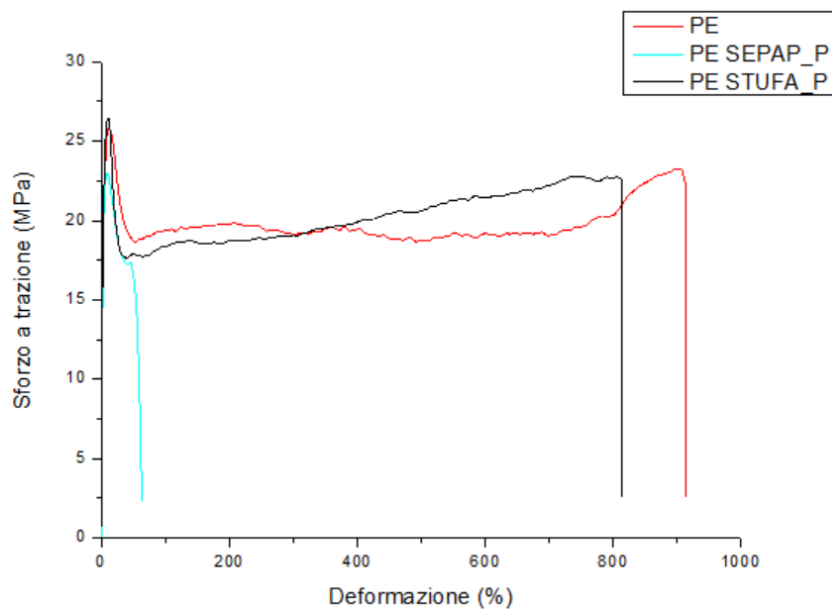


Figura 91: curve sforzo-deformazione dei lotti PE, PE SEPAP_P, PE STUFA_P.

Dall'osservazione delle curve sforzo-deformazione (Figura 91) si nota che i campioni invecchiati e riprocessati presentano un comportamento duttile. È possibile infatti osservare un punto di snervamento.

A seguito dell'invecchiamento e della fase di estrusione, il lotto PE SEPAP_P presenta una riduzione delle proprietà meccaniche. È possibile osservare un decremento del modulo elastico ed una netta diminuzione della deformazione a rottura, indicativo di un infragilimento del materiale a seguito dell'esposizione.

In letteratura si riscontra generalmente, contrariamente a quanto osservato, un aumento del modulo elastico e della tensione di snervamento a seguito dell'esposizione [38][39].

Il decremento del modulo e dello sforzo a snervamento è quindi presumibilmente riconducibile alla fase di riprocessamento. A seguito dell'estrusione, avvenuta in fase successiva all'invecchiamento, è stato infatti osservato un aumento della viscosità rispetto al campione solamente invecchiato, indicativo quindi di un aumento del peso molecolare.

L'aumento di peso molecolare è generalmente associato a un decremento del modulo elastico, che dipende dallo stato di orientazione delle catene polimeriche. Ad alti pesi molecolari si osserva una diminuzione del modulo a causa del disallineamento delle catene polimeriche lungo la direzione di applicazione dello sforzo. [44]

I campioni invecchiati in stufa in presenza di tensioattivi in soluzione e successivamente riprocessati mostrano invece modulo elastico e sforzo a snervamento confrontabili con il lotto non degradato, ma una riduzione della deformazione a rottura.

A seguito della fase di estrusione è stata osservata una viscosità del lotto PE STUFA_P confrontabile a quella del lotto PE, dunque un peso molecolare simile. Per via della relazione che sussiste fra il modulo elastico ed il peso molecolare, è stato quindi ottenuto un valore medio del modulo elastico confrontabile fra il lotto PE e PE STUFA_P.

Il decremento della deformazione a rottura del lotto PE STUFA_P più contenuto di quello del lotto PE SEPAP_P può essere invece attribuito al diverso grado di cristallinità dei due lotti. È stato osservato infatti in fase di caratterizzazione DSC un grado di cristallinità per PE SEPAP_P superiore, indicativo di una maggiore rigidità del materiale.

Influenza del meccanismo di degradazione e della successiva estrusione su campioni contenenti contaminate:

In *Figura 92* è riportato il modulo elastico dei lotti PE+PP, PE+PP SEPAP_P, PE+PP STUFA_P; in *Figura 93* lo sforzo massimo; in *Figura 94* la deformazione a rottura.

In *Figura 95* è riportato un confronto delle curve sforzo-deformazione dei tre lotti.

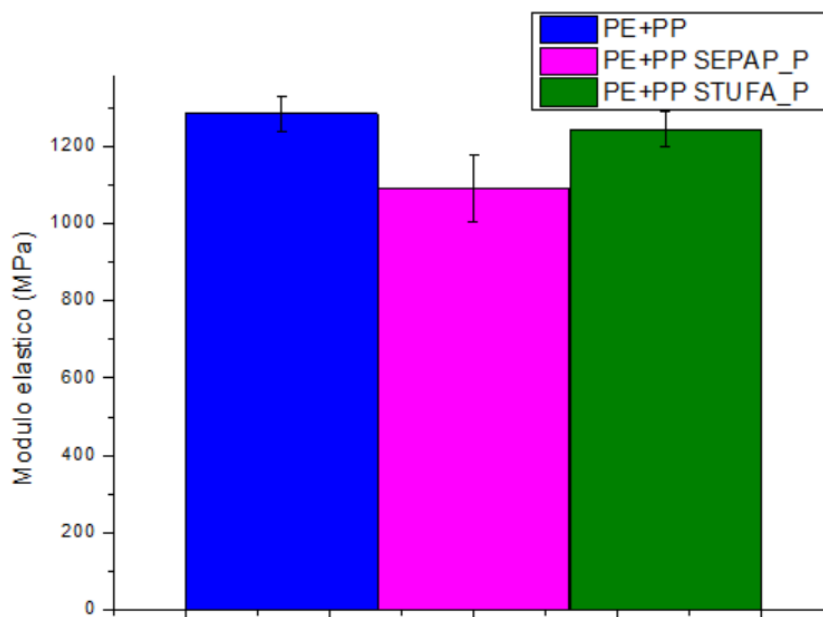


Figura 92: modulo elastico dei lotti PE+PP, PE+PP SEPAP_P, PE+PP STUFA_P.

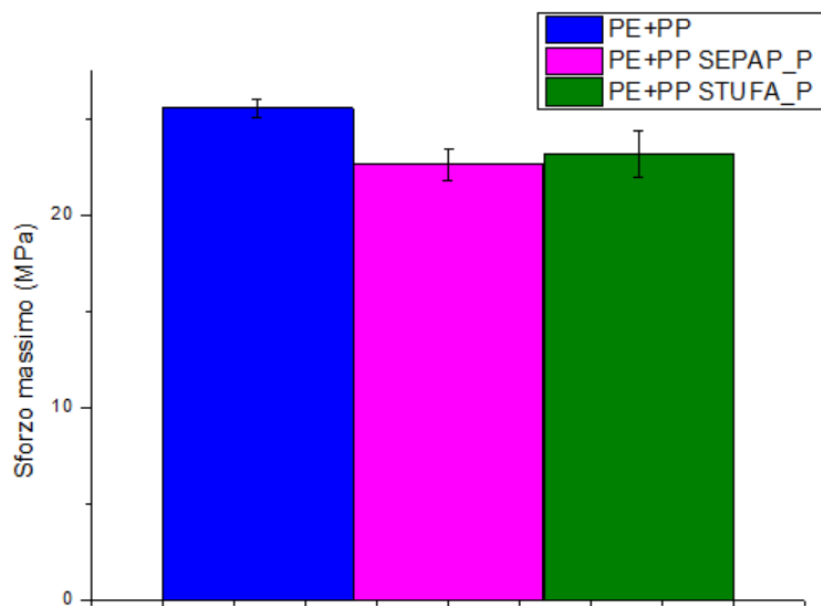


Figura 93: sforzo massimo dei lotti PE+PP, PE+PP SEPAP_P, PE+PP STUFA_P.

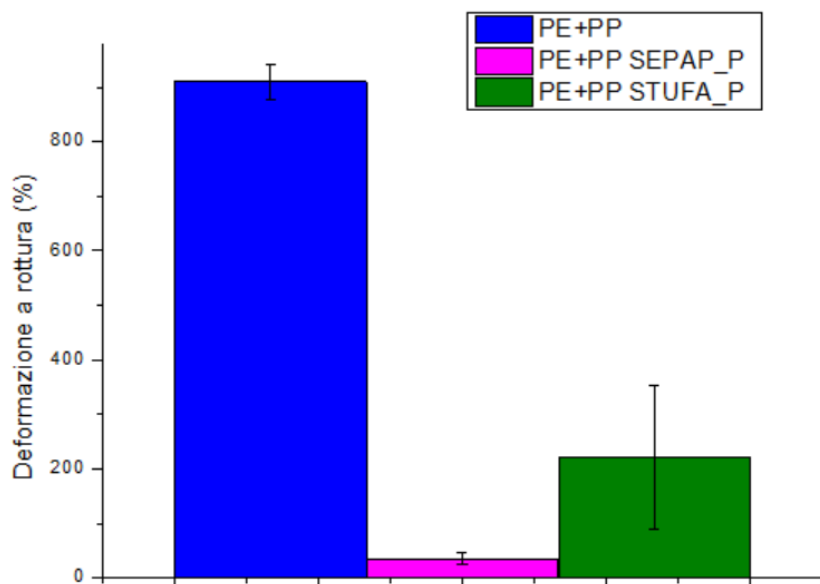


Figura 94: deformazione a rottura dei lotti PE+PP, PE+PP SEPAP_P, PE+PP STUFA_P.

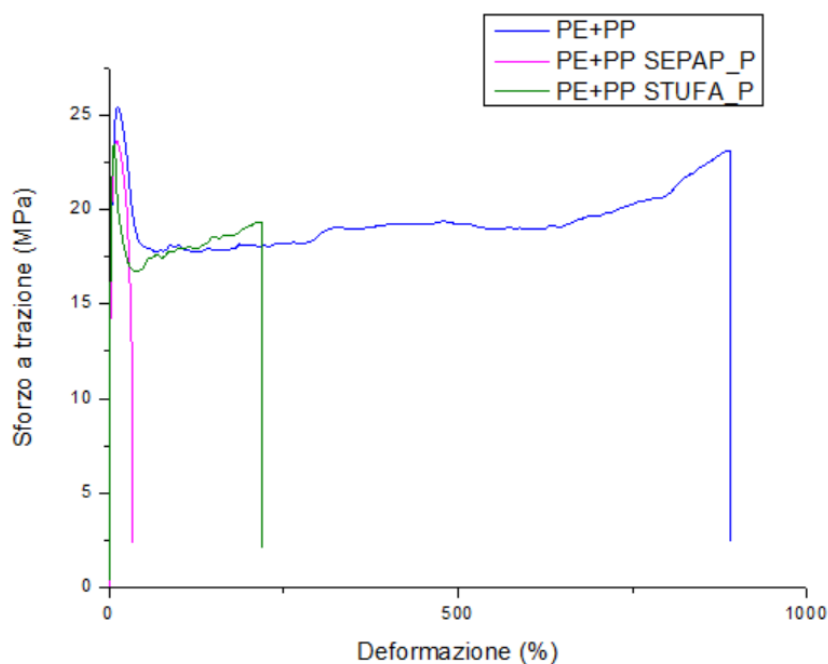


Figura 95: curve sforzo-deformazione dei lotti PE+PP, PE+PP SEPAP_P, PE+PP STUFA_P.

Dall'osservazione della *Figura 95* è possibile notare un punto di snervamento per tutte e tre le curve, indicativo di un comportamento di tipo duttile.

A seguito dell'invecchiamento in SEPAP e della successiva estrusione si osserva una riduzione delle proprietà meccaniche. È possibile riscontrare una diminuzione del modulo elastico ed drastica riduzione della deformazione a rottura rispetto al lotto di riferimento non degradato.

Rispetto alla relazione esistente fra il modulo elastico ed il peso molecolare, la riduzione del modulo elastico rispetto al lotto PE+PP è coerente con quanto osservato dall'analisi reologica.

Dalle analisi DSC è stato individuato un grado di cristallinità inferiore per il lotto invecchiato in SEPAP rispetto a quello di riferimento. Essendo che un maggiore grado di cristallinità è associato ad

una maggiore rigidità del materiale, ci si sarebbe aspettato di osservare una deformazione a rottura maggiore per il lotto degradato rispetto al lotto di riferimento.

In uno studio condotto da F. Carrasco [40], gli autori hanno osservato che il grado di cristallinità non sembra avere una grande dipendenza dall'esposizione UV. Infatti, dipendentemente dalle modifiche strutturali e chimiche a seguito dell'esposizione, χ_c è stato osservato crescere e decrescere. È quindi possibile che il grado di cristallinità a seguito della fotodegradazione possa non essere indicativo delle proprietà meccaniche del materiale.

La riduzione della deformazione a rottura può essere attribuita alla presenza del contaminante in composizione. È possibile immaginare che a seguito della fotodegradazione le inclusioni di polipropilene agiscano come difetti all'interno della matrice di polietilene, dunque riducano drasticamente la deformazione a rottura.

A seguito dell'invecchiamento in stufa in presenza di tensioattivi in soluzione e la successiva estrusione si riscontra un modulo elastico confrontabile a quello del lotto di riferimento PE+PP, mentre si osserva invece una diminuzione della tensione di snervamento e della deformazione a rottura.

L'aumento di peso molecolare è generalmente associato a un decremento del modulo elastico. Dal confronto delle curve di viscosità complessa dei lotti di PE+PP e PE+PP STUFA_P è stato osservato un peso molecolare confrontabile, corrispondente ad un modulo elastico confrontabile.

Anche la deformazione a rottura ha una dipendenza dal peso molecolare -e dalla densità-. In particolare per i solidi semicristallini si osserva che la deformazione a rottura aumenta all'aumentare del peso molecolare. [44]

Dal confronto della viscosità complessa dei lotti PE+PP STUFA_P e PE+PP SEPAP_P è stato osservato una viscosità minore, quindi anche un peso molecolare inferiore, per il lotto fotodegradato e successivamente riprocessato. Rispetto alla relazione che sussiste fra la deformazione a rottura ed il peso molecolare è quindi corretto aspettarsi una più netta riduzione dell'allungamento per il lotto invecchiato in SEPAP rispetto a quello degradato in stufa.

In *Figura 96* è riportato il modulo elastico dei lotti PE+PP+PET, PE+PP+PET SEPAP_P, PE+PP+PET STUFA_P; in *Figura 97* lo sforzo massimo; in *Figura 98* la deformazione a rottura.

In *Figura 99* è riportato un confronto delle curve sforzo-deformazione dei tre lotti.

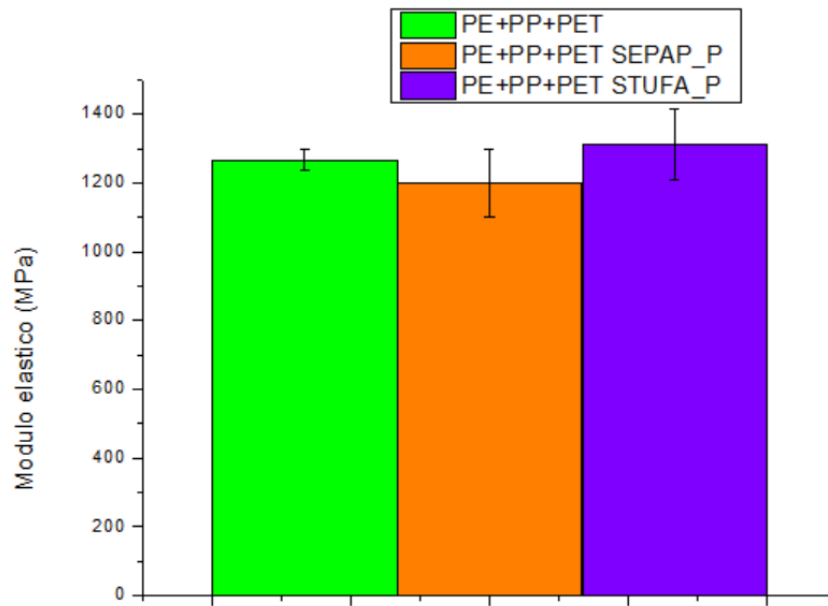


Figura 96: modulo elastico dei lotti PE+PP+PET, PE+PP+PET SEPAP_P, PE+PP+PET STUFA_P.

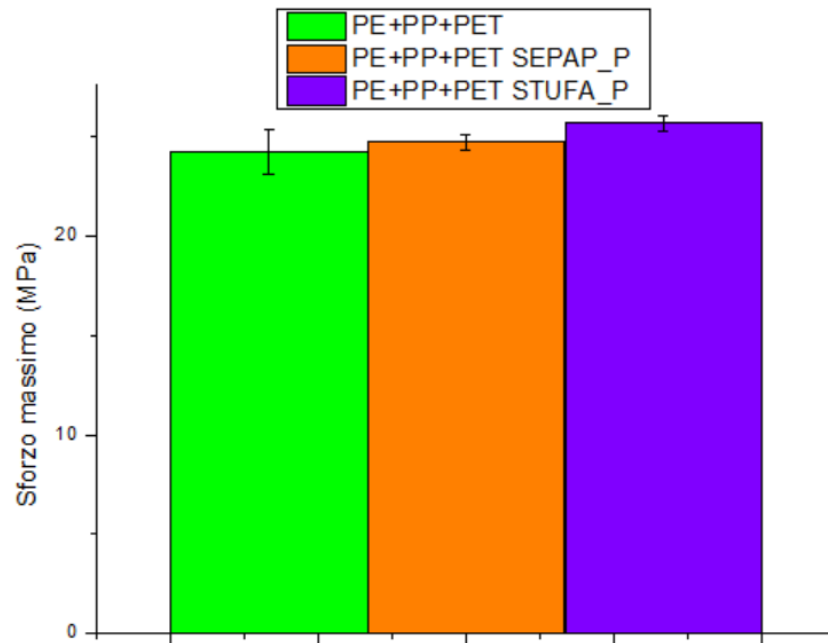


Figura 97: sforzo massimo dei lotti PE+PP+PET, PE+PP+PET SEPAP_P, PE+PP+PET STUFA_P.

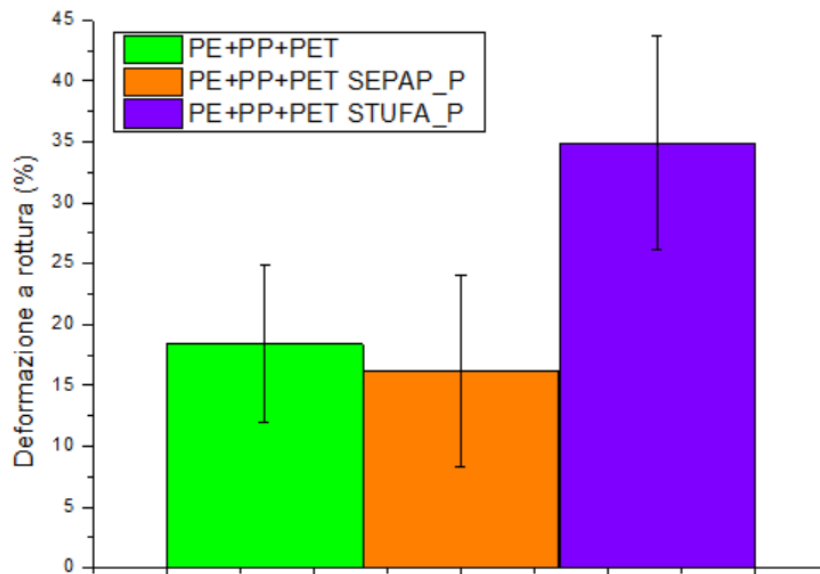


Figura 98: deformazione a rottura dei lotti PE+PP+PET, PE+PP+PET SEPAP_P, PE+PP+PET STUFA_P.

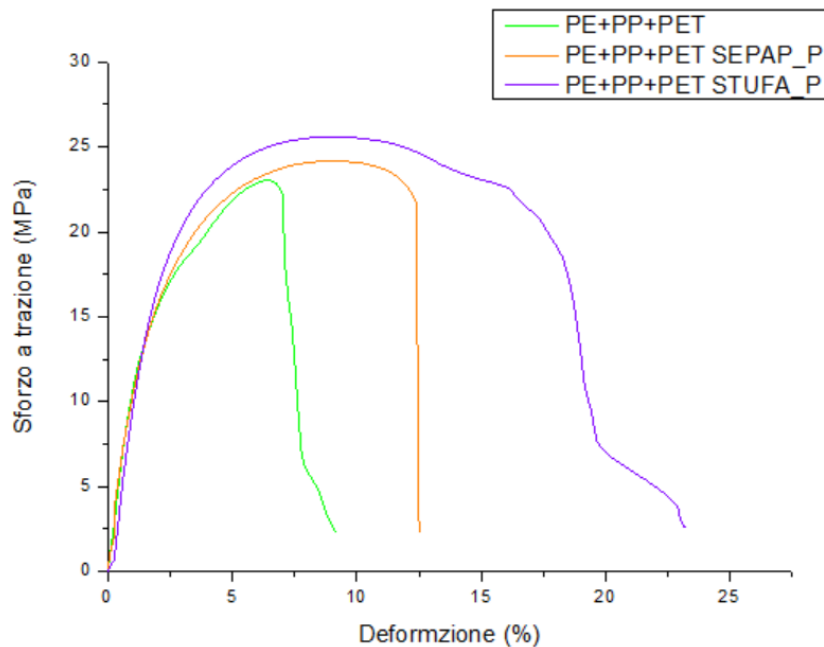


Figura 99: deformazione a rottura dei lotti PE+PP+PET, PE+PP+PET SEPAP_P, PE+PP+PET STUFA_P.

Dall'osservazione della *Figura 99* è possibile osservare un punto di snervamento per tutte e tre le curve riportate.

A seguito dell'invecchiamento SEPAP e del successivo riprocessamento è possibile riscontrare una diminuzione del modulo elastico e della deformazione a rottura rispetto al lotto di riferimento PE+PP+PET, analogamente a quanto riscontrato per i lotti invecchiati nella medesima condizione.

A seguito dell'invecchiamento in stufa e dell'estrusione si osserva invece un modulo elastico confrontabile a quello del lotto di riferimento non degradato ed aumento della deformazione a rottura rispetto al lotto PE+PP+PET.

La diminuzione del modulo elastico per il lotto SEPAP_P e l'incremento per il lotto STUFA_P sono in accordo a quanto è stato osservato durante l'analisi reologica. C'è dunque coerenza fra la variazione del modulo elastico e quella del peso molecolare.

Contrariamente a quanto osservato per i lotti precedentemente investigati è possibile qui osservare una deformazione a rottura maggiore per il lotto invecchiato in stufa e successivamente riprocessato rispetto al lotto di riferimento.

Influenza della presenza di contaminanti e di un meccanismo di degradazione seguito da riprocessamento:

In *Figura 100* è riportato il modulo elastico dei lotti PE, PE SEPAP_P, PE+PP SEPAP_P e PE+PP+PET SEPAP_P; in *Figura 101* lo sforzo massimo; in *Figura 102* la deformazione a rottura. In *Figura 103* è riportato un confronto delle curve sforzo-deformazione dei tre lotti.

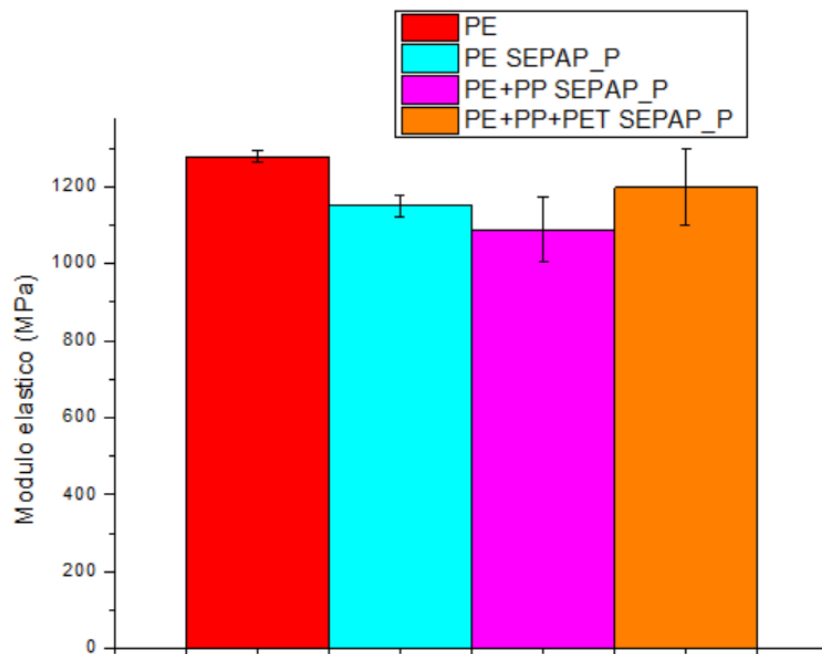


Figura 100: modulo elastico dei lotti PE, PE SEPAP_P, PE+PP SEPAP_P e PE+PP+PET SEPAP_P.

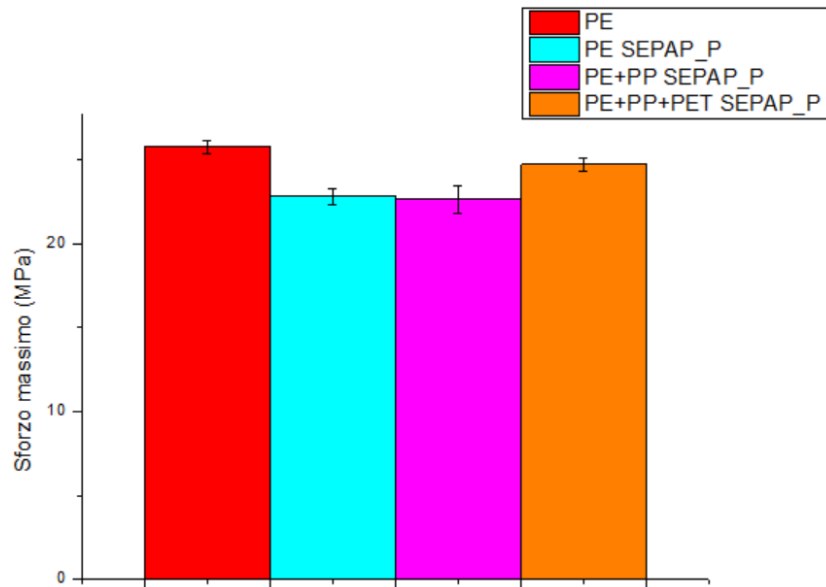


Figura 101: sforzo massimo dei lotti PE, PE SEPAP_P, PE+PP SEPAP_P e PE+PP+PET SEPAP_P.

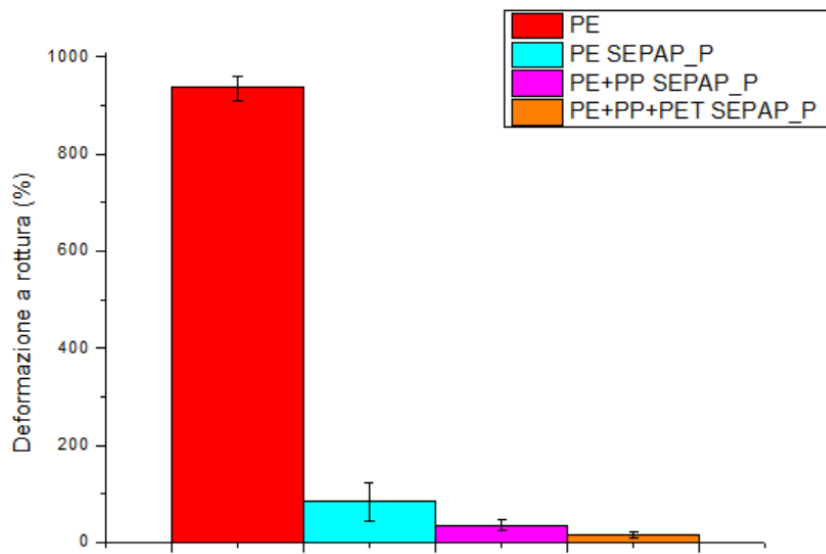


Figura 102: deformazione a rottura dei lotti PE, PE SEPAP_P, PE+PP SEPAP_P e PE+PP+PET SEPAP_P.

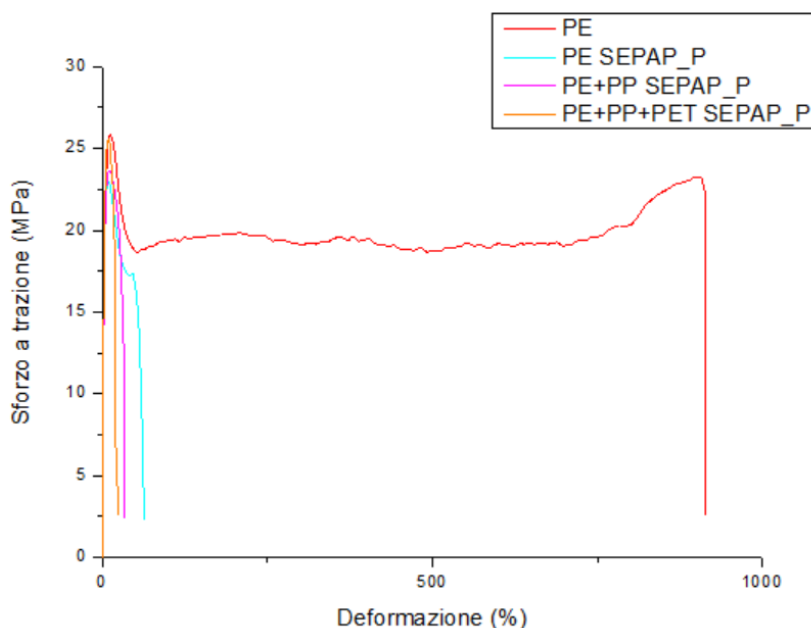


Figura 103: curve sforzo-deformazione dei lotti PE, PE SEPAP_P, PE+PP SEPAP_P e PE+PP+PET SEPAP_P.

In generale si osserva che il riprocessamento a seguito della foto-degradazione determina un decremento delle proprietà meccaniche rispetto al lotto di riferimento PE.

La presenza di contaminanti in composizione comporta un infragilimento del materiale.

A parità di invecchiamento ed estrusione si osserva che la presenza di polipropilene in composizione infragilisce la matrice di polietilene, mentre invece la compresenza di polipropilene e polietilene tereftalato determini infragilimento ed irrigidimento del materiale. Si osserva infatti che il lotto PE+PP+PET SEPAP_P presenta un modulo elastico ed uno sforzo massimo superiore al lotto PE SEPAP_P, a parità di condizioni subite.

Durante la fase di riciclo il mantenimento dell'etichetta in PET e del tappo in PP sull'imballaggio fotodegradato comporta una diminuzione della viscosità, una variazione della processabilità del flusso di materiale e proprietà meccaniche differenti. Mantenendo polipropilene e polietilene tereftalato in composizione si ottiene, a seguito del riprocessamento, un materiale più rigido e meno duttile.

La separazione dell'etichetta di PET permette invece di ottenere un flusso di materiale con a viscosità e processabilità invariata. La presenza di polipropilene all'interno del flusso a base polietilene causa tuttavia una riduzione delle proprietà meccaniche, soprattutto dal punto di vista dell'allungamento a rottura, rispetto ad un flusso di materiale composto interamente da polietilene.

È quindi consigliabile in fase di riciclo separare almeno l'etichetta dal corpo centrale, al fine di ottenere un flusso di materiale dalle proprietà omogenee senza alterare la processabilità, mantenendo buone proprietà meccaniche.

In *Figura 104* è riportato il modulo elastico dei lotti PE, PE STUFA_P, PE+PP STUFA_P e PE+PP+PET STUFA_P; in *Figura 105* lo sforzo massimo; in *Figura 106* la deformazione a rottura. In *Figura 107* è riportato un confronto delle curve sforzo-deformazione dei tre lotti.

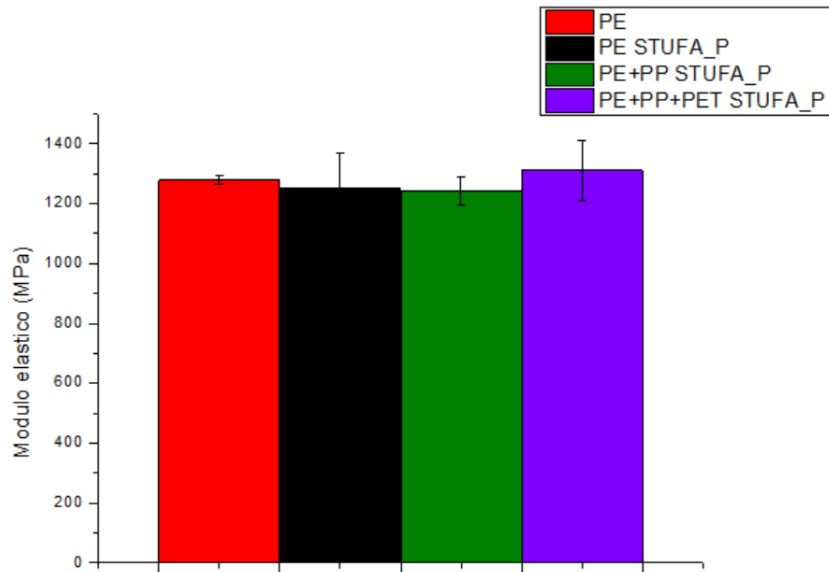


Figura 104: modulo elastico dei lotti PE, PE STUFA_P, PE+PP STUFA_P e PE+PP+PET STUFA_P.

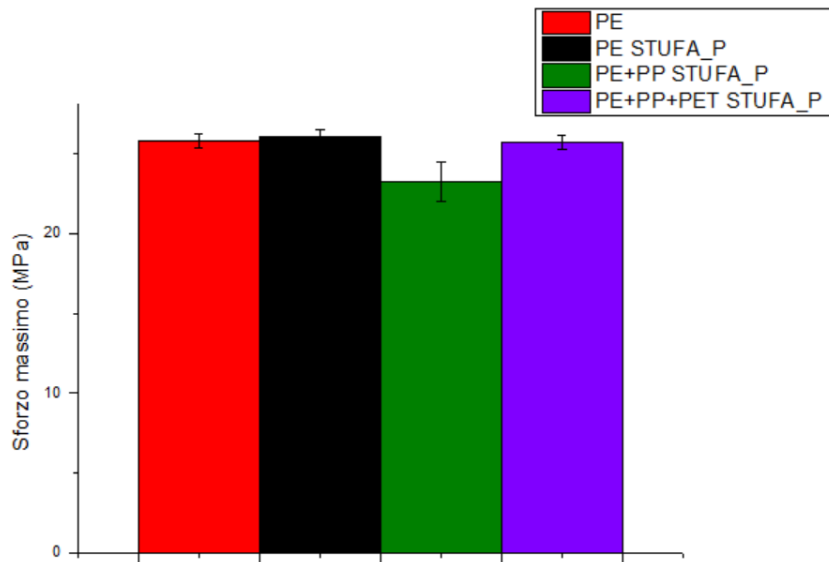


Figura 105: sforzo massimo dei lotti PE, PE STUFA_P, PE+PP STUFA_P e PE+PP+PET STUFA_P.

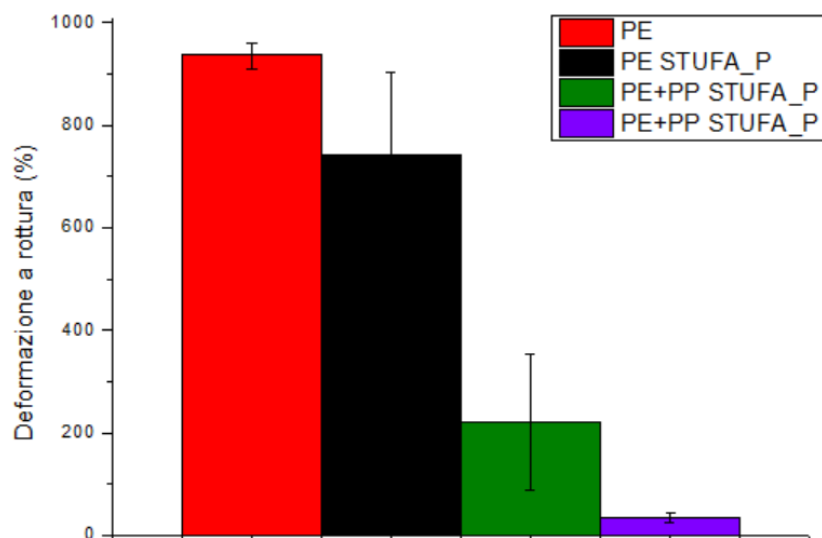


Figura 106: deformazione a rottura dei lotti PE, PE STUFA_P, PE+PP STUFA_P e PE+PP+PET STUFA_P.

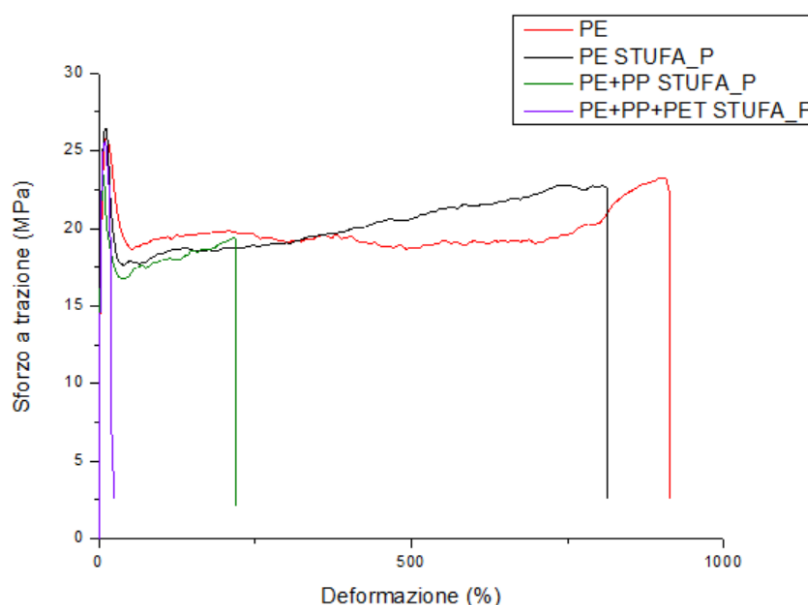


Figura 107: sforzo a trazione dei lotti PE, PE STUFA_P, PE+PP STUFA_P e PE+PP+PET STUFA_P.

È possibile osservare, a seguito dell'invecchiamento in stufa in presenza di tensioattivi e alla successiva fase di estrusione, una diminuzione della deformazione a rottura, ma modulo elastico e sforzo massimo non nettamente variati.

In particolare si denota come la presenza di PET e PP in composizione causi un irrigidimento del materiale rispetto al lotto composto unicamente da polietilene invecchiato e riprocessato nelle medesime condizioni.

Quando l'unico contaminante è il polipropilene si osserva, in generale, una diminuzione delle proprietà meccaniche rispetto al lotto PE STUFA_P.

In fase di riciclo la separazione dell'etichetta in PET e del tappo in PP dal corpo centrale dell'imballaggio a contatto con tensioattivi e degradato termicamente permette di mantenere una viscosità del flusso costante ed una processabilità invariata.

La presenza dei contaminanti in composizione comporta infatti un aumento della viscosità del flusso di materiale, dunque una diversa processabilità, e una diminuzione delle proprietà meccaniche. È quindi consigliabile, a seguito di questo meccanismo di degradazione, separare le varie componenti dell'imballaggio al fine di ottenere un flusso di materiale omogeneo e con proprietà meccaniche più elevate.

6. Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi sono state simulate delle condizioni di riciclo prossime a quelle reali per due tipologie di rifiuto plastico: bottiglie in PET e flaconi in HDPE.

A tale scopo, sono stati formulati diversi materiali a base PET e HDPE contenenti in composizione una diversa frazione di contaminanti. Inoltre, i materiali ottenuti sono stati sottoposti a foto-ossidazione e a degradazione termo-ossidativa, con lo scopo di simulare le più comuni forme di degradazione che i manufatti in materie plastiche subiscono durante la loro vita utile.

Per ciascuna categoria di imballaggio è stato quindi indagato l'effetto combinato delle più frequenti cause di contaminazione in fase di riciclo -funzione delle sottocomponenti di cui il prodotto è composto-, la possibile degradazione termo-meccanica subita durante il reprocessing ed i più comuni meccanismi di degradazione subiti nel corso della vita utile dall'imballaggio.

Nella prima fase di sperimentazione è stato simulato il riciclo meccanico delle bottiglie di PET. Sono quindi stati ottenuti per compounding tre materiali a base PET: uno composto da solo polietilene tereftalato e due diversi materiali aventi un differente contenuto di polietilene in composizione (0,5%wt e 2%wt). Sono dunque state ottenute delle piastre, che sono state fatte invecchiare secondo due diversi meccanismi: fotodegradazione e degradazione termica in presenza di umidità. Al raggiungimento di 150 ore complessive di invecchiamento, le piastre sono state granulate e successivamente riprocessate. Sono quindi stati ottenuti sei flussi di materiale degradato a diverso contenuto di polietilene in composizione.

Mediante la caratterizzazione reologica e la valutazione delle proprietà meccaniche, sono stati indagati infine gli effetti del contaminante, del meccanismo di degradazione e della contemporanea presenza di polietilene e dell'invecchiamento sul polietilene tereftalato.

È stato osservato che:

- la presenza di polietilene in un flusso di materiale a base PET non degradato comporta un aumento della viscosità complessa del materiale, quindi una variazione della sua processabilità. Dal punto di vista delle proprietà meccaniche, la presenza di contaminante in composizione, anche in quantitativi ridotti, è responsabile di un decremento del modulo elastico ed un aumento della deformazione a rottura del materiale a base di polietilene non degradato;
- l'effetto determinato dal meccanismo di degradazione del PET, fotodegradazione o degradazione termica in presenza di umidità, si riflette in un decremento della viscosità complessa, dunque su una diminuzione del peso molecolare dei lotti invecchiati rispetto a quello di non degradato. A seguito dell'invecchiamento i campioni di PET hanno mostrato inoltre una netta diminuzione delle proprietà meccaniche ed un meccanismo a rottura che da duttile è diventato fragile;
- la presenza di polietilene in composizione ha determinato, in seguito ad invecchiamento, una viscosità superiore a quella di un lotto composto da solo polietilene tereftalato invecchiato nelle medesime condizioni. In particolare, è stato osservato che, a parità di meccanismo di degradazione, l'aumento del contenuto di PE in composizione, si riflette in una riduzione meno severa della viscosità complessa del PET. Dal punto di vista delle proprietà meccaniche è stato riscontrato che: la presenza di polietilene non determina una significativa variazione delle proprietà finali del flusso di materiale a base PET che ha subito fotodegradazione, mentre

invece la presenza di contaminante all'interno di un flusso a base PET degradato termicamente in presenza di umidità permette di avere una riduzione meno severa delle proprietà meccaniche finali del materiale.

Nella seconda parte del lavoro di tesi sono stati ottenuti dei materiali a base HDPE per la simulazione delle condizioni di riciclo meccanico dei flaconi in polietilene. In particolare, durante la fase di compounding, sono stati ottenuti tre materiali: PE, PE+PP e PE+PP+PET. Sono quindi state realizzate delle piastre per pressatura a caldo, che sono state successivamente invecchiate o per fotodegradazione o per degradazione termica in presenza di tensioattivi in soluzione. Raggiunte circa 300 ore di invecchiamento, le piastre sono state granulate e successivamente riprocessate.

È stata quindi valutata l'influenza dei contaminanti in composizione, del meccanismo di degradazione e della combinazione dei due effetti sulle proprietà meccaniche e reologiche del polietilene.

A seguito delle caratterizzazioni è stato riscontrato che:

- a seguito della fase di compounding, a causa dei meccanismi di degradazione termomeccanica, la viscosità del polietilene diminuisce rispetto a quella del materiale vergine. Questo decremento di viscosità suggerisce che, durante il compounding, prevalgano i fenomeni di scissione delle catene polimeriche del PE;
- la presenza di contaminanti (PP e PP+PET) all'interno del flusso di materiale non degradato si riflette su di un incremento della viscosità rispetto al lotto PE, a parità di processo subito. Dal punto di vista delle proprietà meccaniche, la presenza di entrambi i contaminanti in composizione comporta un infragilimento del materiale: si osserva un decremento della tensione di snervamento ed una drastica riduzione della deformazione a rottura. È possibile immaginare quindi che le inclusioni di PET e PP abbiano una bassa adesione con la matrice di polietilene ed agiscano come dei difetti;
- a seguito della degradazione termica, la viscosità complessa del polietilene aumenta, suggerendo quindi che a, causa dell'invecchiamento, il polietilene reticoli o che si formino catene laterali. Successivamente alla fase di estrusione, la viscosità del materiale diminuisce. La degradazione termica in presenza di tensioattivi non altera in maniera significativa le proprietà finali del polietilene;
- a seguito della fotodegradazione, la viscosità del polietilene diminuisce a causa dei meccanismi di scissione della catena polimerica che avvengono durante l'esposizione. Successivamente alla fase di estrusione, la viscosità aumenta. L'incremento della viscosità del polietilene fotodegradato a seguito del riprocessamento lascia presupporre che, quando il PE è caratterizzato da un basso valore del peso molecolare, il meccanismo prevalente attraverso cui procede la degradazione termomeccanica è quello che prevede fenomeni di reticolazione e di formazione di catene laterali durante la fase di estrusione. Il polietilene fotodegradato presenta proprietà meccaniche inferiori al materiale non invecchiato, conservando tuttavia un comportamento duttile;
- in seguito a degradazione termica in presenza di tensioattivi, PP e PP+PET determinano una variazione della processabilità del polietilene. In particolare, si osserva che la presenza di entrambi i contaminanti in composizione comporta, dopo lo step di estrusione, l'ottenimento di un materiale finale dalla viscosità più elevata, presumibilmente a causa di meccanismi di reticolazione e formazione di catene laterali che prevalgono su quelli di scissione delle catene polimeriche. La contemporanea presenza di PP e PET in composizione si riflette in un

irrigidimento del flusso di materiale a base PE degradato termicamente, che quindi presenta un modulo elastico superiore al solo polietilene invecchiato e riprocessato nelle medesime condizioni, ma una deformazione a rottura molto contenuta. Al contrario, la presenza di solo polipropilene come contaminante determina, in generale, un peggioramento delle proprietà meccaniche del polietilene invecchiato e riprocessato in queste condizioni;

- la presenza di contaminanti a base PP non modifica la processabilità del PE in seguito ai processi di fotodegradazione e di successiva estrusione, mentre il PET causa una sensibile variazione di processabilità. Dal punto di vista delle proprietà meccaniche, la presenza di contaminanti in composizione comporta un infragilimento del materiale. In particolare, a parità di invecchiamento ed riprocessamento, la presenza di polipropilene in composizione infragilisce la matrice di polietilene, mentre la compresenza di polipropilene e polietilene tereftalato determina un irrigidimento ed un infragilimento del PE.

In generale, i risultati raggiunti nell'ambito del presente lavoro di tesi hanno permesso di evidenziare la fondamentale influenza che i contaminanti ed i meccanismi di degradazione hanno sulla processabilità e sulle proprietà meccaniche del materiale finale ottenibile a seguito del riciclo meccanico. Ciò che emerge è che considerare delle condizioni prossime alle reali condizioni di riciclo permette di definire, in fase di riciclo, quali sottocomponenti dell'imballaggio è necessario separare e quali possono essere invece processate assieme, per l'ottenimento di un materiale finale avente una determinata processabilità e che presenti certe proprietà meccaniche.

Uno studio accurato delle condizioni di riciclo prossime a quelle reali potrebbe infatti permettere di prevedere le proprietà finali del materiale, facilitando degli step di separazione ed incentivando la reintroduzione di un sempre maggiore quantitativo di materiale dalle proprietà controllate, in accordo con quanto previsto dal modello di economia circolare.

Possibili sviluppi futuri potrebbero riguardare lo studio dell'influenza dei contaminanti assieme a tutti i diversi meccanismi di degradazione che agiscono -contemporaneamente o in tempi diversi- su di una determinata categoria di imballaggio durante il corso della sua vita utile, analizzando dunque la ripercussione sulla proprietà reologiche e meccaniche del materiale finale.

7. Bibliografia e sitografia

- [1] PlasticsEurope (PEMRG), Annual production of plastics worldwide from 1950 to 2021, <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>
- [2] PlasticsEurope (PEMRG), Distribution of global plastic materials production in 2021 by region, <https://www.statista.com/statistics/281126/global-plastics-production-share-of-various-countries-and-regions/>
- [3] Plastics - The Facts 2022, Plastics Europe, October 2022
- [4] Parlamento Europeo - Economia circolare: definizione, importanza e vantaggi <https://www.europarl.europa.eu/news/it/headlines/economy/20151201STO05603/economia-circolare-definizione-importanza-e-vantaggi>
- [5] M. Roosen et Al., Detailed Analysis of the Composition of Selected Plastic Packaging Waste Products and Its Implications for Mechanical and Thermochemical Recycling, *Environmental Science & Technology* 2020 54 (20), 13282-13293, DOI: 10.1021/acs.est.0c03371
- [6] S. Huysman et Al., Performance indicators for a circular economy: A case study on post-industrial plastic waste, *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 120, 2017, Pages 46-54, ISSN 0921-3449, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.01.013>.
- [7] J. Hahladakis et Al., An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of hazardous materials*, (2018), 344, 179–199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.014>
- [8] B. Luijsterburg, H. Goossens, Assessment of plastic packaging waste: Material origin, methods, properties, *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 85, 2014, Pages 88-97, ISSN 0921-3449, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.10.010>.
- [9] Parlamento Europeo - Rifiuti di plastica e riciclaggio nell'UE: i numeri e i fatti <https://www.europarl.europa.eu/news/it/headlines/society/20181212STO21610/rifiuti-di-plastica-e-riciclaggio-nell-ue-i-numeri-e-i-fatti>
- [10] Commissione Europea, Green Deal europeo: mettere fine allo spreco di imballaggi, promuovere il riutilizzo e il riciclaggio, Comunicato stampa 2022.
- [11] EUR-Lex, Direttiva (UE) 2018/850 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 30 maggio 2018, che modifica la direttiva 1999/31/CE relativa alle discariche di rifiuti.
- [12] EUR-Lex, Direttiva (UE) 2018/851 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 30 maggio 2018, che modifica la direttiva 2008/98/CE relativa ai rifiuti.
- [13] Ciclia Ambiente, Decreto Ronchi: com'è cambiata la gestione dei rifiuti in Italia, <https://www.ciclia.it/decreto-ronchi/>
- [14] ISPRA, Rapporto dei Rifiuti Urbani 2022, https://www.isprambiente.gov.it/files2023/pubblicazioni/rapporti/rapportorifiutiurbani_ed-2023_n-393_versioneintegrale.pdf
- [15] W. Sichina, DSC as problem solving tool: Measurement of percent crystallinity of thermoplastics. *Perkin Elmer Instrum. PETech*: Norwalk, CT, USA, 2000; Volume 40.
- [16] R.M. Grigorescu et al., Waste Electrical and Electronic Equipment: A Review on the Identification Methods for Polymeric Materials. *Recycling* 2019, 4, 32. <https://doi.org/10.3390/recycling4030032>

- [17] T. Sang et al., Polyethylene terephthalate degradation under natural and accelerated weathering conditions, *European Polymer Journal*, Volume 136, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109873>.
- [18] A. Santos Pereira et al., Processing and Characterization of PET Composites Reinforced With Geopolymer Concrete Waste, 2017, DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0734>.
- [19] J. Charles et al., Qualitative Analysis of High Density Polyethylene using FTIR Spectroscopy, *Asian Journal of Chemistry*, 2009, 21, 4477-4484.
- [20] R. Watanabe, et Al., Photodegradation behaviour of polyethylene terephthalate analysed by MALDI-TOFMS and ATR-FTIR microscopic analysis in combination with two-trace two-dimensional (2T2D) correlation mapping, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 208, 2023, 110246, ISSN 0141-3910, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110246>
- [21] G.J.M. Fechine et al., Surface characterization of photodegraded poly(ethylene terephthalate). The effect of ultraviolet absorbers, *Polymer*, Volume 45, Issue 7, 2004, Pages 2303-2308, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.02.003>.
- [22] W. Romão et al., Poly (ethylene terephthalate) thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation mechanisms, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 94, Issue 10, 2009, Pages 1849-1859, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.017>.
- [23] G. Oreski et al., Degradation of PET – Quantitative estimation of changes in molar mass using mechanical and thermal characterization methods, *Polymer Testing*, Volume 125, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108130>.
- [24] A. Ballara et al., Physical Aspects of the Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate, *Polymer Degradation and Stability* 26 (1989) 361-374
- [25] I. Chodák et al., Polyether Single and Double Crystalline Blends and the Effect of Lithium Salt on Their Crystallinity and Ionic Conductivity, *Polymers (Basel)*, 2021, doi: 10.3390/polym13132097
- [26] S. Saikrishnan et al., Thermo-mechanical degradation of polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE) blends exposed to simulated recycling, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 182, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109390>.
- [27] S. Mbarek et al., Effect of the viscosity ratio on the morphology and properties of PET/HDPE blends with and without compatibilization, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, <https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1002/app>.
- [28] S. C. Chen et al., An Investigation and Comparison of the Blending of LDPE and PP with Different Intrinsic Viscosities of PET, *Polymers* 2018, 10(2), 147; <https://doi.org/10.3390/polym10020147>
- [29] L. B. Fitaroni et al., Reprocessing and solid state polymerization on contaminated post-consumer PET: thermal and crystallization behavior. *J Polym Environ* 28:91–99., 2010, <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01579-9>
- [30] I. B. Veroneze, et al., Thermal Stability and Crystallization Behavior of Contaminated Recycled Polypropylene for Food Contact. *J Polym Environ* 30, 3474–3482 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02447-9>
- [31] I. H. Craig et al., Crystallization and chemi-crystallization of recycled photo-degraded polypropylene, *Polymer*, Volume 46, Issue 2, 2005, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.019>.

- [32] F. Khabbaz, Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 63, Issue 1, 1999, Pages 127-138, [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00082-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00082-2).
- [33] F. Khabbaz et al., Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 63, Issue 1, 1999, Pages 127-138, [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00082-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00082-2).
- [34] M. Philip et al., Effects of Natural and Artificial Weathering on the Physical Properties of Recycled Poly(ethylene terephthalate), *Journal of Polymers and the Environment* 26(1), DOI:10.1007/s10924-018-1191-x
- [35] L.A. Pinheiro et al., The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation, *Polymer Degradation and Stability* 86 (2004) 445e453
- [36] K. M. E. Stewart et al., Mixing rules for high density polyethylene-polypropylene blends, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2023, DOI: 10.1002/cjce.25011
- [37] A.A. Cuadri et al., The effect of thermal and thermo-oxidative degradation conditions on rheological, chemical and thermal properties of HDPE, *Polymer Degradation and Stability* 141 (2017) 11-18, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.05.005>
- [38] A. Fairbrother et al., Temperature and light intensity effects on photodegradation of high-density polyethylene, *Polymer Degradation and Stability* 165 (2019) 153-60, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.002>
- [39] H. Hsueh, Micro and macroscopic mechanical behaviors of high-density polyethylene under UV irradiation and temperature, *Polymer Degradation and Stability* 174 (2020) 109098, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109098>
- [40] F. Carrasco, Artificial aging of high-density polyethylene by ultraviolet irradiation, *European Polymer Journal* 37 (2001) 1457-1464
- [41] M. Gardette et Al., Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 98, Issue 11, 2013, Pages 2383-2390, ISSN 0141-3910, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.017>.
- [42] R. Yang et al., Thermal oxidation products and kinetics of polyethylene composites, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.12.013
- [43] A. Marotta, Tuning the morphology of HDPE/PP/PET ternary blends by nanoparticles: a simple way to improve the performance of mixed recycled plastics, *Polymers*, 2022, 14, 5390
- [44] T. Q. Nguyen et al., Mechanical properties and testing of polymers, Chapter 32: Molecular weight distribution and mechanical properties, *Polymer science and technology*, 1999, Vol. 3, Springer

8. Ringraziamenti

Vorrei dedicare questo spazio alle persone che hanno permesso -direttamente o indirettamente- di portare a termine il mio percorso di studi e, conseguentemente, anche questo lavoro di tesi.

Ringrazio anzitutto la Professoressa Arrigo, la mia pazientissima relatrice, per avermi seguita ed aiutata durante tutti questi mesi, ma soprattutto per avermi trasmesso parte del suo entusiasmo e passione per questa materia. Ringrazio inoltre il Professor Frache per la grande disponibilità dimostrata fin dal primo giorno di lezione.

Un sentito grazie anche a Chiara, la mia tutor, per avermi insegnato ad usare gli strumenti e per avermi sempre aiutata nel momento del bisogno.

Ai miei amici di sempre, ai miei “compagni di classe” e a tutte le amicizie fatte durante il mio percorso accademico va il mio ringraziamento più grande. Grazie per aver reso questi anni assieme, gli anni più belli della mia vita fino ad ora. Grazie per essermi stati vicini, aver creduto in me ed avermi spronata a tenere duro anche nei momenti più difficili, ma soprattutto per i tutti i bei momenti passati assieme in questi anni.

Ringrazio inoltre tutti i membri della sede del Politecnico di Torino ad Alessandria per la disponibilità e la grande gentilezza. Un ringraziamento speciale va ai colleghi tesisti, che hanno sempre saputo strapparmi un sorriso e hanno reso entusiasmante le giornate passate insieme nei laboratori.

Un sentito grazie va infine alla mia famiglia, per avermi permesso di conseguire il corso di studi. Ringrazio i miei genitori per il supporto morale ed economico, e mia sorella Carlotta e la nonna Renata per essermi sempre state vicine ed aver creduto in me fin dal primo giorno.

