

POLITECNICO DI TORINO

COLLEGIO DI INGEGNERIA MECCANICA, AEROSPAZIALE,
DELL'AUTOVEICOLO E DELLA PRODUZIONE



Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

SVILUPPO DI FORMULAZIONI POLIMERICHE PER IL
SETTORE AUTO BASATE SU PLASTICHE RICICLATE
DALLA FILIERA URBANA DEI RIFIUTI

Relatori

Firma dei relatori

Prof. Paolo Minetola

Ing. Marco Monti

Candidato

Firma del candidato

Marco Spalla

Settembre 2018

INDICE

1. INTRODUZIONE.....	1
1.1 IL PROGETTO PLASTICIRCLE	1
1.2 IL PROGETTO DI TESI	3
2. STATO DELL'ARTE.....	5
2.1 RICICLO DELLA PLASTICA	5
2.2 IL RECUPERO IN ITALIA	6
2.3 ANALISI QUANTITATIVA IPPR	8
2.4 MATERIALI PLASTICI NELL'AUTO	9
2.5 I POLIMERI DEL PROGETTO	10
2.5.1 PET.....	10
2.5.2 POLIPROPILENE.....	16
3. MATERIALI E METODI.....	19
3.1 POLIMERI UTILIZZATI.....	19
3.1.1 R-PP	19
3.1.2 POLIMERI UTILIZZATI: R-PET.....	19
3.2 MATERIALI DI RIFERIMENTO	20
3.3 CARICHE E ADDITIVI.....	21
3.4 PROCESSO DI FORMULAZIONE: IL COMPOUNDING	23
3.5 REALIZZAZIONE DEI PROVINI CON STAMPAGGIO A INIEZIONE	27
3.6 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE UTILIZZATE.....	29
4. FORMULAZIONI BASE PP: RISULTATI OTTENUTI.....	38
4.1 DSC	38
4.2 TGA.....	40
4.3 TRAZIONE	43
4.4 PROVA D'IMPATTO.....	46
4.5 ANALISI MORFOLOGICA	47
5. FORMULAZIONI BASE PET: RISULTATI OTTENUTI.....	49
5.1 EFFETTO DEI NUCLEANTI.....	49
5.1.1 DSC	49
5.1.2 TGA	53
5.1.3 TRAZIONE	54
5.1.4 IMPATTO.....	55
5.1.5 ANALISI MORFOLOGICA	55
5.1.6 CONCLUSIONI SUI NUCLEANTI.....	56
5.2 EFFETTO DEGLI AGENTI RINFORZANTI	57
5.2.1 DSC	57
5.2.2 TGA	57
5.2.3 HDT.....	58
5.2.4 TRAZIONE	58

5.2.5	<i>IMPATTO</i>	59
5.2.6	<i>ANALISI MORFOLOGICA</i>	60
6.	VALUTAZIONE CRITICA DEI RISULTATI	61
6.1	PROPRIETÀ MATERIALI DI RIFERIMENTO	61
6.2	CONFRONTO DELLE PROPRIETÀ	62
6.3	ANALISI DEI COSTI	64
7.	CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI	69
8.	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	71

1. INTRODUZIONE

La plastica ha rivoluzionato la nostra vita diventando la soluzione di molti problemi grazie alla sua incredibile versatilità, facilità di lavorazione e basso costo. Tuttavia, il principale problema che l'enorme uso di questo prodotto ha generato riguarda l'impatto ambientale della plastica e il suo smaltimento a fine vita. Infatti, plastica riciclo ed inquinamento ambientale sono ad oggi argomenti di attualità, al centro di vive discussioni e nel mirino di ambientalisti ed ecologisti. Per questo insieme di fattori, la plastica e il suo riciclaggio sono l'esigenza sociale del nostro secolo.

Una via percorribile per ridurre l'impatto ambientale dell'uso massiccio di materiali plastici è sicuramente lo sviluppo di tecniche avanzate di riciclo. La sfida più grande e urgente è quindi la gestione del fine vita delle plastiche tradizionali. Negli ultimi anni sono state proposte, discusse e messe in pratica diverse soluzioni che, iniziando a raggiungere dei primi risultati soddisfacenti, hanno permesso di recuperare un'elevata quantità di plastica. Come dichiarato da COREPLA (Consorzio nazionale per la raccolta, il riciclo e il recupero degli imballaggi in plastica), nel 2017 è stato recuperato l'83,5% degli imballaggi in plastica presenti sul mercato per un totale di 1895 migliaia di tonnellate. Numeri importanti ma che rimangono distanti dal modello di economia circolare da anni ricercato. L'obiettivo europeo è infatti sempre più quello di incrementare i target di recupero plastico in modo da valorizzare le materie prime seconde. In un modello di economia circolare le risorse vengono utilizzate per il periodo di tempo più lungo possibile, a differenza del modello lineare che segue il percorso di produzione, utilizzo e smaltimento.

Da questa premessa nasce il progetto europeo PlastiCircle con l'intenzione di studiare e proporre soluzioni accessibili di riciclo che possano migliorare l'ecosostenibilità della plastica.

1.1 IL PROGETTO PLASTICIRCLE

PlastiCircle^[1] è un progetto finanziato a livello europeo nell'ambito del programma quadro Horizon 2020 che ha come obiettivo principale l'implementazione di un modello di economia circolare della plastica. Sono 20 i paesi europei che hanno aderito al progetto nel 2016 la cui durata prevista è di 4 anni. L'approccio è basato sull'innovazione di 4 step principali del trattamento degli imballaggi plastici urbani: **raccolta, trasporto, separazione e riutilizzo**.

Per poter migliorare e proporre soluzioni occorre prima di tutto conoscere ed approfondire quali sono i problemi e le difficoltà riscontrate nel modello attuale. Uno degli aspetti più importanti da dover considerare è che la maggioranza della plastica da recuperare deriva da rifiuti domestici post-consumo e, di conseguenza, la qualità e quantità di materiale recuperato sono fortemente dipendenti dal comportamento e dalla consapevolezza del singolo cittadino. Senza quindi un popolo istruito e consapevole su quanto sia grave la situazione ambientale e quanto sia importante il loro agire, sarà impossibile raggiungere un'efficienza ottimale. Concetto importante è che non deve essere messa sotto accusa la plastica come materiale ma il comportamento del singolo. Obiettivo importante del progetto è, infatti, l'implementazione di soluzioni che aiutino i cittadini a facilitare la divisione dei propri rifiuti domestici.

Attraverso l'innovazione dei 4 step principali del trattamento dei rifiuti plastici urbani (stoccaggio, trasporto, divisione e riutilizzo) l'obiettivo principale è quello di recuperare la

porzione ad oggi non recuperata di plastica. Questa parte ammonta quasi a 11 Mt con un potenziale mercatale tra i 20 e i 55 miliardi di euro considerando un prezzo medio di mercato tra 2-5€/kg. Se si riuscisse ad utilizzare questa parte nell'industria manifatturiera si avrebbe un impatto notevole sull'intera economia europea.

Raccolta e stoccaggio. Con il fine primario di incrementare la quantità di plastica raccolta, si propone un sistema in grado di identificare la qualità e la quantità di rifiuti raccolta da ogni cittadino/famiglia. Come modello si propone l'implementazione di una politica di compensazione per incoraggiare una divisione ottimale da parte del cittadino ("the better you separate, the less you pay"). Ulteriore innovazione riguarderà gli smart-container equipaggiati con diverse tecnologie tra cui: sistema di identificazione dell'utente, etichette d'identificazione per i sacchetti di deposito, sistema di invio dati e misure antifrode. Dati attuali: raccolta dei rifiuti in Europa circa 81,7% con, però, grandi differenze tra diverse nazioni (Olanda 96,7%, Spagna 75,3%, Romania 59,1%) (Obiettivo PlastiCircle: > 87%).

Trasporto. Si tratta di implementare, migliorare e validare un innovativo processo di trasporto al fine di ridurre il prezzo finale della plastica riciclata (per esempio, riducendo i costi del carburante e del trasporto per kg di materia). Il modello proposto si basa su sensori in grado di riconoscere il livello di riempimento dei containers in real time. Questo sistema andrà ad ottimizzare immediatamente il percorso di raccolta evitando di andare a svuotare un container semi-vuoto. Il sistema verrà poi implementato con un sistema di compattazione sul camion in modo da massimizzare la quantità di plastica trasportata per corsa. Dati attuali: compattazione 28 kg/m³, livello di riempimento 65%, consumo carburante 19 l/ton (Obiettivo PlastiCircle: compattazione 35 kg/m³, livello riempimento 80%, consumo carburante 15 l/ton).

Separazione. È necessario validare un innovativo processo di separazione per gli imballaggi plastici che verranno successivamente recuperati. La qualità delle frazioni di materiali ottenute è il problema chiave. I miglioramenti pensati si basano su sistemi ottici di riconoscimento ad alta efficienza in grado di identificare i diversi polimeri. Le innovazioni sulla divisione saranno focalizzate sulla qualità e purezza delle sei principali frazioni di materie plastiche quali PET, HDPE, LDPE, PP rigido, PP film e mix plastici. Inoltre, si cercherà di eliminare interamente la presenza di PVC e della bioplastica che hanno un'influenza negativa sulla riciclabilità delle plastiche convenzionali. I principali problemi di identificazione ad oggi derivano dal continuo incremento del numero di polimeri usati nel settore del packaging. Dati attuali: materia persa nella divisione 25%, precisione nella divisione 80-95%. Frazioni più comuni di materiali plastici: PET, HDPE, LDPE. La frazione di PE film contiene un'alta percentuale di PP film (17%) che ne complica il recupero. La frazione di plastica non recuperata contiene una grande quantità di PET (21%), PE (17%) e PP-PE film (23%). Obiettivo PlastiCircle: Materia persa nella divisione < 20%, precisione nella divisione > 95%. Frazioni separate: PET, HDPE, LDPE, PP rigido, PP film e mix plastici. Frazione non recuperata conterrà PET < 7%, PE rigido < 6% e PP-PE film < 8%. La presenza di PVC e bioplastiche nella quantità recuperata < 0.3%.

Riutilizzo. Occorre validare e proporre dei prodotti basati sulla plastica recuperata. I prodotti proposti sono foam boards per turbine eoliche, strutture dei tetti, pannelli sandwich (PET), componenti automotive come copri motore (PET), paraurti e cruscotti (PP rigido/PP film), coperture dei tetti (PE/PE film), sacchi immondizia (PE film), forniture urbane come panchine, recinzioni e staccionate (mix plastici). I processi saranno principalmente termoformatura,

stampaggio a iniezione e inietto-compressione. Dati attuali: PET (79% riciclato), HDPE (43% riciclato), LDPE (43% riciclato), PP rigido (32% riciclato), PP film (16% riciclato), mix plastici (38% riciclato). Obiettivo PlastiCircle: PET 85%, PE rigido 50%, PE film 50%, PP rigido 40%, PP film 40%, mix plastici 45%.

Le implementazioni, gli studi di fattibilità e le validazioni dei modelli sopra elencati sono stati assegnati a diverse aziende europee leader nei rispettivi settori. Successivamente, superata la fase di validazione, saranno 3 città in 3 diversi paesi ad integrare per prime le soluzioni del modello PlastiCircle: Valencia in Spagna, Utrecht in Olanda ed Alba Iulia in Romania. In seguito, il modello verrà espanso a tutti i paesi dell'Unione Europea. L'azienda Proplast ricopre un ruolo chiave nel quarto step, quello per la valorizzazione delle plastiche da riciclo. Nel dettaglio supporterà le aziende trasformatrici nella risoluzione delle principali problematiche di tipo processuale dovute all'utilizzo di un materiale rigenerato. Successivamente, sarà suo anche il compito di diffondere ed espandere il modello terminata la fase di prova nei 3 paesi pilota.

1.2 IL PROGETTO DI TESI

L'attività di tesi è stata svolta presso il consorzio Proplast, Polo tecnologico specializzato nei servizi di R&D nell'area della trasformazione dei materiali plastici, dell'ingegneria dei materiali e dell'ingegneria di prodotto. Il progetto di tesi si è concentrato nell'approfondimento del quarto step del progetto PlastiCircle per la valorizzazione delle plastiche da riciclo. È stato svolto in collaborazione al Group Materials Labs, divisione del Centro Ricerche FIAT (CRF) con l'obiettivo di sviluppare delle formulazioni polimeriche per il settore auto basate su plastiche riciclate derivante dalla filiera urbana dei rifiuti. Le materie prime seconde da post-consumo urbano potrebbero essere infatti una importante novità nel mondo delle automobili. Inoltre, il loro utilizzo potrebbe aiutare ad incrementare la quantità di plastica riutilizzata, essendo stimato dall'ing. Szeteiová^[2] che una singola autovettura sia composta da più di 150 kg di plastica vergine.

CRF e Proplast hanno accuratamente selezionato e proposto come studio alcuni componenti attualmente prodotti con materiale vergine. Nel dettaglio sono stati selezionati dei componenti sotto-cofano prodotti attualmente con dei tecnopolimeri rinforzati con fibra vetro e altri componenti non strutturali basati su poliolefine.

Obiettivo generale della tesi è stato quindi quello di validare le plastiche derivanti dalla raccolta differenziata urbana, e legate quindi agli imballaggi, per produrre questi componenti. A seguito di approfondite ricerche e visite in alcuni centri specializzati nella selezione, raccolta e recupero dei rifiuti, la scelta delle plastiche da studiare è ricaduta sul PET floreale da bottiglie e sul PP (che deriva generalmente da contenitori e flaconi). Una volta acquistati i materiali si sono effettuate delle formulazioni tramite estrusione utilizzando additivi e rinforzanti così da migliorarne le prestazioni e renderli competitivi con i componenti auto presi in esame. Le principali analisi effettuate sono state di tipo termico e meccanico, attraverso i test: DSC, TGA, MFI, IV, HDT, prova di trazione e impatto IZOD.

Attraverso un confronto tra le proprietà dei materiali vergini di riferimento e delle formulazioni effettuate con le materie prime seconde, è stato possibile valutare quali fossero gli additivi e i rinforzanti più performanti, ovvero, in grado di permettere la sostituzione delle materie prime vergini. Lo studio si è concluso con una breve analisi dei costi tra le due classi di materiali,

vergini e riciclati, che ha permesso di portare a termine una completa analisi critica delle potenzialità di questi nuovi materiali in settori sfidanti come quello dei trasporti.

2. STATO DELL'ARTE

Le caratteristiche tecniche delle materie prime seconde devono essere simili e compatibili con le materie prime vergini utilizzate nei componenti presi in studio. L'approccio seguito è stato sostituire PP vergine con PP riciclato (r-PP) e i tecnopolimeri (PA e PBT) con il PET riciclato derivante dalle bottiglie (r-PET floreale). Per questa ragione, in questo capitolo, si riporta uno studio dello stato dell'arte così da approfondire quali sono i materiali plastici usati nell'auto, come funziona il recupero della plastica ed un focus sui polimeri che sono stati studiati nella tesi.

2.1 RICICLO DELLA PLASTICA

Precedentemente si è detto quanto la plastica, il riciclo e l'inquinamento ambientale siano ad oggi argomenti di attualità.

Le intenzioni dell'Europa sono quelle di valorizzare sempre di più le materie prime seconde. Basti pensare che, nel febbraio del 2018, la Commissione Ambiente del Parlamento europeo ha votato gli accordi provvisori che modificano l'attuale ordinamento in tema di rifiuti^[3]. Accordi che sono stati poi approvati nel maggio 2018. I nuovi target prevedono il 55% di riciclo per i rifiuti urbani entro il 2025, per raggiungere il 65% non oltre il 2030 con un limite massimo del 10% al conferimento in discarica ed un divieto assoluto di interrare rifiuti suscettibili di riciclo.

A confermare l'intenzione europea è la Commissione che nel maggio 2018 ha diffuso la proposta di ridurre drasticamente le plastiche monouso^[4]. Sono 10 le categorie di prodotti che sono state messe sotto il mirino da Bruxelles. Bastoncini cotonati, posate, piatti, cannucce, mescolatori per bevande e aste per palloncini dovranno essere prodotti solo con materiali sostenibili. Secondo i dati diffusi, queste 10 categorie sono i prodotti più inquinanti nei mari e nelle spiagge europee e compongono il 70% dei rifiuti marini. La linea di giudizio seguita dalla Commissione Europea nello scegliere le categorie è stata quella di mettere al bando quei prodotti per i quali sono disponibili valide, immediate ed affidabili alternative (ad esempio posate mono-uso / posate in metallo). Questi dati mostrano chiaramente quanto forte sia la volontà dell'Europa di risolvere il problema dell'inquinamento ambientale.

Sebbene queste scelte siano, sotto l'aspetto morale ed ecologico, assolutamente indiscutibili, le aziende europee trasformatrici si ritrovano ad operare in un mercato dalla direzione costantemente incerta. Le proteste da parte di alcuni professionisti del settore trovano giustificazione dal fatto di trovarsi a gestire e far fronte a direttive europee a volte troppo restrittive.

Approfondendo la situazione europea attuale, in riferimento ai dati mostrati dalla commissione europea nel 2014, (EU Resource Efficiency Roadmap^[5]), si nota che il mercato europeo della plastica non è ancora allineato con una economia circolare. Più di 25,8 milioni di tonnellate di rifiuti plastici vengono prodotti annualmente nell'EU28 (circa 50kg per cittadino) dei quali solo il 29,7% viene riciclato (il 39,5% viene incenerito e il 30,8% conferito in discarica)^[6]. Questi numeri oltre ad essere in forte contrasto con le legislazioni ad oggi vigenti sui rifiuti (Waste Framework Directive 2008/98/EC³, Packaging Waste Directive 2004/12/EC⁴, Landfill Directive 1999/31/EC⁵) rappresentano anche un forte impatto ambientale (23,8 Mt di CO₂) e risultano essere un enorme spreco di risorse, essendo le perdite nell'ordine di 10,56 miliardi di

euro. Un'ulteriore considerazione deriva da uno studio dell'associazione europea PRE^[7] (Plastics Recyclers Europe) che ha esaminato le potenzialità e il numero degli impianti attivi per il riciclo del PET confrontandoli con la quantità effettivamente recuperata. Lo studio ha rilevato una capacità inutilizzata pari a 200 mila tonnellate annue. Questa capacità, se sfruttata, riuscirebbe a coprire il gap attualmente esistente tra obiettivi e realtà nel mondo del recupero della plastica.

Tuttavia, negli ultimi mesi, sta cambiando la situazione non solo Europea. Infatti, anche la Cina, che è sempre stata l'oasi per eccellenza di rifiuti, il 1° marzo 2018 ha fatto entrare in vigore i nuovi standard qualitativi sui rifiuti solidi importati^[8]. E dal 1° gennaio scorso è stata bloccato l'ingresso nel paese asiatico di 24 tipologie di rifiuti. Questi cosiddetti rifiuti solidi comprendono sia i rifiuti urbani che gli scarti plastici (sfridi) delle aziende per i quali la soglia di impurità è stata fissata allo 0,5%. Si stima che queste restrizioni possano causare non pochi problemi alle aziende europee in quanto gli scarti difficili da riciclare o che non sono stati riciclati finora per la mancanza di un mercato finale, dovranno essere gestiti e smaltiti in territorio Europeo. Problema di non secondaria importanza in quanto uno studio dell'Onu ha valutato in 7,3 milioni di tonnellate i rifiuti plastici importati dalla Cina solo nel 2016.

È evidente quindi che il mondo della plastica sta subendo un'evoluzione senza precedenti. Un cambiamento che i governi hanno imposto alle aziende dai paesi con il fine primario di combattere, ridurre e infine risolvere l'inquinamento ambientale. Il progetto PlastiCircle nasce da un problema e si pone come obiettivo quello di proporre soluzioni complete, accettabili e sostenibili per arrivare ad applicare il modello di economia circolare della plastica.

2.2 II RECUPERO IN ITALIA

Per commentare i volumi di plastica riciclata in Italia è importante prima conoscere il processo di recupero e divisione. Nell'illustrare brevemente il sistema di raccolta italiano è necessario considerare il Consorzio Nazionale Imballaggi CONAI, Consorzio privato che opera senza fini di lucro al quale aderiscono oltre 900.000 imprese produttrici ed utilizzatrici di imballaggi. CONAI si basa su un sistema integrato di prevenzione, recupero e riciclo dei sei materiali principali da imballaggio: acciaio, alluminio, carta, legno, plastica e vetro. CONAI collabora con i Comuni in base a specifiche convenzioni regolate dall'Accordo quadro nazionale ANCI-CONAI e rappresenta per i cittadini la garanzia che i materiali provenienti dalla raccolta differenziata trovino pieno utilizzo attraverso corretti processi di recupero e riciclo. Le aziende aderenti al Consorzio versano un Contributo obbligatorio che rappresenta la forma di finanziamento che permette a CONAI di intervenire a sostegno delle attività di raccolta differenziata e di riciclo dei rifiuti di imballaggi. Infine, CONAI indirizza l'attività e garantisce i risultati di recupero di 6 consorzi:

- RICREA per l'acciaio
- CIAL per l'alluminio
- COMIECO per carta/cartone
- RILEGNO per il legno
- COREVE per il vetro
- COREPLA per la plastica

A inizio 2017, COREPLA (Consorzio nazionale per la raccolta, il riciclo ed il recupero degli imballaggi in plastica) contava più di 2500 imprese consorziate^[9]. I principali obiettivi a cui adempie sono:

- supporto ai Comuni nello sviluppo dei servizi di raccolta differenziata dei rifiuti d'imballaggi in plastica.
- avvio al riciclo del materiale raccolto facendosi carico di tutte le lavorazioni preliminari indispensabili per renderlo tecnicamente possibile ed economicamente sostenibile.
- sensibilizzazione di cittadini, imprese ed istituzioni per una migliore gestione degli imballaggi in plastica.

Concetto importante è quindi che la raccolta differenziata in Italia venga gestita in autonomia dai singoli comuni. La raccolta differenziata è solo il primo passo del vero e proprio processo di riciclo dei materiali. Lo step successivo è il conferimento diretto dei rifiuti presso centri di selezione sparsi sul territorio nazionale dove il materiale che arriva direttamente dai comuni viene scaricato. Arrivati a questo punto gli imballaggi vengono fatti passare su un nastro trasportatore ed attraverso un sistema lacerazione sacchi.

Di seguito si riportano in successione i passaggi di recupero operati dai centri di selezione su commessa diretta di COREPLA.

Vagliatura

Il materiale viene introdotto in un grande cilindro rotante dalle pareti forate che permette, per caduta, l'eliminazione dello scarto fine inferiore ai 50 mm. Il materiale in uscita dal vaglio passa poi attraverso un sistema di aspirazione che separa film e sacchetti fatti in PE e plastiche miste dai contenitori per liquidi e gli altri imballaggi più pesanti.

Selezione per polimero

In origine il metodo utilizzato era quello di far transitare su dei nastri trasportatori i rifiuti e, visivamente, gli addetti andavano ad effettuare la divisione selezionando manualmente i materiali diversi. Oggi il sistema è stato migliorato ed automatizzato grazie a macchinari chiamati "detettori ottici". Questi utilizzano un sistema di emissione di onde elettromagnetiche che, interagendo con il materiale, riesce a determinare la natura del polimero. Grazie poi ad uno spettrometro, è possibile riconoscere quale polimero stia transitando e, tramite ugelli soffiatori, lo si indirizza verso una linea trasportatrice differente. In questo modo è stato possibile incrementare notevolmente l'efficienza e diminuire il numero di errori. Nel caso del PET vi è anche la divisione per colori. Il primo colore ad essere individuato è l'azzurro ed in seguito vengono divise le bottiglie colorate da quelle trasparenti. Alla fine di ogni nastro trasportatore, in aggiunta al controllo automatico, è presente un controllo manuale da parte di operatori specializzati. Questa fase permette di ottenere una divisione omogenea per materiale. Gli imballaggi quindi escono dall'impianto sotto forma di balle di PET trasparente, azzurrato e colorato; HDPE; LDPE; Poliolefine miste; PP.

Finita la selezione, COREPLA vende questi lotti agli impianti di riciclo privati tramite aste telematiche.

Bisogna ora esporre approfonditamente le principali fasi del processo di riciclo delle bottiglie e vaschette alimentari in PET. Le fasi vengono riportate in successione.

Prelavaggio: le bottiglie vengono inserite in un mulino che, grazie ad un sistema rotatorio in acqua calda a 90° e vapore, permette l'eliminazione delle impurità superficiali, come ad

esempio le etichette. Sul materiale in uscita vengono poi operati ulteriori controlli qualitativi attraverso detettori ottici che individuano e scartano eventuali contenitori in PVC residui. Vengono utilizzati anche metal detector per scartare possibili tracce di metalli derivanti da lattine di bibite. Infine il materiale subisce un ultimo controllo manuale da parte di operatori specializzati.

Macinatura: le bottiglie arrivano a questo punto in un primo macinatore dotato di lame che, ruotando velocemente in acqua calda, riducono le bottiglie in frammenti da 20 mm. Le scaglie ottenute vengono poi sottoposte ad un sistema di lavaggio composto da tre stadi:

- *Flottazione:* il materiale viene messo all'interno di una vasca piena d'acqua dove avviene, per differenti densità, la separazione tra l'HDPE ed il PET che affonda. L'HDPE residuo deriva principalmente dai tappi delle bottiglie.
- *Friction washer:* le scaglie vengono immerse in una soluzione di acqua e detergente e sfregando le une contro le altre si puliscono ulteriormente.
- *Risciacquo:* le scaglie vengono rilavate per eliminare le ultime impurità.

Centrifuga: un sistema rotante ad alta velocità permette la rimozione dell'acqua.

Asciugatura: si utilizza un sistema ventilante che si spinge le scaglie verso un essiccatore da cui escono completamente asciutte.

Seconda macinatura: le scaglie arrivano al secondo macinatore che le riduce in flakes da 8 mm.

Depolverizzazione: rappresenta l'ultimo stadio del processo di recupero del materiale. Con un sistema di aspirazione dall'alto si consente l'eliminazione di eventuali residui di polvere o micro impurità.

Successivamente, il materiale viene stoccato in silos omogeneizzatori dove i flakes vengono costantemente movimentati. Da qui il processo si concluderà in un laboratorio chimico dove ogni giorno vengono effettuati rigidi controlli di qualità sul materiale in uscita dall'impianto di recupero.

Le fasi di recupero dell'HDPE e dei mix poliolefinici sono tra loro quasi identiche ma avvengono su linee di impianti differenziati per evitare contaminazioni.

La prima fase di lavorazione è la triturazione; il materiale in uscita arriva subito all'impianto di lavaggio dal quale si passa poi alla vasca di flottazione dove si eliminano eventuali residui. Dopo l'asciugatura con un sistema di centrifugazione il mix di poliolefine viene stoccato in attesa del processo di densificazione. Qui il materiale, grazie al movimento rotatorio di una pala, si rapprende. L'HDPE, invece, passa direttamente dall'asciugatura all'estrusione dove si producono i granuli. In seguito, entrambi i granuli subiscono un controllo qualità in laboratorio.

2.3 ANALISI QUANTITATIVA IPPR

L'Istituto per la Promozione delle Plastiche da Riciclo (IPPR)^[10], nella prima metà del 2018 ha pubblicato l'aggiornamento al 2017 dei volumi di materie plastiche prime seconde assorbite dall'industria di trasformazione nazionale. Nel 2017 sono stati utilizzati circa 1,09 milioni di tonnellate di polimeri rigenerati. Rispetto al 2015 questo dato rappresenta una variazione del

+6,5% ed una variazione annua del 3,1%. Dato importante è anche la ripartizione per tipologia di materia prima che vede al primo posto i polietileni (31%) seguito da Polipropilene (30%), PET (18%), PVC (8%) e dalle resine stireniche Polistirene PS e Polistirene espanso EPS (5%).

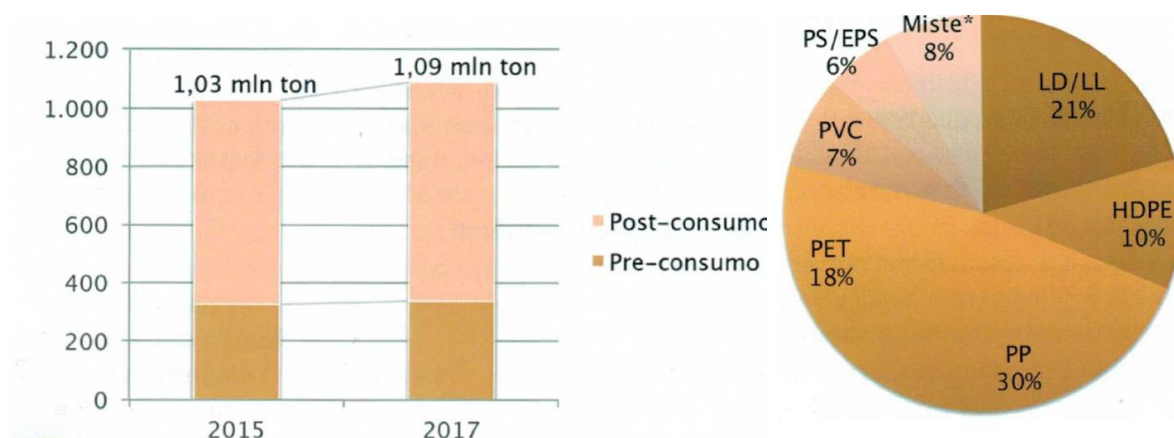


Figura 1 - Analisi quantitativa IPPR 2017. Variazioni volumi in milioni di tonnellate (a sinistra); Ripartizione per tipologia di materia prima (a destra)

I dati mostrano una evoluzione importante rispetto al 2015 soprattutto per il PET (+14%) e per le stireniche (+40%). Le altre resine invece hanno registrato incrementi più contenuti, tra il +2 e il +4%.

Tutti questi dati vanno però rapportati anche al trend di crescita del mercato nazionale. Il tasso di crescita dei volumi dei polimeri vergini nel biennio 2017/2015 è stato del +2,7%. Questo significa che il mercato è attivo ed in continua crescita e che i volumi delle materie prime seconde sono stati maggiori (+6,5% contro +2,7%).

2.4 MATERIALI PLASTICI NELL'AUTO

La plastica, nel settore auto, ha costituito una vera e propria rivoluzione iniziata nella seconda metà del 1900. I primi materiali utilizzati furono l'ABS, le Poliammidi e i Policarbonati. Storicamente vennero utilizzati per le loro ottime caratteristiche meccaniche abbinate al loro ottimo aspetto estetico con la possibilità di personalizzarne il colore molto facilmente. La quantità di plastica utilizzata sui veicoli crebbe sempre più e ad oggi le plastiche vengono utilizzate per rendere più efficienti le auto, dato che permettono di ridurre il peso, aumentandone però la durabilità e la resistenza alla corrosione esterna. Grazie alla plastica si ha una elevata flessibilità nel design elevata e si riescono a ridurre anche i costi di produzione. Nel periodo 1970 – 2010 la quantità di plastica nelle auto è passata da 50 a oltre 160 kg^[2].

Sono ad oggi migliaia i componenti plastici che vengono montati su ogni autoveicolo, ognuno di forma e dimensioni e diverse. Nonostante più del 50% dei componenti siano fatti in plastica, i metalli compongono più del 70% del peso di un'autovettura. L'acciaio rimane il metallo più utilizzato grazie all'ottimo rapporto costi/prestazioni.

La domanda di plastica in Europa nel 2015 è stata di 49 milioni di tonnellate, di cui l'8.9% è derivata dal settore delle automobili^[11]. Settore secondo solo al packaging (39%) e all'edilizia (18%). Anche questo settore, negli ultimi anni, ha dovuto affrontare imposizioni da parte dell'Europa intenzionate a ridurre l'impatto ambientale di alcuni materiali. Le autovetture a fine vita devono seguire infatti un flusso ben guidato. Ogni veicolo deve essere distrutto e smaltito in modo da recuperare in modo sistematico tutti i componenti che possono essere riciclati.

Questo quadro europeo ci permette di capire meglio le volontà delle aziende leader del settore: investire sull'utilizzo delle materie prime seconde per produrre i propri componenti plastici. Volvo Cars, ad esempio, ha annunciato nel giugno 2018 che entro il 2025 tutte le nuove autovetture conterranno almeno il 25% di plastica riciclata.

FCA ha aderito al progetto PlastiCircle con la volontà di superare i limiti scientifico-tecnologici ancora presenti e cominciare a produrre alcuni suoi componenti utilizzando materie prime seconde derivanti dal recupero urbano degli imballaggi in plastica.

2.5 I POLIMERI DEL PROGETTO

Dalla filiera urbana dei rifiuti è quindi adesso noto che non vengono recuperati tutti i tipi di materie plastiche ma solo gli imballaggi. Per questo motivo, nel nostro studio abbiamo utilizzato Polipropilene riciclato e PET riciclato. Di seguito si approfondiscono le principali caratteristiche chimiche, meccaniche e processuali, soffermandosi anche sulle principali problematiche.

2.5.1 PET

Il Polietilen-tereftalato conosciuto anche con il nome di PET o PETE è un polimero termoplastico che appartiene alla famiglia dei poliesteri. È formato dall'acido tereftalico e dal glicol etilene attraverso la reazione di poli-condensazione dei monomeri.

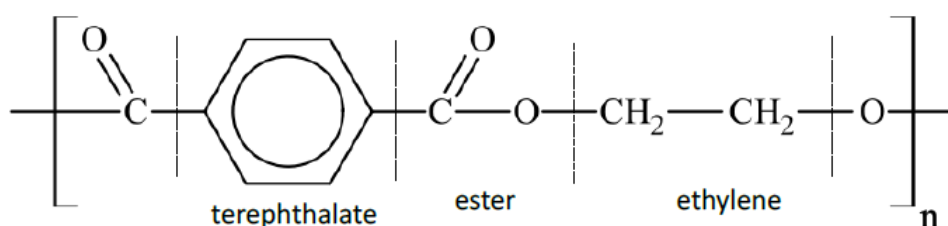


Figura 2 - Formula chimica PET

Viene utilizzato principalmente per produrre contenitori per liquidi, nel settore beverage, food e per la produzione di fibre sintetiche. Presenta un grado di cristallizzazione elevato ed una bassa trasparenza. Ha una elevata resistenza meccanica, un buon modulo elastico ed un'eccellente resistenza agli agenti atmosferici; è chiaro, leggero, assorbe poco i sapori, è molto resistente chimicamente ed è economico. Il PET è un materiale semicristallino che a seconda delle condizioni di fabbricazione e quelle termiche, può avere differenti gradi di cristallinità. Può apparire opaco, bianco o trasparente a seconda del grado di cristallinità della propria struttura molecolare. Il grosso vantaggio di questa resina che gli ha permesso di affermarsi nel

settore beverage, è la sua ottima impermeabilità alla CO₂ e quindi la sua capacità di contenere liquidi gasati. Essendo il PET meno costoso, più bello esteticamente e più facile da trattare è preferito a materiali come il policarbonato (PC) o il PBT avendo modulo elastico, temperatura di distorsione e brillantezza più elevati.

Per comprendere al meglio le proprietà, le caratteristiche e le problematiche del PET è importante aver chiaro il concetto di cristallinità. Quando le catene del polimero sono allineate in modo ordinato, si dice che il materiale è cristallino; mentre, se sono disposte come una massa disordinata lo si definisce amorfo. Tuttavia, ottenere una struttura al 100% cristallina, senza un elevato apporto di energia dall'esterno, è praticamente impossibile. Allo stato solido, quindi, un materiale presenterà entrambe le strutture e si definirà semicristallino. Importante concetto è il grado di cristallinità di un polimero, definito come la percentuale in peso della sostanza allo stato cristallino rispetto al peso totale (cristallino + amorfo).

Il grado di cristallinità dipende da diversi fattori primi su tutti la temperatura, il tempo e l'atmosfera. Inoltre, esiste una dipendenza anche con la storia meccanica del polimero; ad esempio lavorazioni come laminazioni ed estrusioni tendono ad orientare le catene. È molto importante conoscere la morfologia interna del materiale essendo questa direttamente dipendente dal comportamento meccaniche e termico della resina.

Il PET è un polimero cristallizzabile data la sua struttura chimica e geometrica regolare. Il grado di cristallinità, per questo tipo di materiale, risulta un fattore determinante da conoscere per poterlo lavorare. I polimeri con elevato grado di cristallinità presentano temperature di transizione vetrosa T_g più elevate (70 °C per PET amorfo, 80 °C per PET cristallino). Presentano inoltre un elevato modulo elastico, resistenza meccanica, durezza e maggiore resistenza ai solventi chimici. Tuttavia, presentano una resilienza all'impatto più bassa ed un allungamento a rottura minore. Valori termici tipici di un PET semicristallino sono la T_g di circa 80 °C, una temperatura di cristallizzazione T_c intorno ai 160 °C ed una T_m di fusione di 250 °C.

Per approfondire lo stato cristallino è importante introdurre il concetto di sferoliti. Essi sono gli elementi caratterizzanti la morfologia del sistema e sono di forma sferoidale. Il diametro di questi elementi può variare da qualche micron a qualche centimetro a seconda del tipo di polimero, della sua natura fisico-chimica e delle condizioni esterne. Le sferoliti precisamente non sono i cristalli ma degli aggregati tridimensionali di unità cristalline. All'interno di queste regioni abbiamo zone cristalline e zone amorfe. Le zone cristalline all'interno delle sferoliti sono le lamelle. Le sferoliti sono, quindi, delle regioni semicristalline formate da aggregati tridimensionali di unità cristalline (lamelle). La velocità di accrescimento e formazione delle sferoliti è fondamentale per conoscere le caratteristiche meccaniche del polimero in quanto, la dimensione delle sferoliti è determinante.

La cristallizzazione del PET e le sue dirette implicazioni sono state studiate da diversi ricercatori. Dixon e Jackson studiarono la relazione tra le proprietà meccaniche con il peso molecolare, la cristallinità e gli agenti nucleanti a differenti temperature. Scoprirono che lo yield stress ed il modulo presentano una diminuzione (tutt'altro che inaspettata) all'incremento della temperatura. Dato più significativo è la non dipendenza della tensione di snervamento dal peso molecolare e dagli agenti nucleanti, mentre risulta diminuire all'aumentare della cristallinità. La massima velocità di cristallizzazione è stata invece rilevata sperimentalmente da Avrami e risulta attorno a 180°C. Altra ricerca importante è stata effettuata da Yong Ning sull'effetto della cristallizzazione e della morfologia sulle proprietà termomeccaniche del PET. Questa

ricerca rivelò che quando la cristallinità è bassa (meno del 12%) sono presenti due zone amorfe: una regione è situata tra le sferoliti e l'altra tra le lamelle. Il comportamento durante la dilatazione e le proprietà termomeccaniche sono influenzati da entrambe le regioni. Quando invece, la cristallinità è alta (sopra il 33%) le sferoliti si compattano e si viene a formare solo la zona amorfa tra le lamelle. Per PET con lo stesso grado di cristallizzazione, inoltre, quello che è stato cristallizzato ad una temperatura più elevata presenta delle sferoliti con un raggio più ampio.

I problemi principali in fase di produzione sono quindi dati dalla bassa velocità di cristallizzazione che va ad incrementare notevolmente i tempi ciclo di produzione, risultando per questo spesso poco conveniente come polimero. Un ulteriore problema non trascurabile del PET è la sua elevata igroscopicità che, se non adeguatamente controllata o limitata tramite processi di condizionamento, provoca la riduzione del peso molecolare andando a produrre particolari dalla compromessa resistenza meccanica. Ad oggi esistono diverse formulazioni con additivi in grado di arginare questi problemi e di rendere il PET uno dei materiali ora più lavorati e performanti.

Un ulteriore dato importante per caratterizzare questo tipo di resina è la viscosità intrinseca IV [dl/g]. Questo parametro per il PET viene utilizzato al posto del Melt Flow Index. Essendo un materiale altamente igroscopico, il metodo utilizzato per misurare il MFI porterebbe ad avere misure sfalsate ed una troppo elevata incertezza finale sul valore. Si preferisce allora utilizzare un altro metodo di misura. Secondo la norma UNI EN ISO 1628-5, la viscosità intrinseca IV è calcolata su soluzioni di PET misurando il tempo necessario per far fluire un certo volume di soluzione attraverso un capillare di vetro di un viscosimetro. Tale parametro viene espresso in dl/g. In generale, le bottiglie prodotte in PET presentano un valore IV di circa 0,8 dl/g. Invece, le vaschette alimentari, hanno un grado di circa 0,6 dl/g.

Importante approfondire quali sono i principali additivi utilizzati per arginare le problematiche più critiche del PET.

- **CHAIN EXTENDER**

Vengono utilizzati per invertire la diminuzione del peso molecolare causato dall'idrolisi del poliestere, oppure per modificare la reologia del polimero incrementando la sua forza di fusione. La degradazione colpisce in particolar modo la resina riciclata e può limitarne l'utilizzo. Esiste un'ampia gamma di chain extenders attualmente in commercio per il PET. L'estensione di catena è rappresentata generalmente dalla reazione tra i gruppi terminali del PET (gruppo carbossilico COOH) ed il reagente. Esistono diverse pubblicazioni scientifiche che hanno trattato e sperimentato l'effetto di composti chain extenders come i PMDA, fosfati organici, bis-oxazolines, bi-anidridi, diisocianati, oligomeri epossidici (Joncryl)^[12...25].

- **IMPACT MODIFIERS**

Sono generalmente dei compound elastomerici che incrementano la resistenza all'impatto e l'elongazione mentre generalmente diminuiscono il modulo elastico. Un metodo efficace per innalzare la resistenza all'impatto è l'introduzione di una transizione fragile/duttile ed avviene attraverso la dispersione della fase gomma all'interno della matrice PET^[12].

- **NUCLEATING AGENTS**

Come già esposto, uno dei principali limiti del PET in fase di processo è la bassa velocità di cristallizzazione partendo dalla forma fusa. Di conseguenza sono necessari dei cicli molto lunghi di lavorazione per permetterne la cristallizzazione. Quando questa viene ottenuta, è spesso accompagnata da opacità e fragilità per via dell'elevata dimensione dei cristalli.

In linea generale, il PET non modificato non può essere utilizzato per produrre componenti cristallini attraverso lo stampaggio ad iniezione con tempi ciclo economici. Un raffreddamento rapido della resina fusa provoca, infatti, la formazione di piccoli sferoliti e la cristallinità rimane bassa, in quanto il polimero è come se fosse congelato nel suo stato amorfo. Un raffreddamento lento, invece, produce un alto grado di cristallinità, ma le sferoliti crescono troppo e non si raggiungono proprietà meccaniche ottimali. Per questo motivo, essendo il PET intrinsecamente un polimero slow-crystallizing, gli agenti nucleanti vengono molto spesso impiegati per aumentare il tasso di cristallizzazione. Se si vuole processare il PET tramite stampaggio a iniezione gli agenti nucleanti sono essenziali permettendo di ottenere un elevato grado di cristallinità e sferoliti di piccole dimensioni. Il ricercatore Jiang studiò l'effetto di 3 diversi agenti nucleanti come talco, sodio benzoato e ionomeri come Na^+ . La conclusione della ricerca ha visto che tutti e 3 riuscivano ad incrementare la velocità di cristallizzazione ed il sodio benzoato era quello che funzionava meglio di tutti a parità di quantità^[12].

Altri agenti molto efficaci sono i metalli alcalini di sali dall'alto peso molecolare. Il talco non risulta essere uno dei più performanti in quanto rilascia residui nel PET mentre i sali organici possono essere distribuiti in maniera più omogenea e uniforme nella matrice. Altre funzioni degli agenti nucleanti sono indirettamente la diminuzione del tempo ciclo e la cristallizzazione uniforme del materiale nello stampo riducendone le sollecitazioni all'interno.

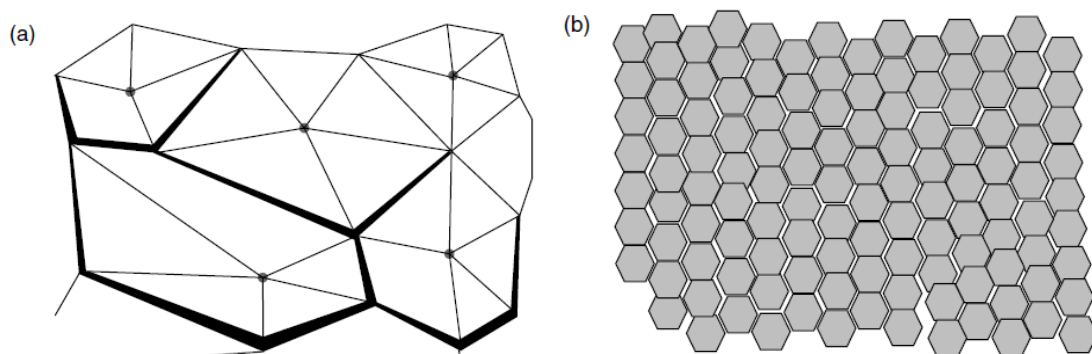


Figura 3 - Morfologia sferoliti. a) cristalli senza nucleanti; b) cristalli con nucleanti

Nelle due immagini si può vedere l'effetto dei nucleanti sulla morfologia delle sferoliti del PET. Nell'immagine (a) senza nucleanti il PET forma dei cristalli grandi ed irregolari. Nella (b), il materiale si organizza in una microstruttura regolare che innalza le caratteristiche meccaniche.

- **RINFORZANTI**

I rinforzanti più comuni ed utilizzati sono le fibre di vetro che permettono di migliorare la capacità di carico, di incrementare il modulo di resistenza a flessione, e di aumentare la resistenza alla trazione e al calore. Per contro vi è una diminuzione dell'allungamento a rottura ed un abbassamento della resilienza all'impatto.

Un altro tipo di rinforzante è la wollastonite che è più economica e viene utilizzata per poliesteri termoplastici. Questo materiale viene spesso utilizzato come supporto per il PET durante l'estrusione. La wollastonite è ideale per sostituire parzialmente la fibra di vetro per rinforzare poliesteri come il PBT con un carico fino al 30 %^[12].

- **FLAME RETARDANT**

Circa il 40% dei poliesteri plastici in commercio viene modificato con ritardanti di fiamma. Il PET utilizzato nel settore dell'elettricità ed elettronica deve essere, infatti, additivato con flame retardant. Tra i più comuni ci sono gli alogenati combinati con antimonio. Durante la combustione nella fase di condensazione l'antimonio, infatti, volatilizza e trasporta il fumo ritardando la fiamma^[12].

R-PET

Tradizionalmente, esistono principalmente due processi per riciclare il PET: il riciclo meccanico e il riciclo chimico. Il più utilizzato per via della sua semplicità, velocità ed economicità è il riciclo meccanico. Il riciclo chimico non è altro che la depolimerizzazione della resina in monomeri o oligomeri. Questo processo è però molto costoso e non permette un riutilizzo diretto della resina recuperata.

Ad oggi, il PET, è il materiale plastico più riciclato e recuperato al mondo. Le principali problematiche dell'R-PET derivano dalla ridotta qualità, in relazione al PET vergine, dovuta alla degradazione causata dalla presenza di contaminanti derivanti dal processo di riciclo. Il grosso svantaggio è che il processo di recupero riduce la viscosità intrinseca ed il peso molecolare della resina. I principali meccanismi di degradazione sono la degradazione termica e l'idrolisi.

- **DEGRADAZIONE TERMICA**

È causata dalla presenza di contaminanti come PVC, etichette, adesivi etc, che catalizzano le reazioni di rottura della catena provocando una perdita di peso molecolare e portando all'abbassamento della viscosità intrinseca del materiale e di conseguenza delle caratteristiche meccaniche.

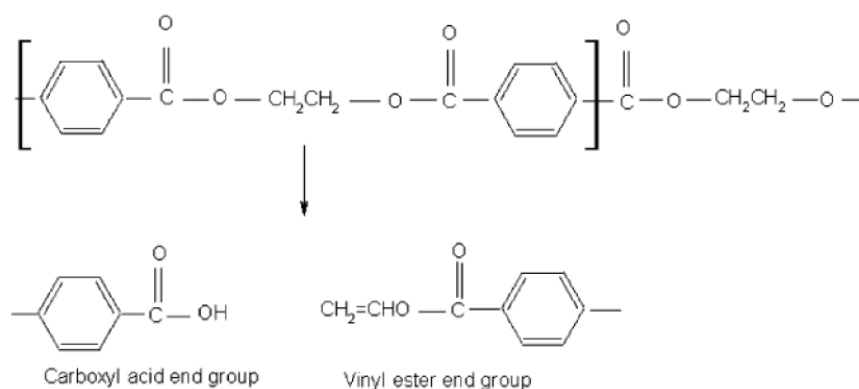


Figura 4 - Schema di degradazione termica PET

• DEGRADAZIONE IDROLITICA

Come già esposto, anche piccole quantità di umidità residua posso provocare grandi danni alle molecole. L'idrolisi del PET generalmente introduce acidi carbossilici e gruppi finali idrossile esteri. La degradazione termica invece produce acidi carbossilici e gruppi finali esteri vinilici. Il materiale avrà delle caratteristiche meccaniche molto basse anche se presenterà una facilità di cristallizzazione (per via della facile mobilità delle catene) molto alta. Un PET che ha subito reazioni idrolitiche vedrà diminuire fortemente la propria viscosità intrinseca IV.

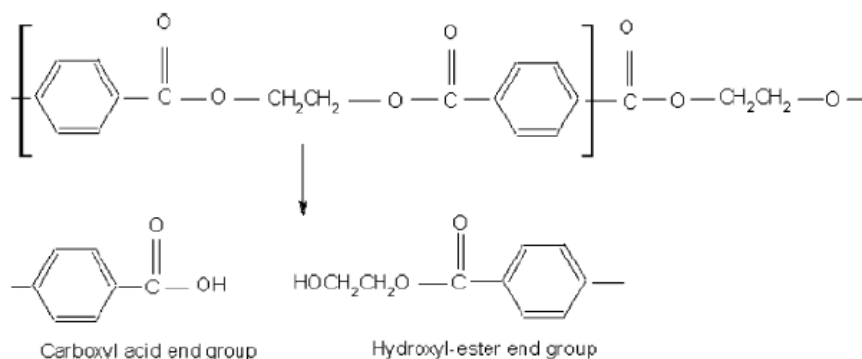


Figura 5 - Schema di degradazione idrolitica PET

Per questi motivi, i manufatti prodotti con R-PET presentano generalmente proprietà ottiche, fisiche e meccaniche più basse. Inoltre, le impurità rallentano ulteriormente la velocità di cristallizzazione andando quindi ad innalzare la temperatura di cristallizzazione. La maggior parte di questi problemi sono arginabili grazie agli additivi per PET attualmente in commercio.

Interessante lo studio effettuato da N. Torres, J.J. Robin, B. Boutevin^[26] che hanno analizzato le differenze tra le proprietà termiche e meccaniche di un PET vergine e di uno riciclato. Sono stati analizzati due tipi di sfridi, uno omogeneo contenente solo frammenti di bottiglie e l'altro un residuo eterogeneo contenente inquinanti come PVC e adesivi. Il grado con la presenza degli inquinanti ha, da un lato, migliorato la cristallizzazione rispetto al PET vergine mentre ha

provocato una diminuzione del peso molecolare spezzando le catene. Lo sfaldamento delle catene, come già detto, provoca una diminuzione della viscosità intrinseca e di conseguenza il peso molecolare. La resina vergine ha mostrato un allungamento a rottura oltre il 200% presentandosi quindi molto duttile; mentre il grado di post-consumo si è presentato molto rigido e fragile (< 10%). Questa differenza deriva dalla presenza degli inquinanti e dalla differenza di cristallinità. Nello studio sono state confrontate caratteristiche termiche quali Tg, Tm, Xc (% di cristallinità) e proprietà meccaniche come modulo elastico E, allungamento a rottura, impatto Charpy. I risultati delle prove termiche hanno confermato quello che altri ricercatori come Lin^[27] studiarono. La velocità di cristallizzazione aumenta al diminuire del peso molecolare. Tutti i risultati confermano che la resina post-consumo è più sensibile alla degradazione termica e idrolitica di quella vergine. E questo avviene sia per la quantità di inquinanti come il PVC e gli adesivi che per la presenza di umidità residua. Nei risultati delle prove meccaniche invece, sono stati determinanti la percentuale di cristallinità, la dimensioni delle sferoliti ed il peso molecolare. La grande differenza si è trovata nell'allungamento a rottura passato dal 270% per la resina vergine al 4% nel PET riciclato. Il modulo elastico invece è risultato pressoché costante sui 2000 MPa. L'impatto è passato da 3 kJ/m² a 2.

2.5.2 POLIPROPILENE

Il Polipropilene (PP) è un materiale termoplastico semicristallino che fa parte della famiglia delle poliolefine. Possiede elevate caratteristiche di resistenza agli agenti chimici ed il suo campo di utilizzo è tra i 5°C e i 90°C. Grazie alla sua caratteristica di non polarità, il PP è molto resistente dal punto di vista chimico e fino a 120°C mantiene le proprie caratteristiche di resistenza a contatto con soluzioni acquose contenenti sali, acidi e alcali forti. Rispetto al Polietilene (PE) è più rigido e meno resistente agli urti. Rispetto al PVC è molto più resistente agli acidi e alle alcali e resiste a temperature più elevate. Viene impiegato soprattutto per la produzione di vasche e contenitori (sia rigidi che flessibili), articoli casalinghi, giocattoli e componenti a contatto con acidi.

Il Polipropilene, rispetto al PET è un materiale molto resistente all'acqua e all'umidità. Tuttavia, è permeabile alla CO₂ e, per questo, non viene utilizzato nel settore beverage. È un polimero molto versatile sia dal punto di vista chimico che da quello processuale. Un altro svantaggio del PP è quello di essere sensibile ai raggi UV (che lo fanno ingiallire), essere infiammabile e non avere proprietà meccaniche eccellenti. Inoltre, non resiste a contatto con idrocarburi alifatici e aromatici come la benzina. Si presenta come un materiale inodore, incolore ed insapore anche se è facilmente personalizzabile nel colore tramite l'utilizzo di master.

Il Polipropilene viene prodotto e commercializzato sotto forma di omopolimero o copolimero, caricato o rinforzato a seconda delle caratteristiche richieste. È possibile caricarlo con fibre di vetro, talco o fibre minerali per migliorarne le proprietà meccaniche. Può essere facilmente lavorato mediante iniezione e termoformatura. I tempi ciclo di questo materiale sono molto bassi. Inoltre, è uno dei materiali polimerici più economici.

Dal punto di vista chimico il PP è un polimero termoplastico che può mostrare diverse tatticità definita come la configurazione stereochimica relativa tra gli atomi di carbonio asimmetrici adiacenti lungo la catena di un polimero.

Un polimero viene detto:

- **Isotattico:** tutti gli atomi di carbonio hanno la stessa configurazione relativa, ovvero tutti i sostituenti che sporgono dalla catena principale sono sullo stesso lato.

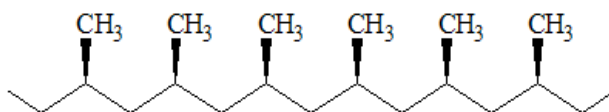


Figura 6 - Configurazione isotattica PP

- **Sindiotattico:** gli atomi di carbonio adiacenti hanno configurazioni opposte alternate, ovvero i sostituenti sporgono dalla catena principale alternativamente in una direzione e nell'altra.

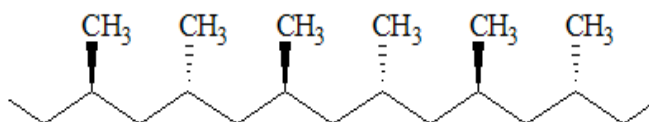


Figura 7 - Configurazione sindiotattica PP

- **Atattico:** le configurazioni degli atomi di carbonio sono distribuite casualmente lungo la catena, ovvero i sostituenti sporgono in una direzione o nell'altra senza regolarità.

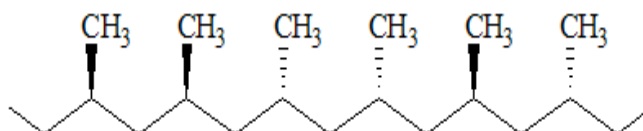


Figura 8 - Configurazione atattica PP

Il prodotto più interessante dal punto di vista commerciale è quello isotattico, che si presenta come un polimero semicristallino caratterizzato da un elevato carico di rottura, una bassa densità, una buona resistenza termica e all'abrasione. La scoperta di catalizzatori capaci di orientare la sintesi del polipropilene verso la configurazione isotattica o sindiotattica è valsa ai suoi scopritori - Giulio Natta e Karl Ziegler – il premio Nobel per la chimica nel 1963.

R-PP

Ad oggi, per via del metodo di raccolta, selezione e divisione utilizzato dalle principali filiere di recupero urbano, è più complesso (e costoso) proporre sul mercato un prodotto con base 100% PP. Infatti, i prodotti R-PP vengono classificati, generalmente, come PP HOMO-COPO e contengono tracce più o meno elevate di Polietilene. A differenza dell'R-PET, i prodotti PP riciclati presentano una maggiore quantità di inquinanti e corpi estranei maggiore.

Non essendo il Polipropilene soggetto a processi di degradazione tipici del PET, erroneamente si pensa che questo materiale presenti meno problematiche processuali. Tuttavia, esistono diversi studi che hanno approfondito le caratteristiche e le differenze termomeccaniche tra il Polipropilene vergine e la materia prima seconda da post consumo. Il processo di riciclo meccanico ad alte temperature, in condizioni intensive di stress e con la presenza di ossigeno e impurità, può provocare, anche sul polipropilene, una degradazione termica e meccanica. Questo può comportare un abbassamento del peso molecolare del materiale, andando ad influenzare le proprietà meccaniche in maniera assolutamente non trascurabile^[28, 29, 30]. Inoltre, essendo la matrice non pura, la distribuzione dei pesi molecolari non è omogenea e possono presentarsi numerose discontinuità che riducono le prestazioni meccaniche del materiale.

3. MATERIALI E METODI

Durante lo svolgimento della tesi, sono stati analizzati sia dal punto di vista termico e meccanico diversi gradi di materiali. In questo capitolo si riporta il dettaglio tecnico relativo ai materiali utilizzati (polimeri, cariche e additivi), alle tecniche di processo e a quelle di caratterizzazione.

3.1 POLIMERI UTILIZZATI

Di seguito vengono descritti e riportati i materiali riciclati acquistati ed utilizzati nelle formulazioni.

3.1.1 R-PP

Il Polipropilene da riciclo è stato acquistato presso l'azienda *Breplast spa*, compagnia italiana che dal 1981 è specializzata nel recupero e produzione di granuli di poliolefine in particolare di HDPE, LDPE, PP. L'azienda ha una capacità produttiva di 45.000 ton/anno. Breplast produce e commercializza diversi gradi di PP con diverse caratteristiche, quali:

- **Bretene PP:** derivante principalmente da food packaging rigido e flessibile è composto da circa l'80% di PP e la restante parte di PE. Viene filtrato a 1000 micron ed ha un MFI tra 7 e 9.
- **Bretene PP PLUS:** derivante principalmente da food packaging rigido e flessibile è composto da circa l'80% di PP e la restante parte di PE. Viene filtrato a 1000 micron ed ha un MFI tra 20 e 25.
- **Bretene PP 200:** derivante principalmente da scarti industriali è composto dall'85-95% di PP e la restante parte di PE. Viene filtrato a 200 micron ed ha un MFI tra 7 e 9.
- **Bretene PP 200 PLUS:** derivante principalmente da scarti industriali è composto dall'85-95% di PP e la restante parte di PE. Viene filtrato a 200 micron ed ha un MFI tra 20 e 25.

Al fine di valutare le differenze indotte dalla dimensione e quantità di inquinanti e corpi estranei sono stati acquistati i gradi **Bretene PP** e **Bretene PP 200**.

3.1.2 POLIMERI UTILIZZATI: R-PET

Il PET riciclato è stato acquistato dall'azienda *Dentis s.r.l.* specializzata dal 1987 nel recupero del PET con una capacità ad oggi di trattamento superiore alle 120.000 ton/anno. Dentis produce R-PET con un proprio marchio commerciale denominato PETALO. Le caratteristiche distintive di PETALO sono la cristallizzazione omogenea al 100% e la esigua presenza di contaminanti: 60 ppm. La presenza di umidità residua è di massimo lo 0,6% e la viscosità intrinseca minima è di 0,7 dl/g. Le quantità di contaminanti dichiarate sono:

- Contaminazione di PVC: massimo 30 ppm
- Contaminazione da Poliolefine: massimo 10 ppm
- Contaminazione da metalli: massimo 10 ppm

3.2 MATERIALI DI RIFERIMENTO

In collaborazione con il CRF, sono stati individuati e concordati dei componenti senza un fine estetico o strutturale. In tabella 1 sono riassunte le varie matrici prese in studio.

Tabella 1 - Materiali presi in studio da CRF

Matrice da riciclo	Componenti	Matrice attuale
R-PET	Componenti sotto cofano	PBT-GF30 PA66-GF30
R-PP	Convogliatori aria	PP-T10 PP-(GF15+T15)
	Componenti non strutturali esterno veicolo	PP-T20 PP-T30

È possibile osservare come il PET verrà studiato per sostituire il PBT e la PA66 entrambi caricati fibra vetro al 30%. Per gli altri componenti invece non vi è un cambio di famiglia polimerica ma si utilizza il Polipropilene da post-consumo.

In base a questo sono stati acquistati i materiali riportati in tabella 2 che verranno utilizzati come modello di confronto con le formulazioni effettuate mediante materiale da post-consumo.

Tabella 2 - Nomi commerciali e produttori dei materiali di riferimento

Materiale	Azienda produttrice	Nome commerciale
PBT-GF30	DuPont	Crastin HR5330HF
PA66-GF30	RADICI	Radilon ARV300
PP-(GF15+T15)	LyondellBasell	HOSTACOM EKG 286T
PP-T10	SABIC	PPcompound 7175U
PP-T20	RAVAGO	CR HT 5344 H
PP-T30	POLITEC	PR3351

Il primo step dello studio è stato quello di effettuare i modelli di riferimento (benchmark) da confrontare alle diverse formulazioni analizzate. Questi modelli rappresentano l'obiettivo finale, i materiali che vogliamo sostituire.

I principali parametri utilizzati per confrontare i materiali sono stati:

- Modulo Elastico E a trazione [MPa]
- Sforzo massimo σ a trazione [MPa]
- Allungamento % a rottura ε
- Resilienza IZOD [kJ/m²]

I modelli di riferimento sono stati creati utilizzando i materiali utilizzati da FCA. Sono stati poi stampati e analizzati internamente in Proplast. Per quanto riguarda i materiali da post-consumo, questi sono stati scelti e acquistati da aziende italiane specializzate nel settore del trattamento e recupero di polimeri derivanti da rifiuto urbano.

3.3 CARICHE E ADDITIVI

Nello specifico, nelle formulazioni effettuate sono stati utilizzati i seguenti additivi e rinforzanti:

- **Licomont NaV101:** prodotto dall'azienda *Clariant* viene utilizzato come nucleante e lubrificante per Poliesteri. Con questo additivo è possibile ridurre il tempo ciclo fino al 35%. Il Sale sodico dell'acido carbossilico alifatico contenuto nel Licomont Nav101 agisce come agente nucleante per il PET. La dosatura consigliata è 0.1/0.4%.
- **Bruggolen P130:** prodotto dalla *Brueggemann Chemical* è un lubrificante ed ausiliario di processo. Compatibile con poliammidi e poliesteri incrementa il melt flow della resina proteggendola contro danni da strizione. Ha una bassa volatilità, ottima compatibilità. La dosatura consigliata è 0.2/2.0% e la shelf life è di 12 mesi.
- **Bruggolen P252:** prodotto dalla *Brueggemann Chemical* è un mix di sostanze organiche e inorganiche. Viene impiegato come agente nucleante ed utilizzato per ridurre il tempo ciclo, migliorare il distacco del pezzo dallo stampo, incrementare la stabilità dimensionale del pezzo finito e le sue proprietà meccaniche. La dosatura consigliata è 0.2/0.5% ed ha una shelf life di 12 mesi.
- **Acido Orotico:** acido carbossilico eterociclico conosciuto anche con il nome di vitamina B13. Ci sono stati negli anni passati degli studi sperimentali che hanno utilizzato questo composto organico come nucleante per i poliesteri come il PLA^[31, 32, 33].
- **Fibra di vetro:** acquistata dall'azienda *Lanxess*. È stata acquistata una fibra generica apprettata per polimeri termoplastici. Ha un diametro dichiarato di 19 μm ed una lunghezza di 5 mm.

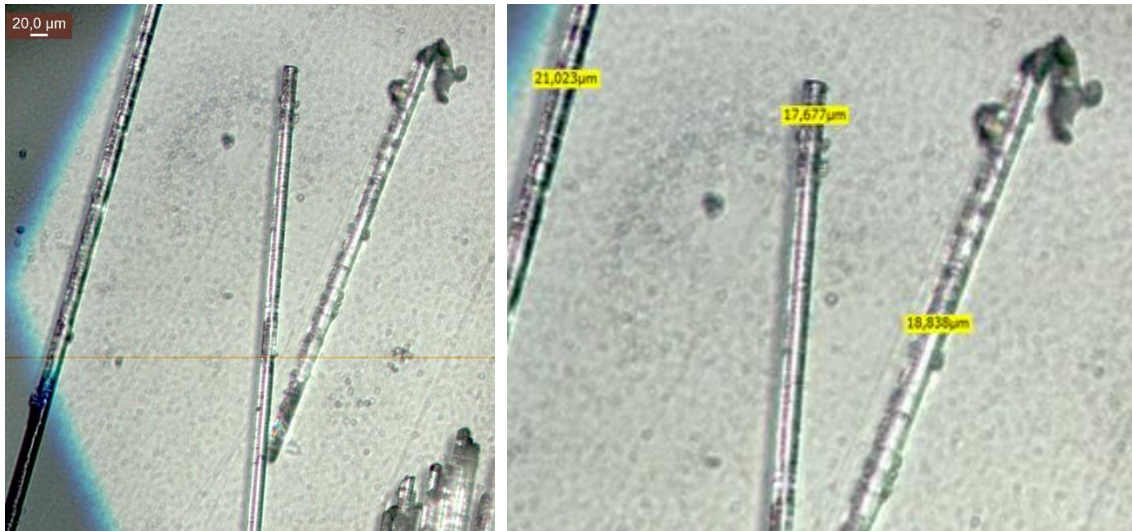


Figura 9 - Immagine al microscopio della fibra di vetro in soluzione.
a destra ingrandimento misura delle dimensioni

- **Talco IMI Fabi:** estratto e venduto dall'azienda *IMI Fabi*. Si tratta di un materiale minerario inorganico utilizzato nel mondo della plastica sia come agente rinforzante che come agente nucleante. Il silicato di magnesio idratato, comunemente chiamato talco, appare come un cristallo bianco o in polvere. Questo minerale non viene venduto apprettato ma puro.

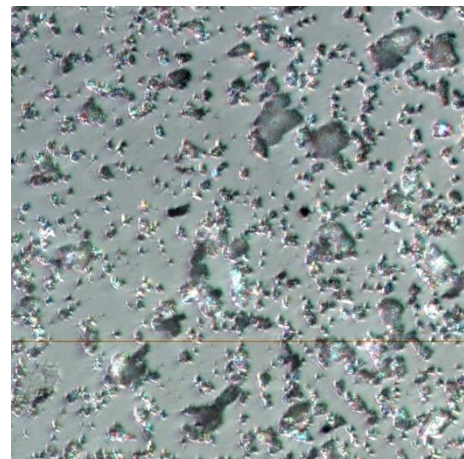
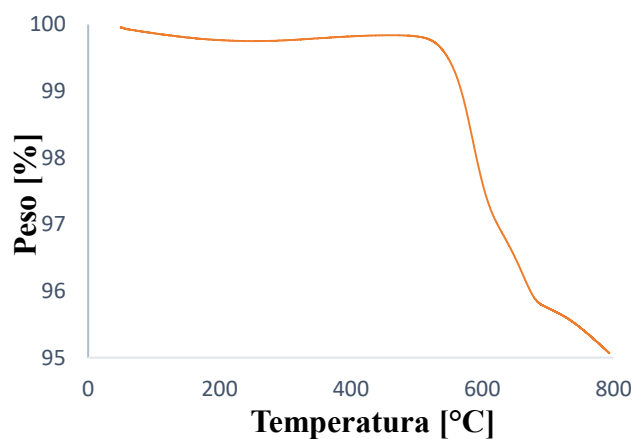


Figura 10 – A sinistra curva TGA Talco in aria; a destra immagine al microscopio del talco in soluzione

Dalla curva TGA è possibile vedere come la quantità di umidità residua sia minima (intorno ai 100/200 °C), come minima la perdita di peso % (<0,01%). La degradazione inizia a 550 °C circa e a 800 °C il talco perde solo il 5% del suo peso.

3.4 PROCESSO DI FORMULAZIONE: IL COMPOUNDING

Tutti i compound sono stati prodotti internamente in Proplast utilizzando l'estrusore bivite corotante Leistritz ZSE 27 MAXX. La macchina ha una produttività massima di 40 kg/h ed è destinata ad aziende che lavorano nel settore di ricerca e sviluppo.



Figura 11 - Estrusore Leistritz ZSE 27 MAXX

Le vite utilizzate sono caratterizzate da un diametro $\phi = 27 \text{ mm}$ ed una lunghezza pari a $L = 40 \phi = 1080 \text{ mm}$. L'estrusore bivite corotante, rispetto alle altre soluzioni tecnologiche (monovite o bivate controrotante), permette di ottenere, con opportuna progettazione della vite e delle condizioni operative, una più efficace miscelazione allo stato fuso dei componenti. Per dosare i vari additivi e cariche sono stati utilizzati dei dosatori gravimetrici Brabender Flexwall che hanno permesso di erogare una portata precisa e costante durante l'intera fase di realizzazione dei compound.

Con un estrusore bivate co-rotante si ha la possibilità di calibrare in modo accurato l'intensità degli sforzi di taglio e di allungamento necessari alla miscelazione. Questo grazie alla modularità della vite ed a una sequenza variabile ben definita di elementi di trasporto e di elementi miscelanti.



Figura 12 - Immagine vite estrusore

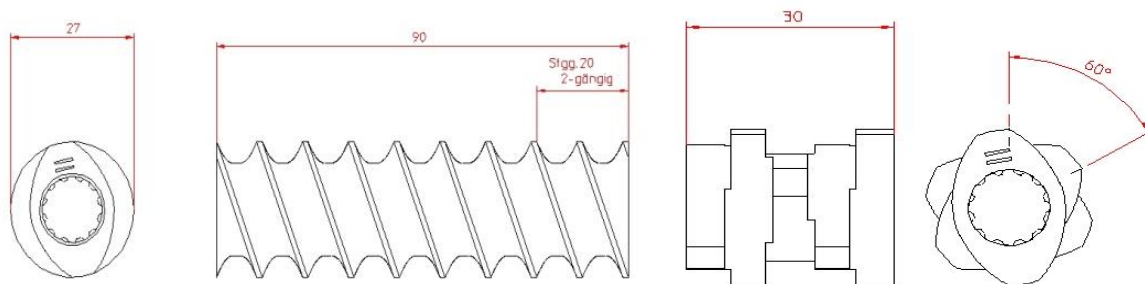


Figura 13 - a) Profilo di trasporto, b) Profilo miscelante

Come è stato detto, i profili di queste viti hanno la possibilità di essere modificati a piacimento andando a personalizzare il proprio profilo ideale. La configurazione finale scelta per il presente lavoro di tesi viene mostrata in figura 14.

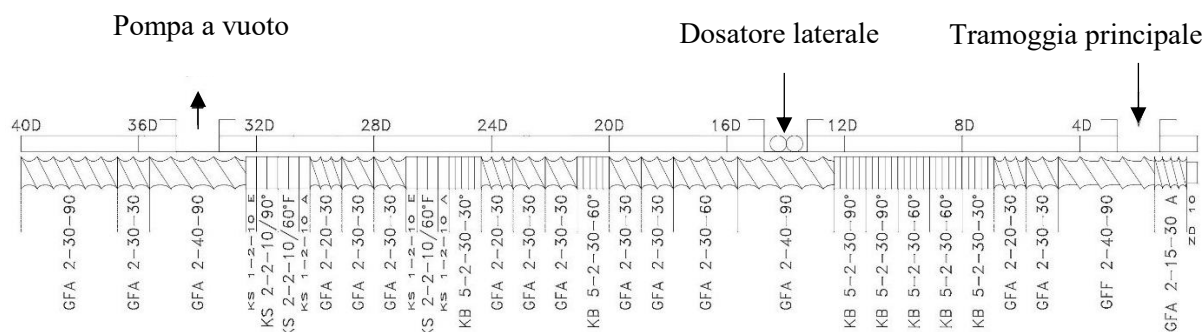


Figura 14 - Configurazione vite estrusore utilizzata.

Nel nostro caso, tutti gli additivi, tranne la fibra di vetro, sono stati inseriti nella tramoggia principale insieme al polimero base.

La fibra di vetro viene inserita in un dosatore laterale più avanzato per evitare che troppi passaggi attraverso i profili di miscelazione ne riducano la lunghezza. Questo porterebbe ad una diminuzione dell'efficacia della fibra stessa.

Di seguito si riportano i valori impostati delle temperature delle zone della vite d'estrusione durante il compound dei 3 differenti materiali.

Tabella 3 - Temperature delle zone della vite d'estrusione

Temperature	HZ 1	HZ 2	HZ 3	HZ 4	HZ 5	HZ 6	HZ 7	HZ 8	HZ 9	UGELLO
Bretene PP	200	200	200	195	195	195	190	190	190	195
Bretene PP 200	200	200	200	195	195	195	190	190	190	195
PETALO	270	270	270	265	265	265	260	260	270	-

In uscita dalla vite di estrusione, il filamento viene immerso e fatto raffreddare direttamente in vasca contenente acqua fredda (circa 15°C). Successivamente, prima di essere tagliato in piccole parti in modo da produrre il granulo, il filamento viene asciugato passandolo in un sistema di ventilatori industriali.



Figura 15 - Vasca di raffreddamento a sinistra; Tramoggia e corpo principale a destra

Nelle tabelle 4, 5 e 6 si riportano in maniera dettagliata tutte le formulazioni prodotte con il relativo codice utilizzato.

Tabella 4 - Formulazioni con base BRETENE PP

BRETENE PP	
COMPOUND	CODICE
PP tal quale	PP neat
PP tal quale ri-estruso	PP ext-neat
PP Talco 10%	PP-T10
PP Talco 20%	PP-T20
PP Talco 30%	PP-T30

Tabella 5 - Formulazioni con base BRETENE PP200

BRETENE PP 200	
COMPOUND	CODICE
PP tal quale	PP ₂₀₀ neat
PP Talco 10%	PP ₂₀₀ -T10
PP Talco 20%	PP ₂₀₀ -T20
PP Talco 30%	PP ₂₀₀ -T30
PP Fibra vetro 10%	PP ₂₀₀ -GF10
PP Fibra vetro 20%	PP ₂₀₀ -GF20
PP Fibra vetro 30%	PP ₂₀₀ -GF30
PP + Fibra vetro 15% + Talco 15%	PP ₂₀₀ -(GF15+T15)
PP + Fibra vetro 10% + Talco 20%	PP ₂₀₀ -(GF10+T20)
PP + Fibra vetro 20% + Talco 20%	PP ₂₀₀ -(GF20+T20)

Tabella 6 - Formulazioni con base PETALO

R-PET PETALO	
COMPOUND	CODICE
PET + 0,5%Licomont NaV101	PET-0.5L
PET+0,5%Licomont NaV101+0,5%AcidoOrotico	PET-0.5L+0.5AO
PET+0,5%Licomont NaV101+ 1%Acido Orotico	PET-0.5L+1AO
PET+0,3%BruggolenP252 + 0,8%BruggolenP130	PET-0.3B ₂₅₂ +0.8B ₁₃₀
PET+0,6%BruggolenP252+0,8%BruggolenP130	PET-0.6B ₂₅₂ +0.8B ₁₃₀
PET + 0,5% Talco + 0,5% Licomont NaV101	PET-0.5L+0.5T
PET + 1% Talco + 0,8% Bruggolen P130	PET-1T+0.8B ₁₃₀
PET + 1% Talco + 0,5% Licomont NaV101	PET-0.5L+1T
PET + GF15 + 0,5% Licomont NaV101	PET-GF15+0.5L
PET + GF25 + 0,5% Licomont NaV101	PET-GF25+0.5L

Si nota subito la differenza di complessità e di quantità di additivi utilizzati tra le formulazioni del PP e dell'R-PET. Questa è dovuta principalmente al fatto che per il PET è stato necessario effettuare due studi differenti, dovuti alla sua difficoltà di cristallizzazione, che lo rende poco adatto allo stampaggio a iniezione. Il primo per verificare l'effetto dei nucleanti e distaccanti utilizzati; il secondo per studiare le caratteristiche meccaniche della resina caricata con fibra di vetro. Inoltre, le differenze tra le formulazioni del Bretene PP e del Bretene PP 200 derivano dal fatto che il grado filtrato a 1 mm ha presentato, come vedremo successivamente, dei risultati troppo discontinui per via dell'eccessiva quantità di corpi esterni. Per questo motivo si è deciso di studiare meglio il grado PP 200.

3.5 REALIZZAZIONE DEI PROVINI CON STAMPAGGIO A INIEZIONE

I provini sono stati prodotti tramite stampaggio ad iniezione. È stata utilizzata la pressa idraulica Arburg ALLROUNDER 370 S. La pressa ha una vite di diametro di 25 mm, una forza di chiusura massima di 50 tonnellate ed una portata massima di 64 cm³/s con una velocità massima della vite di 49 m/min. Lo stampo a 2 impronte utilizzato è stato anch'esso prodotto internamente e produce provini di dimensione normalizzata (ISO 527). Vengono utilizzati estrattori meccanici abbinati ad un sistema d'iniezione a canali freddi.



Figura 16 - Pressa ARBURG ALLROUNDER 370S



Figura 17 - Foto reale interno della pressa

Di seguito si riportano i principali parametri utilizzati per la produzione dei provini tramite stampaggio a iniezione. Per semplicità si riportano solo i parametri delle resine tal quali.

Tabella 7 - Temperature impostate delle zone della vite d'iniezione

TEMPERATURE [°C]								
	STAMPO	UGELLO	HZ 1	HZ 2	HZ 3	HZ 4	HZ 5	ALIMENTAZIONE
PP neat	40	225	220	215	210	205	200	40
PP ₂₀₀ neat	35	225	220	215	210	205	200	35
PET-0.5L	50	283	270	260	255	250	230	35

Tabella 8 - Valori della velocità d'iniezione e delle pressioni impostate sulla pressa

INIEZIONE E PRESSIONI			
	Velocità iniezione [m/min]	Pressione di commutazione [bar]	Pressione di mantenimento [bar]
PP neat	7	370	800
PP ₂₀₀ neat	5	485	650
PET-0.5L	15	822	950

Tabella 9 - Tempi ciclo

TEMPI CICLO [s]				
	Iniezione	Mantenimento	Raffreddamento	Tempo ciclo
PP neat	6,9	18	22	60
PP ₂₀₀ neat	1	12	35	52,7
PET-0.5L	1,1	13,7	45	62,7

3.6 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE UTILIZZATE

Di seguito si introducono e descrivono i metodi di analisi utilizzati per caratterizzare i diversi materiali.

TGA – ANALISI TERMOGRAVIMETRICA

Consente la misura continua della massa del campione attraverso una bilancia analitica. La misura avviene in modo continuo mentre il campione si riscalda degradandosi. Dall'analisi si ottengono le curve termogravimetriche che vengono utilizzate per evidenziare e misurare, in funzione della temperatura o del tempo, quando si verificano le maggiori riduzioni in peso dovute alla degradazione.

Il processo è concettualmente semplice: si effettua un'analisi termica quantitativa senza però indicare la natura dei componenti, misurando solamente quanto peso (in grammi o in %) viene perso dal campione ad una certa temperatura. Uno degli usi più frequenti è la valutazione della stabilità termica dei polimeri. È molto importante, infatti, conoscere quale sia la temperatura massima alla quale il polimero è in grado di resistere senza innescare una degradazione termica. I risultati però derivano da relazioni molto complesse e, per ciò, queste analisi vengono spesso accompagnate da tecniche termooanalitiche come la DSC. Nel nostro studio, l'analisi TGA è molto utile per valutare il grado di purezza del materiale riciclato. Un dato che risulta dalla curva è la $T_{5\%}$ che corrisponde alla temperatura in cui si ha una perdita di massa del 5%. A questa temperatura corrisponde l'inizio del processo di degradazione. Dalla curva è anche possibile valutare la presenza di umidità residua. L'analisi TGA può essere svolta in aria o in Azoto.

Le analisi TGA sono state effettuate sia in aria che in azoto con la macchina TGA Q550 TA Instruments da 50°C fino a 800°C con una velocità di 10°C/min.

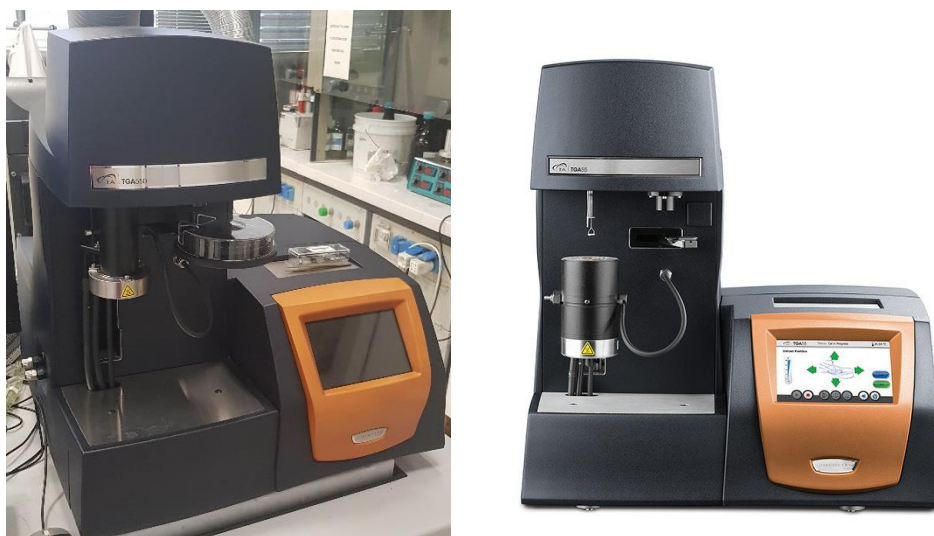


Figura 18 - TGA Q550 TA Instruments

DSC – ANALISI CALORIMETRICA DIFFERENZIALE A SCANSIONE

Studia il comportamento di un materiale quando viene riscaldato o raffreddato. In particolare, si riescono ad ottenere informazioni importanti sulle transizioni termiche. Lo strumento può essere schematizzato come una camera ad atmosfera inerte (tramite Argon o Azoto), contenente 2 recipienti: uno vuoto ed uno con il polimero da analizzare. I recipienti vengono poi scaldati (generalmente a flusso uniforme) utilizzando delle resistenze. L'organo di controllo, mediante l'utilizzo di termocoppie, svolge l'importante funzione di verificare che i 2 recipienti si riscaldino con lo stesso flusso di calore. L'analisi calorimetrica deriva da quanto calore in più o in meno dovrà fornire la resistenza del recipiente contenente il polimero rispetto a quella del recipiente vuoto. Dal grafico in uscita si possono ottenere informazioni come la T_g , la temperatura di cristallizzazione T_c , fino ad arrivare alla temperatura di fusione T_m . Il DSC misura la temperatura, il tempo ed il flusso di calore. Integrando quest'ultimo si ottiene l'entalpia delle transizioni ΔH [J/g]. La misurazione dell'entalpia verrà utilizzata nel nostro studio per determinare la cristallinità percentuale. In fase di cristallizzazione se il polimero tende a formare delle strutture ordinate, si ha una cessione di calore (esoterma). Durante la fusione, invece, le molecole si rompono assorbendo calore (endotermica).

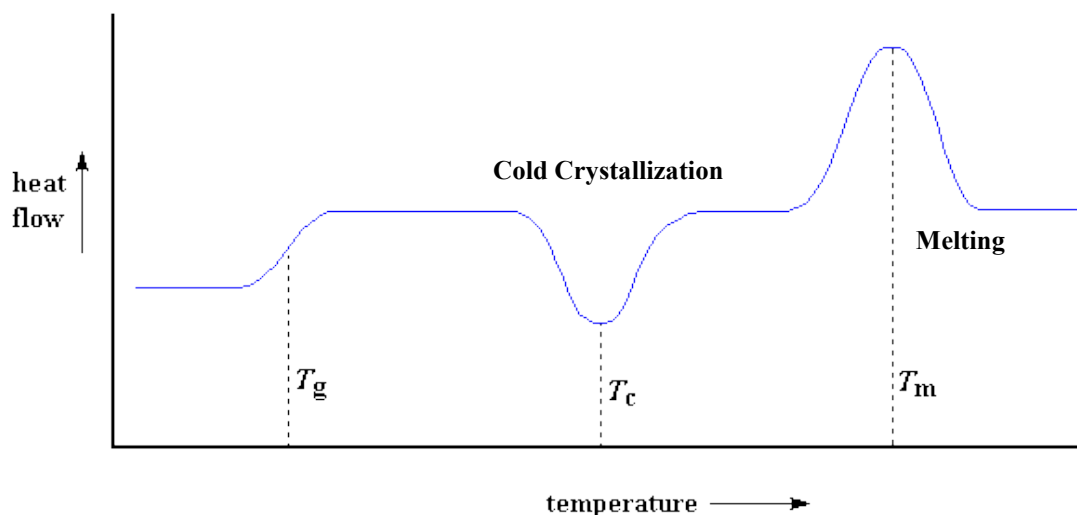


Figura 19 - Esempio di curva DSC primo ciclo

Questo tipo di analisi si è rivelata molto utile nel nostro studio per conoscere il grado di purezza del polimero, andando a studiare le differenze tra l'analisi dei materiali vergini con i materiali riciclati. Inoltre è stato possibile valutare il grado di cristallinità del PET e l'efficacia dei nucleanti utilizzati.

La cristallinità X_c del polimero è stata calcolata con la formula $X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_\infty}$ [%]. Dove ΔH_∞ rappresenta l'entalpia di fusione di un polimero 100% cristallino privo di difetti. Il valore di quest'ultimo varia da polimero a polimero e tali valori si possono trovare in letteratura^[34...37].

Le prove sono state effettuate utilizzando la macchina DSC Q2000 TA Instruments ed il software TA Universal Analysis. L'analisi DSC è stata effettuata in aria in 3 cicli: 2 Run heating ed 1 Run cooling. I cicli di riscaldamento sono stati effettuati in modo graduale e controllato da una temperatura di 30 °C fino a 300 °C e con una velocità di 10 °C/min. La fase di raffreddamento, sempre alla stessa velocità, da 300 °C fino a tornare a 30 °C.



Figura 20 - DSC Q2000 TA Instruments

HDT – Heat Deflection Temperature

Il test HDT (Heat Deflection Temperature o temperatura di inflessione per calore) viene utilizzato per misurare il comportamento meccanico (deflessione) di un materiale a diverse temperature. La prova consiste nel caricare staticamente un provino a flessione su 3 punti immerso in olio termostatico (olio al silicone). Riscaldando il campione di 120 °C/h la prova termina quando si raggiunge una certa deflessione. La norma di riferimento è la UNI EN ISO 75. Il carico da applicare può essere di 0,45 o 1,80 MPa. Note le dimensioni geometriche per derivare la forza da applicare si utilizza la formula $F = \frac{2\sigma_f \cdot b \cdot h^2}{3L}$ dove F è la forza applicata [N], σ_f lo sforzo applicato [MPa], b la larghezza, h lo spessore ed L la distanza tra i due punti d'appoggio.

Nel nostro caso abbiamo utilizzato un carico di 1,80 MPa e, avendo uno spessore di 4,0 mm, una deflessione standard di 0,34. In base allo spessore h del provino, infatti, la deflessione standard che misura la fine della prova varia.

Tabella 10 - Valori di Deflessione Standard a seconda dello spessore del provino

Spessore del provino [mm]	Deflessione Standard [mm]
3,8	0,36
3,9	0,35
4,0	0,34
4,1	0,33
4,2	0,32

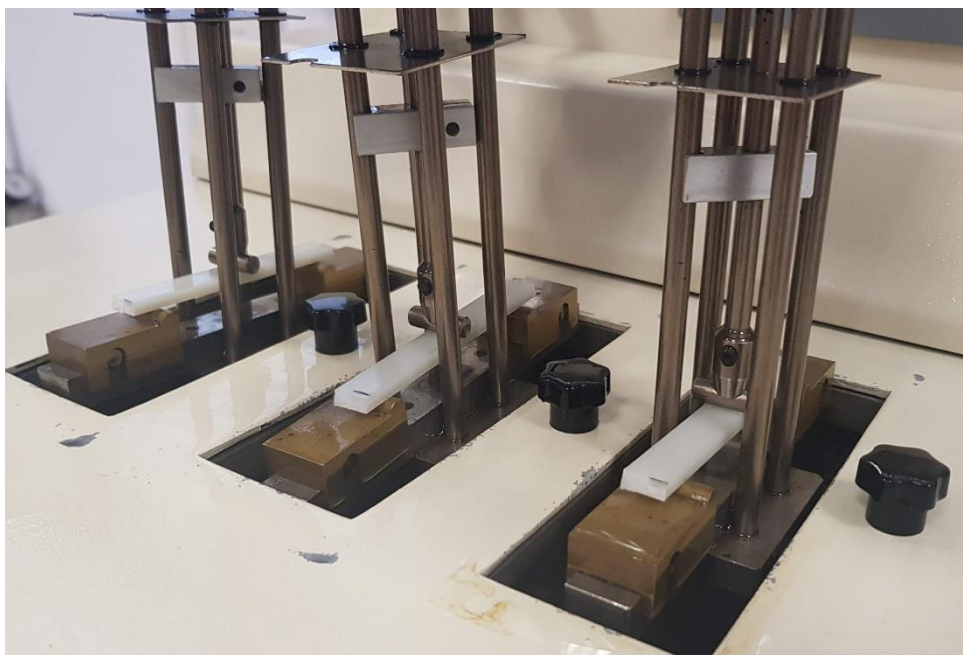


Figura 21 - Foto di 3 provini pronti per il test HDT

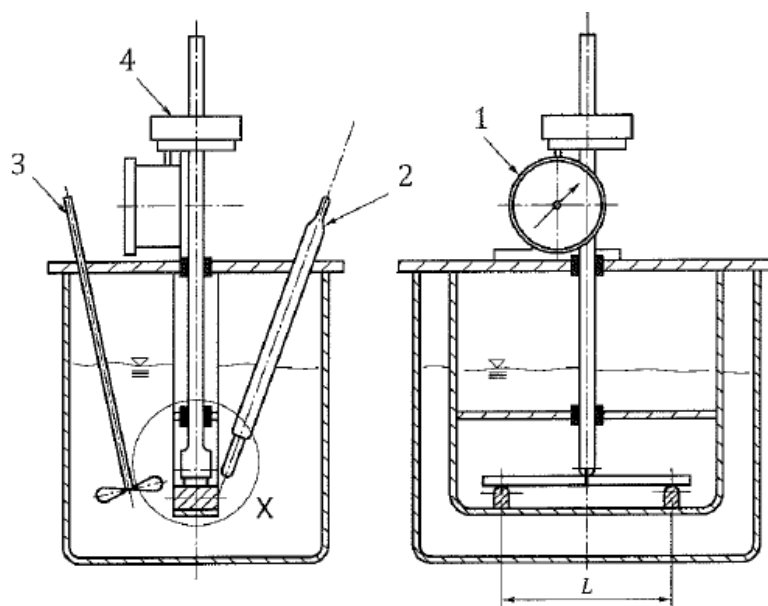


Figura 22 - Schema della prova HDT. 1) Misuratore dello spostamento 2) Termometro 3) Agitatore 4) Carico
L) Distanza tra i due punti d'appoggio

Per i materiali particolarmente amorfi, l'HDT corrisponde circa alla T_g del polimero. Più è cristallino il polimero invece, questa sarà vicina alla T_m . Questa prova è stata effettuata solamente su alcuni gradi di PET selezionati e sui materiali di riferimento (PA66 e PBT).

MFI – Melt Flow Index

Il Mel Flow Index o MFI è un valore tecnico misurato in g/10 min, molto utilizzato per caratterizzare un polimero. Viene definito, infatti, come la quantità di materiale che fuoriesce da un capillare in un certo intervallo di tempo ad una determinata temperatura. Quindi, in base

alle condizioni di prova, il valore MFI può variare fortemente; per questo esistono delle normative ISO e ASTM che definiscono le condizioni di prova da rispettare. Dalla definizione, si capisce che questo indice è fortemente legato alla viscosità del polimero che, invece, concettualmente rappresenta la resistenza che un fluido rappresenta allo scorrimento. È noto che per i materiali termoplastici un unico valore di viscosità non è sufficiente a descrivere in modo completo il comportamento reologico, cioè l'andamento della viscosità in funzione delle condizioni di flusso e della temperatura. I materiali termoplastici vengono considerati fluidi non newtoniani e questo comporta che la viscosità varia al variare delle condizioni di flusso.

La relazione tra MFI e viscosità è di tipo inverso. Più è alta la viscosità e più basso sarà il Melt Flow. Questo indice fornisce quindi un'indicazione di massima sul comportamento fluidodinamico del polimero nelle condizioni di prova. La prima informazione utile che ci fornisce il Melt Flow è la compatibilità di un determinato materiale con un certo tipo di processo. Infatti, un materiale con un MFI alto (>10) sarà predisposto ad essere lavorato tramite stampaggio ad iniezione mentre materiali che hanno un valore basso (1 o 2) possono essere impiegati in lavorazioni come la termoformatura.

Lo strumento utilizzato in Proplast è lo XNR400C AMSE e può esser schematizzato dalle seguenti parti:

- polimero del quale si vuole effettuare la prova
- sistema di riscaldamento
- un capillare attraverso il quale il materiale fuoriuscirà
- un sistema peso-pistone che applica una forza nota sulla resina.

Spesso, nelle schede tecniche dei materiali è presente un indice analogo al MFI, il Melt Volume Rate (MVR). Questi sono sostanzialmente due metodi diversi per esprimere la stessa proprietà del materiale. L'indice di fluidità volumetrica (MVR) rappresenta la quantità in volume di materiale che viene estrusa e si misura in $\text{cm}^3/10 \text{ min}$. Le norme ISO / ASTM di riferimento per la valutazione del MFI e del MVR sono: ISO 1133 e ASTM D1238. Nelle norme vengono descritte i metodi e i diversi parametri da utilizzare per il calcolo del parametro ricercato.

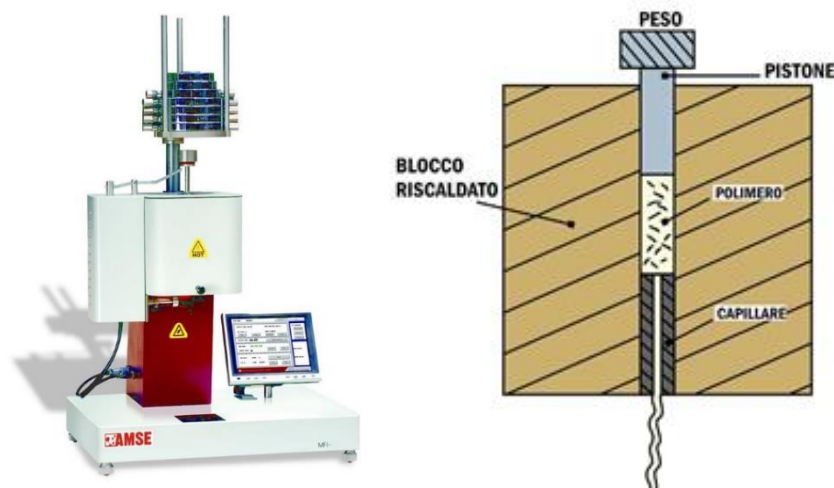


Figura 23 - XNR400C AMSE a sinistra; schema funzionamento Termogravimetro a destra

MICROSCOPIO OTTICO

Il sistema di misurazione utilizzato (modello KIM-CU della ARCS) è uno strumento ad alta risoluzione e precisione con lenti monoculari, un sistema d'ingrandimento continuo dello zoom, scale lineari ad alta precisione e palco. Si tratta di un sistema di misurazione ottico di precisione ad alta efficienza, ampiamente applicato in varie industrie di precisione.



Figura 24 - ARCS KIM-CU

PROVA DI TRAZIONE

La prova di trazione studia la risposta del materiale ad una sollecitazione meccanica in termini di rigidità e resistenza, valutando al contempo se il comportamento è di tipo duttile o fragile. La forma del provino (a osso di cane) viene specificata nella norma di riferimento UNI EN ISO 527. Nella prova si utilizza un dinamometro Zwick/Roell Z010 con una cella di carico di 10 kN ed estensimetri meccanici che misurano l'allungamento percentuale.



Figura 25 - Dinamometro Zwick/Roell Z010 a sinistra, estensimetri meccanici a destra

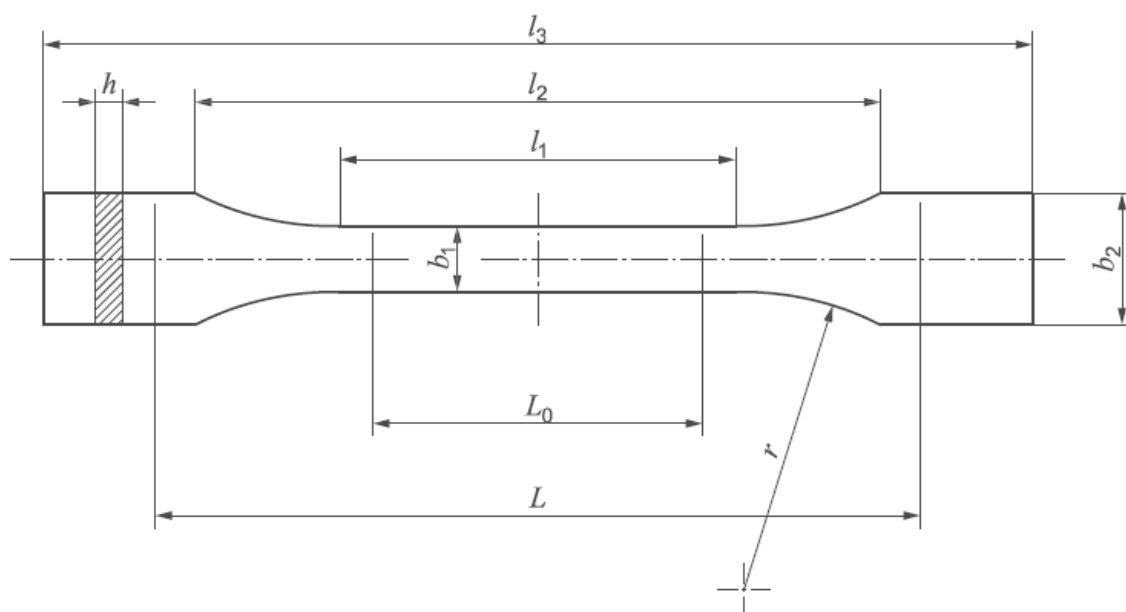


Figura 26 – Schema provino UNI EN ISO 527

In tabella 11 si riportano gli standard utilizzati per le caratterizzazioni effettuate.

Tabella 11 - Standard utilizzati nella prova di trazione

PROVA DI TRAZIONE	
Standard	UNI EN ISO 527-2/1°
Lunghezza l3 [mm]	170,03
Larghezza b1 [mm]	10,04
Spessore h [mm]	4,00
Temperatura test [°C]	23
Velocità modulo elastico [mm/min]	1
Velocità test [mm/min]	50
10 (distanza estensimetri) [mm]	50
L (distanza pinze) [mm]	115

Il modulo elastico viene calcolato, secondo normativa, ad una velocità di 1 mm/min e tra lo 0,05% e lo 0,25% di allungamento percentuale. Superato lo 0,25% la prova ha una velocità di 50 mm/min.

PROVA D'IMPATTO – Charpy e IZOD

Questo tipo di analisi serve per misurare la resilienza di un materiale e si misura in kJ/m². La resilienza permette di valutare quanto un polimero sia resistente agli urti e alle sollecitazioni esterne impulsive. Le due analisi più utilizzate sono l'IZOD e il Charpy. Le modalità di prova

e la geometria del provino vengono descritte nelle norme ISO/ASTM di riferimento. Entrambe le prove possono essere effettuate con o senza intaglio e a differenti temperature. Lo strumento utilizzato può essere schematizzato da un pendolo dal peso modificabile che impatta sul provino. Il controllo numerico dello strumento riesce a calcolare l'energia assorbita dal materiale comparando il punto di arrivo del pendolo a vuoto (la posizione angolare) con quello ottenuto dopo aver interagito con il materiale.

Le differenze tra i due metodi di misura sono principalmente la disposizione del provino e il punto di impatto del pendolo su di esso. Sui materiali studiati abbiamo effettuato solo la prova IZOD seguendo la norma di riferimento UNI EN ISO 180 ed utilizzando la macchina ATS FAAR impacts 15.



Figura 27 - a sinistra Macchina per test IZOD e Charpy ATS FAAR impacts 15.
a destra con: a) mazza 1 J per Izod; b) mazza 1 J per Charpy

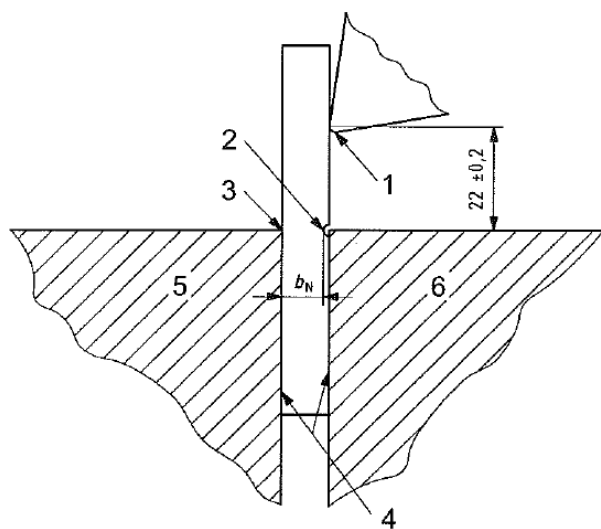
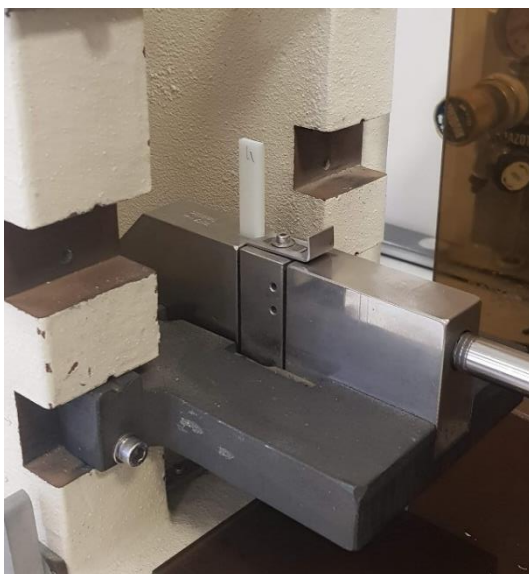


Figura 28 - IZOD test UNI EN ISO 180. A sinistra la foto di un provino posizionato per iniziare il test.
A destra lo schema della prova dove: 1) Punto d'impatto 2) Intaglio 3) Lato fisso opposto all'intaglio
4) Pareti a contatto con il supporto fisso 5) supporto lato fisso 6) supporto lato mobile

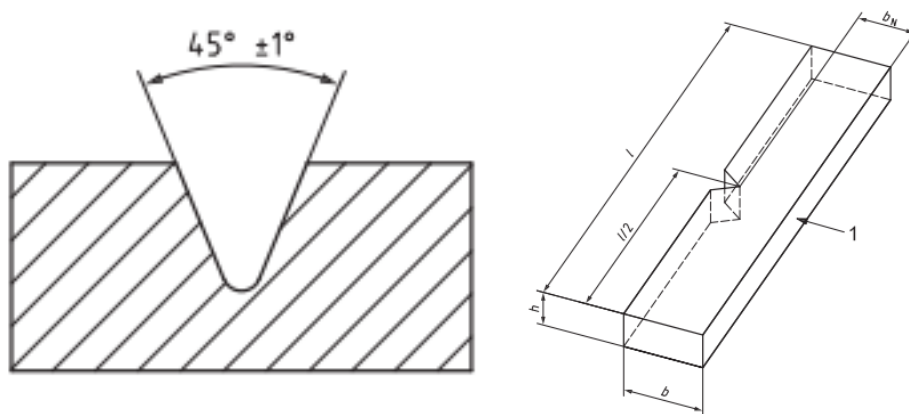


Figura 29 – Schema del tipo di intaglio A. Profondità 0,2 mm.

Tabella 12 - Standard utilizzati nella prova di resistenza all'impatto IZOD

PROVA DI RESISTENZA ALL'IMPATTO IZOD	
Standard	UNI EN ISO 180/A
Metodo di preparazione	Stampaggio a iniezione
Energia d'impatto [J]	1
Velocità d'impatto [m/s]	3,46
Larghezza residua b_N [mm]	8,0
Lunghezza l [mm]	8,0
Spessore [mm]	4,0
Tipo d'intaglio	A
Temperatura test [°C]	23

4. FORMULAZIONI BASE PP: RISULTATI OTTENUTI

Di seguito si riportano e commentano i risultati ottenuti dalle analisi effettuate sui diversi materiali e formulazioni con base PP.

4.1 DSC

Nelle tabelle 13 e 14 vengono riportati i valori rilevati dalle varie analisi DSC effettuate sui granuli prodotti durante il compound.

Tabella 13 - Risultati DSC BREtene PP

BREtene PP	Primo Riscaldamento					Raffreddamento		Secondo Riscaldamento				
	T _{m1} [°C]	ΔH _{m1} [J/g]	T _{m2} [°C]	ΔH _{m2} [J/g]	X _c [%]	T _{c1} [°C]	T _{c2} [°C]	T _{m1} [°C]	ΔH _{m1} [J/g]	T _{m2} [°C]	ΔH _{m2} [J/g]	X _c [%]
PP neat	127	8,2	165	51,1	45	116	124	126	8,5	162	55,4	48
PP neat extruded	127	9,7	165	57,9	51	115	125	126	9,9	162	60,3	53
PP-T10	127	7,8	166	50,7	49	117	125	127	8,0	163	52,2	50
PP-T20	127	7,1	166	44,9	49	118	126	127	6,9	163	46,0	49
PP-T30	128	5,9	166	39,2	48	119	125	128	5,7	164	40,1	48

Tabella 14 - Risultati DSC BREtene PP 200

BREtene PP 200	Primo Riscaldamento					Raffreddamento		Secondo Riscaldamento				
	T _{m1} [°C]	ΔH _{m1} [J/g]	T _{m2} [°C]	ΔH _{m2} [J/g]	X _c [%]	T _{c1} [°C]	T _{c2} [°C]	T _{m1} [°C]	ΔH _{m1} [J/g]	T _{m2} [°C]	ΔH _{m2} [J/g]	X _c [%]
PP ₂₀₀ -ext neat	128	0,8	165	60,3	35	-	125	125	1,6	162	62,6	39
PP ₂₀₀ -T10	128	0,6	166	54,8	35	-	125	126	0,9	163	56,4	37
PP ₂₀₀ -T20	126	1,1	165	49,7	38	-	126	126	1,0	163	53,1	40
PP ₂₀₀ -T30	128	0,3	166	41,4	33	-	126	126	0,4	163	42,6	35
PP ₂₀₀ -GF10	128	0,6	167	50,0	32	-	124	126	1,0	163	53,5	36
PP ₂₀₀ -GF20	127	0,7	166	48,1	35	-	125	125	0,9	163	50,4	38
PP ₂₀₀ -GF30	127	0,6	165	43,4	36	-	125	126	1,0	163	45,7	40
PP ₂₀₀ -(GF15+T15)	128	0,4	166	42,0	34	-	126	126	0,6	163	42,7	36
PP ₂₀₀ -(GF10+T20)	128	0,4	166	41,0	33	-	126	126	0,6	164	42,9	36
PP ₂₀₀ -(GF20+T20)	127	0,3	165	30,7	29	-	127	128	0,2	163	33,4	31

Con i pedici 1 e 2 ci si riferisce rispettivamente al Polietilene (primo picco) e al Polipropilene (secondo picco). La percentuale di cristallinità X_c totale è stata ottenuta sommando i singoli

gradi di cristallinità dei due materiali. Per il Bretene PP si è considerato un blend 80PP-20PE mentre per il Bretene PP200 90PP-10PE. I valori di ΔH_{∞} sono stati presi in letteratura e valgono 207 J/g per il PP e 293 J/g per il PE^[38]. In tabella 13 e 14 è possibile vedere quanto siano differenti i valori di ΔH_{m1} , l'entalpia di fusione del Polietilene, sintomo di una grande differenza in quantità tra i due gradi. Tuttavia, questi valori lasciano anche pensare che la quantità considerata di PE (20% nel Bretene PP e 10% nel Bretene PP200) sia imprecisa. Il Polietilene essendo un materiale che cristallizza molto facilmente^[39...43] si ipotizza che durante il test DSC riesca a cristallizzare quasi del tutto. Se proviamo infatti a considerare il 20% di PE nel Bretene PP e il 10% nel Bretene PP200 e proviamo a calcolare il grado di cristallinità del PE troviamo che:

$$X_{cPE}(PP_{200}neat) = \frac{\left(\frac{\Delta H_{m1,2nd\ heating}}{10\%(PE)}\right)}{\Delta H_{\infty}} = 7,7\% ; X_{cPE}(PP\ neat) = \frac{\left(\frac{\Delta H_{m1,2nd\ heating}}{20\%(PE)}\right)}{\Delta H_{\infty}} = 20\%$$

Questi risultati significano che nel PP₂₀₀ neat solo il 7,7% del Polietilene presente nel materiale ha cristallizzato. Analogo discorso nel PP neat dove la % sale a 20. Questi due valori sono stati calcolati senza tenere in considerazione i corpi estranei ma su un blend PP-PE. In linea di massima significa che in entrambi i gradi, ma soprattutto nel PP₂₀₀, la quantità di PE è minore o la quantità di corpi estranei è alta.

Un ulteriore risultato significativo, che deriva dalle DSC, si riscontra dalla differenza di cristallinità alla fine dei due riscaldamenti. Come si può vedere la percentuale rimane simile e, come ci si aspetta, leggermente superiore alla fine del secondo riscaldamento. Il granulo analizzato, infatti, arriva direttamente dal processo di estrusione che vede, in uscita dalla testa, l'immissione del filamento in acqua fredda (circa 15°C). Questo può essere considerato come un quenching del fuso. Nonostante questo raffreddamento molto veloce, il materiale è riuscito a cristallizzare. Questo dato conferma come il PP ed il PE siano due materiali con una velocità di cristallizzazione molto elevata. Un indizio ulteriore a confermare questo ultimo concetto è l'assenza di un picco (endotermico) entalpico di cristallizzazione da freddo nel primo riscaldamento tipici dei polimeri slow-crystallization come il PET.

In figura 30 si mostra il confronto tra il primo riscaldamento ed il primo raffreddamento dei test DSC sulle formulazioni PP neat e PP₂₀₀ neat. È possibile osservare come la curva riferita al PP neat presenti una marcata entalpia di fusione intorno ai 125 °C; al contrario della curva PP₂₀₀ neat che risulta avere un picco molto contenuto. Per quanto riguarda, invece, il secondo picco riferito al Polipropilene, è possibile vedere come le entalpie siano pressoché identiche. Anche nel raffreddamento è possibile effettuare le stesse valutazioni con una quasi assente cristallizzazione del Polietilene nel PP₂₀₀ neat.

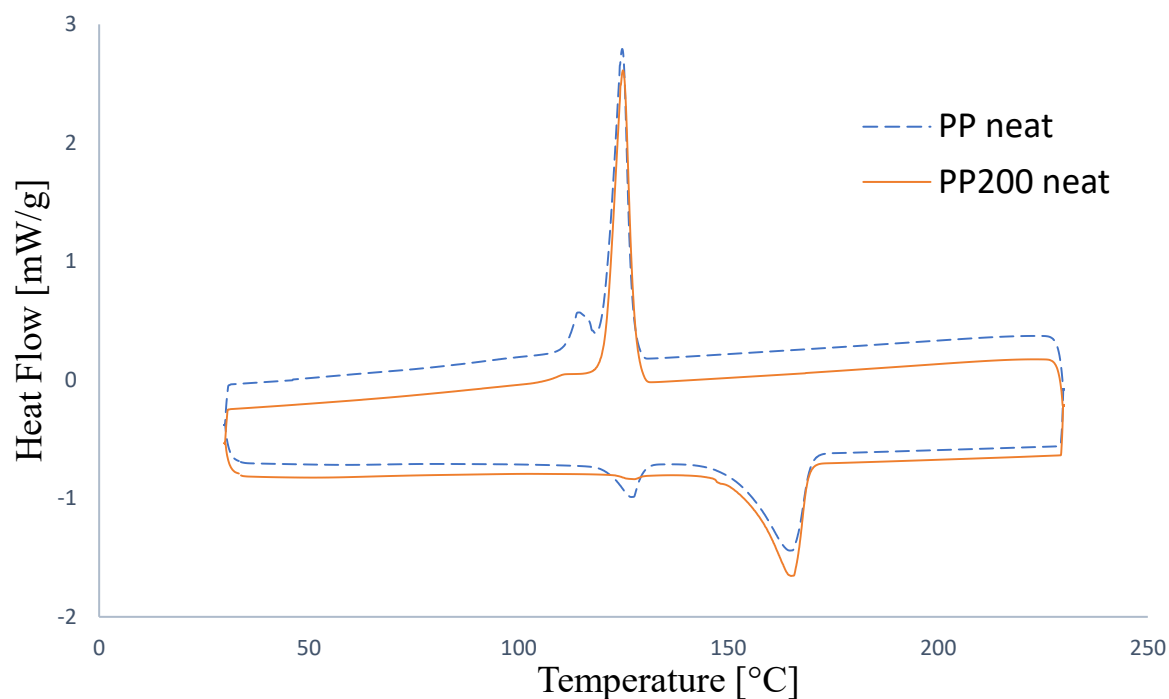


Figura 30 - Confronto delle curve DSC primo riscaldamento e raffreddamento delle formulazioni PP neat e PP200 neat

4.2 TGA

Nelle tabelle seguenti vengono riportati i principali risultati ottenuti dalle analisi TGA effettuate sia in aria che in azoto.

Tabella 15 - Risultati TGA BRETENE PP in aria

ARIA				
BRETENE PP	T5% [°C]	DTG picco [°C]		Residuo [%]
PP neat	299	-	423	1,2
PP extruded neat	311	-	418	1,0
PP-T10	326	445	426	10,8
PP-T20	332	447	425	20,1
PP-T30	331	434	396	30,6

Tabella 16 - Risultati TGA BRETENE PP200 in aria

ARIA				
BRETENE PP 200	T5% [°C]	DTG picco [°C]		Residuo [%]
PP ₂₀₀ neat	287	403	-	2,0
PP ₂₀₀ -T10	308	418	-	11,8
PP ₂₀₀ -T20	323	417	429	21,3
PP ₂₀₀ -T30	335	417	434	29,4
PP ₂₀₀ -GF10	291	411	-	12,4
PP ₂₀₀ -GF20	303	417	-	21,8
PP ₂₀₀ -GF30	303	414	-	32,2
PP ₂₀₀ -(GF15+T15)	326	428	-	33,0
PP ₂₀₀ -(GF10+T20)	331	427	-	31,2
PP ₂₀₀ -(GF20+T20)	335	428	-	40,7

Tabella 17 - Risultati TGA BRETENE PP in azoto

AZOTO			
BRETENE PP	T5% [°C]	DTG picco [°C]	Residuo [%]
PP neat	439	478	2,1
PP extruded neat	440	476	1,7
PP-T10	436	474	11,7
PP-T20	439	475	20,9
PP-T30	438	472	28,9

Tabella 18 - Risultati TGA BRETENE PP200 in azoto

AZOTO			
BRETENE PP 200	T5% [°C]	DTG picco [°C]	Residuo [%]
PP ₂₀₀ neat	427	467	1,8
PP ₂₀₀ -T10	425	464	10,8
PP ₂₀₀ -T20	427	465	20,7
PP ₂₀₀ -T30	429	465	29,8
PP ₂₀₀ -GF10	427	463	12,0
PP ₂₀₀ -GF20	427	464	21,4
PP ₂₀₀ -GF30	430	465	30,1
PP ₂₀₀ -(GF15+T15)	428	464	30,1
PP ₂₀₀ -(GF10+T20)	430	465	31,1
PP ₂₀₀ -(GF20+T20)	433	465	43,0

Dall'analisi TGA è possibile valutare se i compound sono stati effettuati correttamente. Guardando, infatti, il residuo della resina base (neat) e considerando che tutti i rinforzanti utilizzati sono di natura inorganica e quindi non decompongono a 600°C, si può valutare la quantità percentuale di additivo presente.

Per esempio, in aria, il Bretene PP ha un residuo finale di 1,2% e il PP-T10 ha un residuo di 10,8%. L'errore percentuale risulta essere allora del 4%. Effettuando questa operazione per tutti i compound, è stato possibile verificare la bontà del processo, essendo tutti gli errori inferiori al 5%.

In aria, alcune curve, soprattutto nel Bretene PP, mostrano due picchi di degradazione. La stabilità termica rimane simile per tutti i materiali. Le $T_{5\%}$ e la T_{max} a cui corrisponde il picco massimo di degradazione sono molto simili. Le uniche differenze evidenti si vedono in aria tra la resina neat e la resina caricata. Grazie ai rinforzanti, la stabilità termica migliora. A titolo di esempio, si mostrano le curve della TGA del Bretene PP in aria e in azoto.

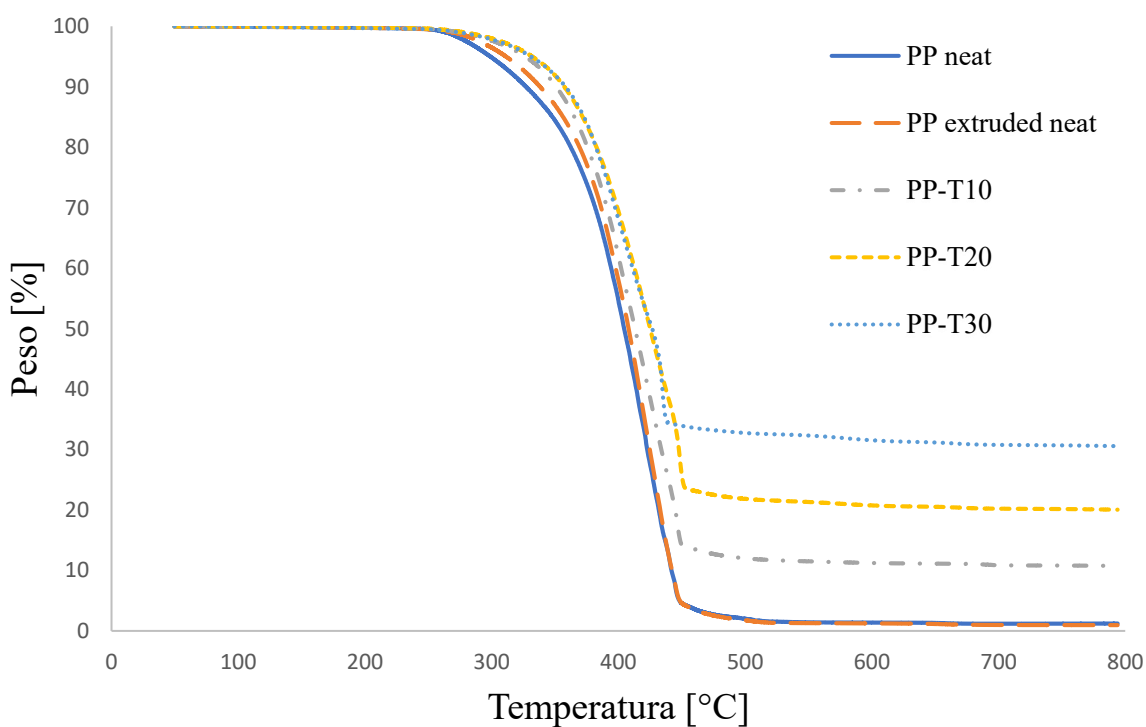


Figura 31 - Curve TGA formulazioni BREtene PP in aria

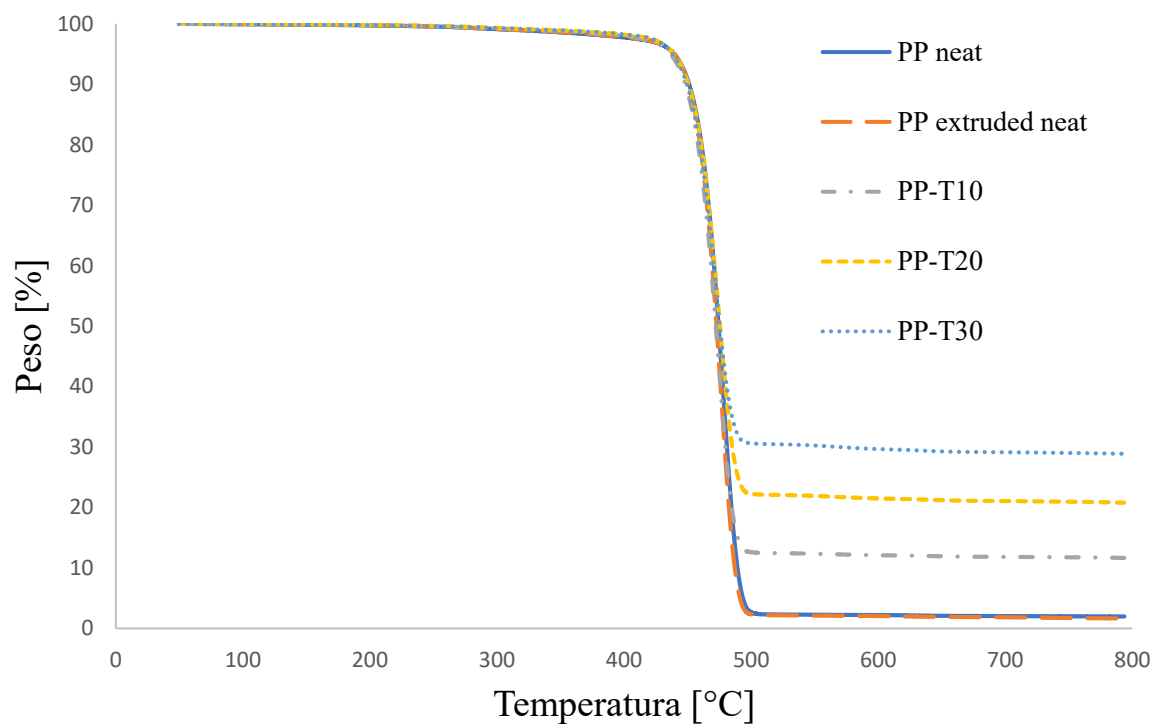


Figura 32 - Curve TGA formulazioni BRETENE PP in azoto

4.3 TRAZIONE

Nelle tabelle seguenti vengono riportati i valori risultanti dalle prove meccaniche di trazione sui provini prodotto tramite stampaggio a iniezione.

Tabella 19 - Risultati prova di trazione formulazioni BRETENE PP

Bretene PP	Modulo Elastico [MPa]		Sforzo di snervamento [MPa]		Deformazione allo snervamento [%]		Sforzo a rottura [MPa]		Deformazione a rottura [%]	
	Media	DevSt	Media	DevSt	Media	DevSt	Media	DevSt	Media	DevSt
PP neat	1113	1	25,6	0,1	10,5	0,1	20,1	0,4	19,1	0,6
PP neat extruded	1117	8	25,8	0,2	10,3	0,3	14,9	8,7	19,7	10,2
PP-T10	1424	13	25,3	0,1	8,2	0,2	20,9	1,9	14,9	2,3
PP-T20	1935	30	25,0	0,1	6,0	0,1	22,0	1,2	10,7	1,5
PP-T30	2248	31	25,1	0,2	4,8	0,2	23,4	0,5	7,2	1,2

Tabella 20 - Risultati prova di trazione formulazioni BRETENE PP200

Bretene PP 200	Modulo Elastico [MPa]		Sforzo di snervamento [MPa]		Deformazione allo snervamento [%]		Sforzo a rottura [MPa]		Deformazione a rottura [%]	
	Media	DevSt	Media	DevSt	Media	DevSt	Media	DevSt	DevSt	Media
PP ₂₀₀ neat	1163	13	26,0	0,1	7,7	0,1	14,9	6,2	23,0	10,1
PP ₂₀₀ -T10	1569	17	26,0	0,2	6,5	0,1	18,3	3,7	14,8	2,9
PP ₂₀₀ -T20	1956	13	25,5	0,1	5,4	0,1	20,9	1,5	10,1	2,0
PP ₂₀₀ -T30	2379	15	24,7	0,1	4,4	0,1	20,9	0,8	8,9	1,6
PP ₂₀₀ -GF10	2591	9	35,6	0,1	2,8	0,1	33,3	0,8	3,9	0,2
PP ₂₀₀ -GF20	3811	32	42,1	0,1	2,0	0,1	41,3	0,1	2,3	0,1
PP ₂₀₀ -GF30	5044	134	41,9	0,2	1,4	0,1	41,4	0,3	1,6	0,1
PP ₂₀₀ -(GF15+T15)	4046	49	42,0	0,2	2,3	0,1	41,5	0,6	2,5	0,1
PP ₂₀₀ -(GF10+T20)	3840	57	38,8	0,3	2,5	0,1	38,0	0,4	2,9	0,1
PP ₂₀₀ -(GF20+T20)	5107	123	42,3	0,4	1,7	0,1	41,9	0,5	1,8	0,1

Il materiale ha presentato delle buone proprietà meccaniche, sia a livello di modulo elastico che di sforzo massimo. Tuttavia sono state riscontrate delle criticità caratteristiche di questo tipo di materiale. Durante le prove di trazione si sono riscontrati dei comportamenti anomali per il Polipropilene non caricato. Generalmente, essendo un materiale molto duttile sopra la T_g (-20°C per il PP), la prova di trazione viene effettuata a 50 *mm/min*; tuttavia a questa velocità è stato riscontrato un allungamento a rottura atipico per un PP non rinforzato.

Seguendo la normativa di riferimento, si è provato ad effettuare la prova ad una velocità più bassa (5 *mm/min*) ma, l'allungamento, risultava essere molto alto (oltre 300%) con una conseguente durata totale della prova eccessiva (> 1h30'). Un aumento dell'allungamento a seguito di una diminuzione della velocità della prova è tutt'altro che inaspettato, essendo noto che il creep è tempo-dipendente. Effettuando la prova ad una velocità più bassa, infatti, si permette alle catene del polimero (delle zone amorfe) di muoversi e riorganizzarsi. Tuttavia una differenza così elevata tra i due risultati era inaspettata (15-20% contro oltre 300%).

Per dare una motivazione ai risultati ottenuti, è opportuno considerare numerosi fattori. Sicuramente primo su tutti è la quantità di corpi estranei ed impurità che non permettono di avere una continuità del materiale, ma provocano la formazione di cricche ed inclusioni che vanno ad alterare il risultato delle prove. Conferma di questo si ha nelle alte deviazioni standard delle prove del Bretene PP e anche del Bretene PP200 seppur in misura minore. Tuttavia, queste inclusioni non sono l'unica causa di questo comportamento. Se compariamo, infatti, i valori ottenuti di allungamento a rottura tra i due gradi, notiamo che i risultati sono pressoché identici.

Un fattore da considerare molto importante per valutare il comportamento dell'R-PP è la non omogeneità del materiale. Infatti la resina infatti si presenta, anche nella variante più pura, con una presenza di Polietilene che, seppur piccola, comporta delle discontinuità e delle distribuzioni dei pesi molecolari non omogenee. Inoltre, un filtro da 200 μm va a limitare ma non ad eliminare la presenza di corpi estranei.

Il modulo elastico presenta, per tutti i materiali, una deviazione standard molto bassa. Si vede come il valore incrementi in presenza del talco e della fibra di vetro. Lo sforzo massimo e l'allungamento a rottura, invece, risultano decrescere all'aumentare della quantità di rinforzanti presenti con la matrice. Le cariche, infatti, accentuano il comportamento fragile del materiale.

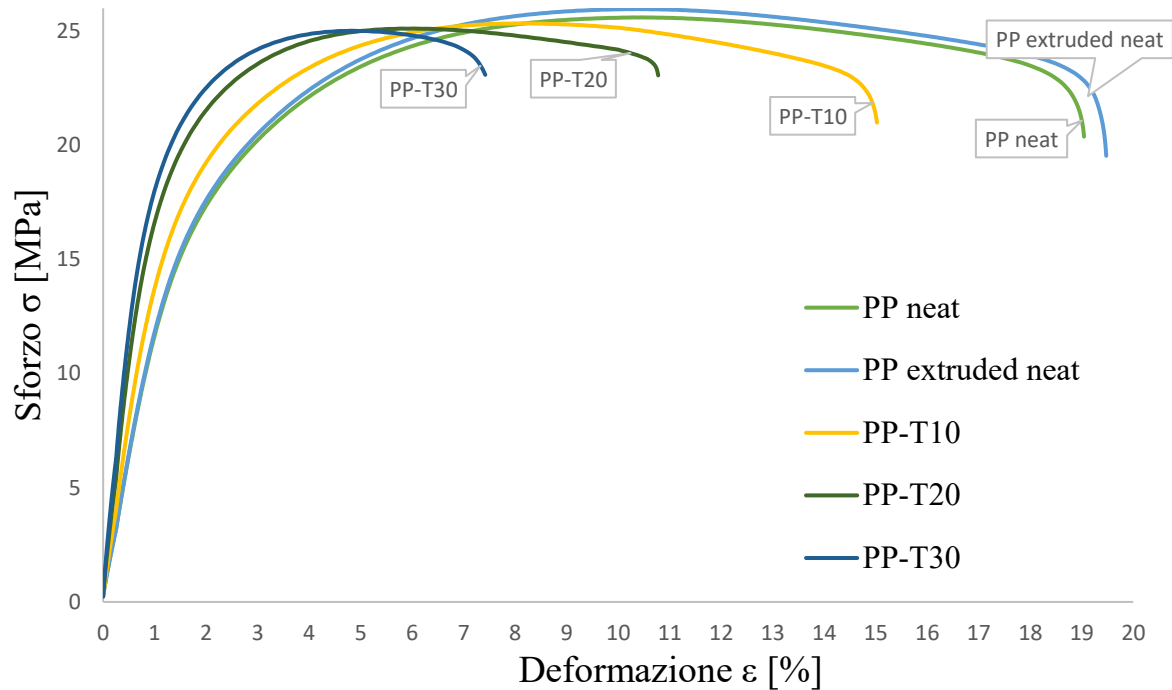


Figura 33 - Curve prova di trazione formulazioni BRETENE PP

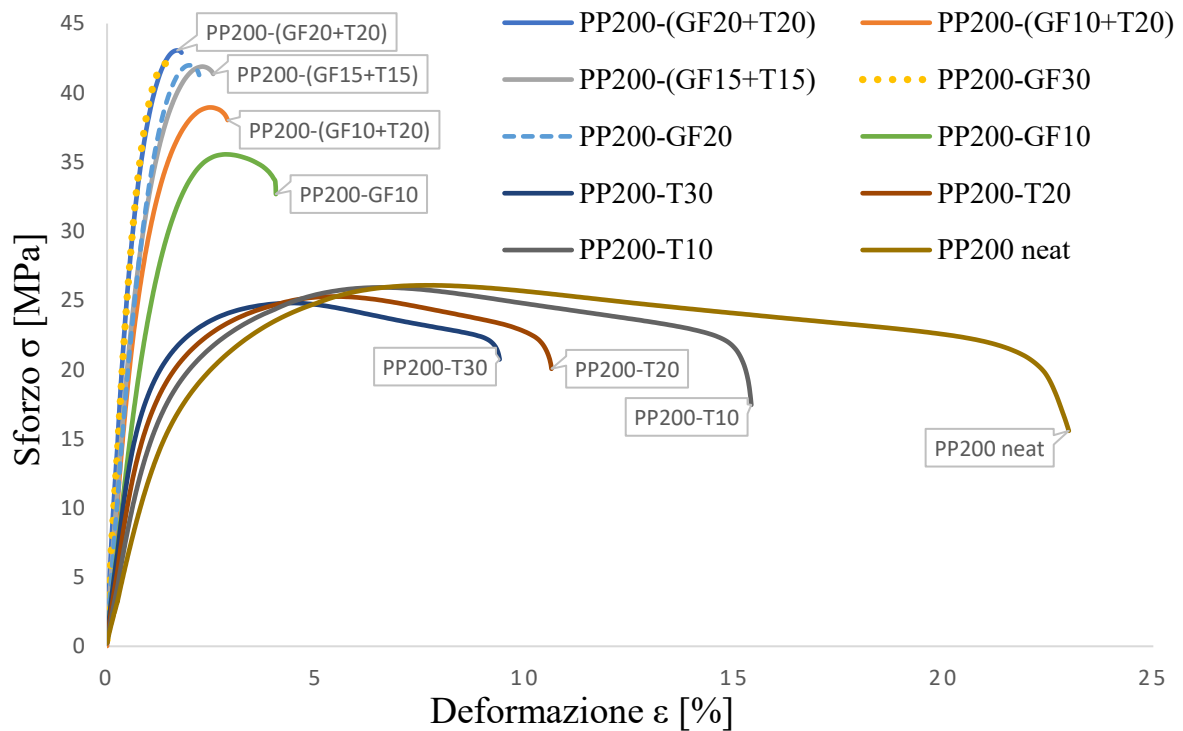


Figura 34 - Curve prova di trazione formulazioni BRETENE PP200

4.4 PROVA D'IMPATTO

Nelle tabelle 21 e 22 si riportano i risultati derivanti dalle prove d'impatto IZOD effettuate sui provini.

Tabella 21 - Risultati IZOD Bretene PP

Bretene PP	Tipo intaglio	IZOD con intaglio (23 °C) [kJ/m ²]		Tipo di frattura
		Media	DevSt	
PP neat	A	7,4	0,9	C
PP neat extruded	A	7,1	0,7	C
PP-T10	A	5,1	0,6	C
PP-T20	A	3,9	0,4	C
PP-T30	A	3,3	0,3	C

Tabella 22 - Risultati IZOD Bretene PP 200

Bretene PP 200	Tipo intaglio	IZOD con intaglio (23 °C) [kJ/m ²]		Tipo di frattura
		Media	DevSt	
PP ₂₀₀ neat	A	5,5	0,3	C
PP ₂₀₀ -T10	A	5,3	0,8	C
PP ₂₀₀ -T20	A	4,3	0,3	C
PP ₂₀₀ -T30	A	4,7	1,6	C
PP ₂₀₀ -GF10	A	5,0	0,3	C
PP ₂₀₀ -GF20	A	5,7	0,2	C
PP ₂₀₀ -GF30	A	5,6	0,3	C
PP ₂₀₀ -(GF15+T15)	A	5,9	0,3	C
PP ₂₀₀ -(GF10+T20)	A	7,2	1,9	C
PP ₂₀₀ -(GF20+T20)	A	5,1	0,1	C

I risultati delle prove presentano una deviazione standard molto bassa. In linea con quello che ci si aspettava, la resilienza diminuisce all'aumentare della quantità di talco. Per quanto riguarda le fibre di vetro invece, se mantengono una certa lunghezza e dimensione e se sono orientate in direzione perpendicolare alla forza d'impatto, riescono ad opporsi alla propagazione della rottura.

I valori ottenuti delle resine neat confermano ulteriormente l'ipotesi di una riduzione del peso molecolare del materiale. Anche in questo caso si ottiene un valore di resilienza particolarmente basso per il Polipropilene. Anche in questo test i corpi estranei possono aver interagito con il

risultato finale della prova. Seppur questi comportino dei punti di discontinuità, una impurità può incrementare la resilienza opponendosi alla propagazione del difetto (l'intaglio).

4.5 ANALISI MORFOLOGICA

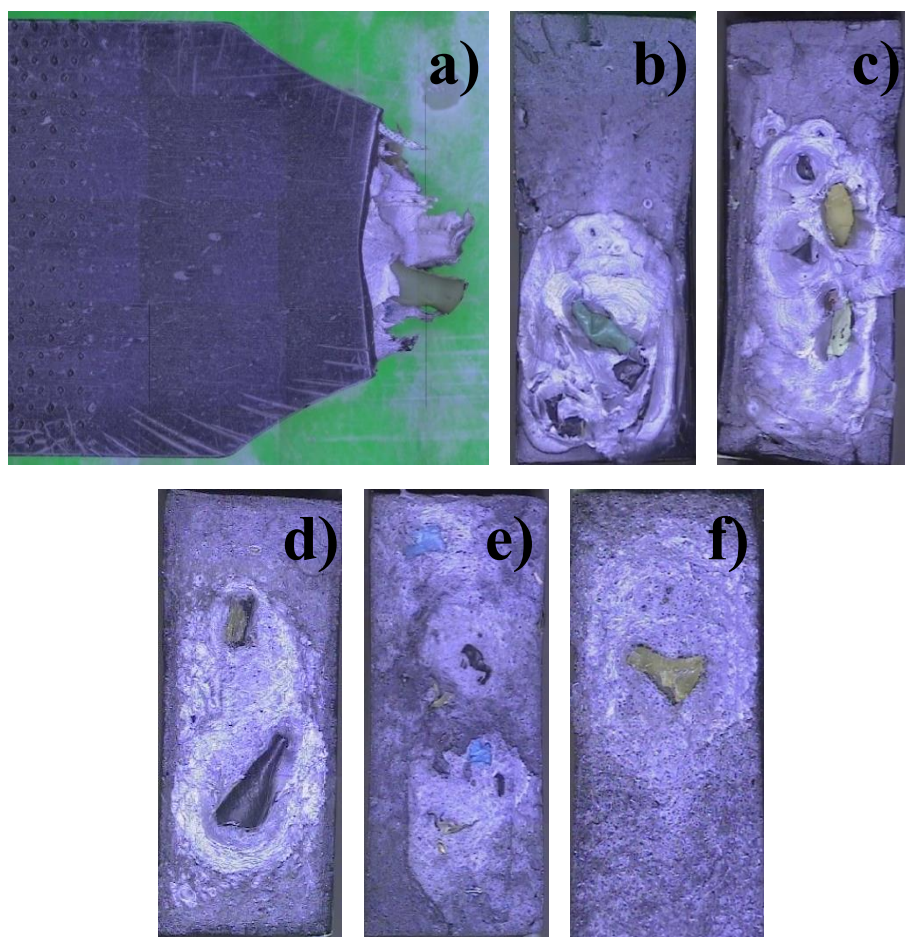
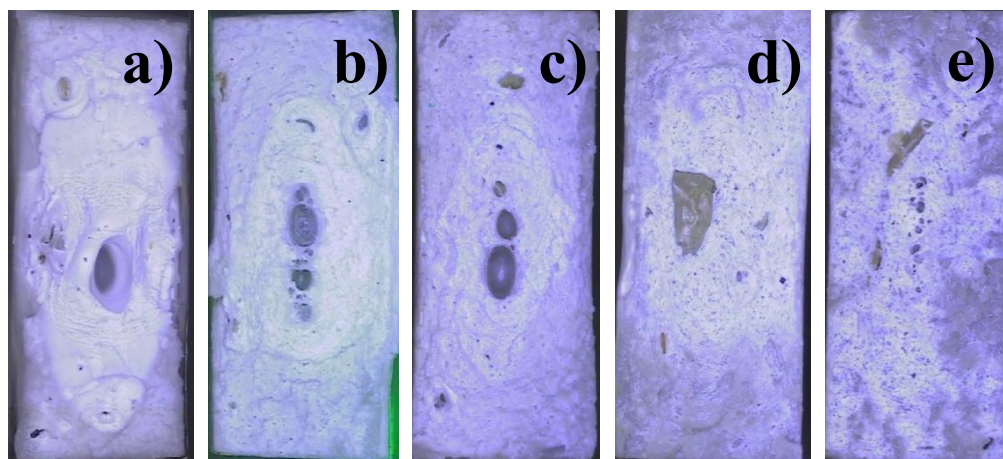


Figura 35 - Immagini Bretene PP. a), b) PP neat; c) PP extruded neat; d) PP-T10; e) PP-T20; f) PP-T30.



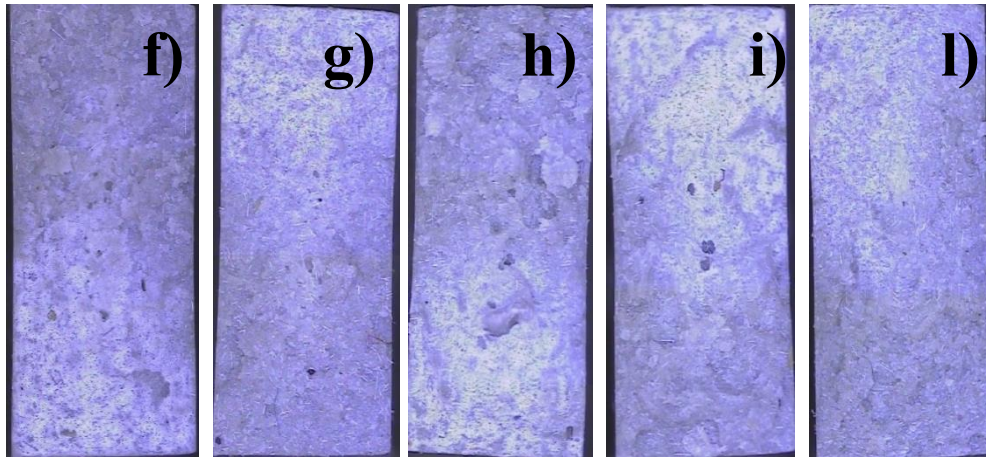


Figura 36 - Immagini Bretene PP 200.

a) PP200 neat; b) PP200-T10; c) PP200-T20; d) PP200-T30; e) PP200-GF10; f) PP200-GF20; g) PP200-GF30; h) PP200-(GF15+T15); i) PP200-(GF10+T20); l) PP200-(GF20+T20)

L'analisi morfologica dei campioni è molto utile per effettuare delle valutazioni sulle differenze tra le diverse formulazioni e materiali.

Nelle immagini mostrate si nota subito quanto i due materiali siano diversi. Il Bretene PP è caratterizzato da una quantità molto elevata di corpi estranei. Questa quantità diminuisce in rapporto alla quantità di carica aggiunta.

Il Bretene PP 200, invece, si mostra quasi privo di corpi estranei anche se presenta delle bolle cave nel cuore del provino. Queste bolle si possono imputare a parametri di stampaggio non ottimizzati. Tuttavia, anche in questo caso, si osserva che la presenza delle bolle diminuisce in rapporto alla quantità di carica aggiunta.

5. FORMULAZIONI BASE PET: RISULTATI OTTENUTI

Le formulazioni effettuate con il PET hanno seguito due obiettivi con relative logiche differenti. Il primo obiettivo è stato quello di studiare l'effetto di diversi nucleanti e additivi con il fine di scegliere i più performanti. Il secondo, invece, è stato quello di effettuare delle formulazioni per migliorare le caratteristiche e prestazioni meccaniche. Successivamente i risultati verranno riportati con questa logica.

5.1 EFFETTO DEI NUCLEANTI

Studiare l'effetto dei nucleanti su resine difficili da trattare come il PET può risultare complicato ma può esserlo ancora di più comparare gli effetti e scegliere il nucleante più performante. Come si vedrà successivamente i risultati delle prove sono dipendenti da un numero di fattori così elevato che a volte risulta molto difficile comparare due additivi.

Si ricorda che, le prove termiche (DSC e TGA) sono state effettuate sui granuli (o macinato) in uscita dal processo di compound. Occorre quindi fare in questo caso riferimento a quel tipo di processo e storia termica. Le prove meccaniche, invece, sono state effettuate sui provini prodotti tramite stampaggio a iniezione. I risultati saranno quindi dipendenti dai parametri di lavorazione utilizzati.

5.1.1 DSC

Tabella 23 - Risultati analisi DSC formulazioni PET

R-PET	cold cristallization							cold cristallization							
	Primo riscaldamento							Raffr.		Secondo riscaldamento					
	Tg [°C]	ΔHc [J/g]	Xc [%]	Tc [°C]	Tm [°C]	ΔHm [J/g]	Xc [%]	Tc [°C]	ΔHc [J/g]	Tg [°C]	ΔHc [J/g]	Tc [°C]	Tm [°C]	ΔHm [J/g]	Xc [%]
PET ext - neat	71	27,7	20	126	249	35,4	25	169	25,9	80	-	-	247	32,0	23
PET flakes	83	-	-	-	247	37,1	27	167	18,6	82	-	-	245	29,1	21
PET-0.5L	77	22,8	16	124	250	36,5	26	203	35,5	81	-	-	242	31,0	22
PET-0.5L+0.5AO	74	26,8	19	123	252	40,3	29	202	38,7	81	-	-	249	34,1	25
PET-0.5L+1AO	73	24,7	18	126	250	36,8	27	198	34,2	82	-	-	248	31,5	23
PET-0.3B ₂₅₂ +0.8B ₁₃₀	76	23,4	17	128	249	34,5	25	202	33,3	80	-	-	241	30,0	22
PET-0.6B ₂₅₂ +0.8B ₁₃₀	75	24,1	17	127	249	35,0	25	201	31,8	80	-	-	241	30,5	22
PET-0.5L+0.5T	76	20,9	15	121	250	33,8	24	204	30,1	81	-	-	243	28,9	21
PET-1T+0.8B ₁₃₀	76	22,9	17	128	251	33,1	24	203	30,9	81	-	-	243	27,9	20
PET-0.5L+1T	73	20,5	15	118	251	34,1	25	206	30,2	79	-	-	244	28,2	20

Dall'analisi DSC è possibile fare numerose valutazioni utili per verificare l'efficacia dei nucleanti utilizzati.

- **T_g:** la prima importante valutazione si ha analizzando i valori della temperatura di transizione vetrosa. È noto, come esposto in precedenza, che un PET cristallino avrà una T_g intorno a 80 °C, mentre se amorfo di circa 70 °C. Questo aspetto ci viene confermato subito dai risultati ottenuti dal primo riscaldamento. È, infatti, possibile notare come, nel caso della resina neat tal quale estrusa, la T_g nel primo riscaldamento sia intorno ai 71 °C mentre, il flakes, supera gli 80°C. Il granulo analizzato arriva, infatti, direttamente dal processo di compound dove, in uscita dalla testa dell'estrusore, il filamento viene immerso immediatamente in acqua fredda (circa 15 °C). Questo raffreddamento molto veloce (simile ad un quenching) non permette alla resina PET di cristallizzare, rimanendo molto amorfo. Nelle altre formulazioni dove sono presenti invece dei nucleanti, si vede come la T_g sia leggermente più alta (nell'intorno dei 75 °C). Sintomo che tutti i nucleanti hanno funzionato molto bene, aiutando la resina a cristallizzare.
- **Cristallizzazione da freddo:** altre valutazioni importanti si possono fare valutando se e in che misura avviene la cristallizzazione da freddo (tra la T_g e la T_m). La cristallinità ottenuta da freddo può anche essere intesa come la parte di resina che, durante il raffreddamento, non è riuscita a cristallizzare. Per questo motivo ci si aspetta di avere una cristallizzazione da freddo (arrivando da un quenching) nel primo riscaldamento piuttosto evidente. Nel secondo riscaldamento, invece, arrivando da un raffreddamento lento e graduale (10 °C/min) ci si aspetta che il materiale sia riuscito a cristallizzare e che quindi non sia più presente. Dai risultati è possibile, sia avere conferma di questo comportamento, sia vedere come il flakes non abbia cristallizzazione da freddo. Inoltre è possibile vedere che, nella resina neat, l'entalpia di cristallizzazione è più alta delle formulazioni che contengono additivi e rinforzanti. Altro sintomo che gli agenti sono stati utili per incrementare e velocizzare la cristallizzazione.
- **X_c:** uno dei parametri più importanti è, per forza di cose, la percentuale di cristallinità. Questa può essere calcolata, utilizzando come $\Delta H_{\infty} = 140 \text{ J/g}^{[38]}$, sia come percentuale di cristallinità finale del fuso oppure come la cristallinità di partenza del granulo. Si nota come alla fine del secondo riscaldamento si ottiene una percentuale di cristallinità sempre inferiore a quella ottenuta alla fine del primo. Questo deriva dal fatto che il quenching, descritto in precedenza subito dal filamento fuso in uscita dall'estrusore, viene subito solamente dal materiale esterno, mentre la frazione interna ha avuto il tempo necessario per cristallizzare. Il raffreddamento a 10 °C/min risulta produrre una resina leggermente meno cristallina. Un altro fattore però da considerare è che, nell'analisi del secondo riscaldamento tramite software, non viene considerata la cristallizzazione da freddo, essendo minima (ma non nulla). Questa semplificazione va a penalizzare il valore X_c del secondo riscaldamento risultato più basso e impreciso.
- **Raffreddamento:** anche la fase di raffreddamento può essere utile per valutare l'efficacia dei nucleanti. Utilizzando degli agenti nucleanti è noto, infatti, come il picco di cristallizzazione si "anticipi" verso temperature più alte. Proprio qui troviamo la differenza più grande con una temperatura di 170°C dei gradi privi di nucleanti contro i circa 200°C delle formulazioni con additivi.

Tutte queste informazioni confermano che tutti gli agenti nucleanti hanno funzionato bene.

Per valutare il grado di cristallinità ottenuto e provare a capire quale sia il nucleante più efficiente occorre fare prima una valutazione sul peso molecolare e sul conseguente MFI. Come detto in precedenza, delle molecole corte, essendo libere di muoversi con più facilità, riescono ad organizzarsi più velocemente producendo un materiale più cristallino. Tuttavia, le caratteristiche meccaniche ne risentiranno producendo un materiale più fragile.

Al fine di fare questa valutazione, sono state calcolate le viscosità intrinseche delle formulazioni PET essendo, quest'ultimo, un parametro collegato direttamente al peso molecolare. I valori vengono mostrati in tabella 24.

Tabella 24 - IV formulazioni PET

R-PET	VISCOSITÀ INTRINSECA MEDIA [dl/g]
PET flakes	0,789
PET-0.5L	0,715
PET-0.5L+0.5AO	0,472
PET-0.5L+1AO	0,651
PET-0.3B ₂₅₂ +0.8B ₁₃₀	0,672
PET-0.6B ₂₅₂ +0.8B ₁₃₀	0,674
PET-0.5L+0.5T	0,650
PET-1T+0.8B ₁₃₀	0,661
PET-0.5L+1T	0,594
PET-0.5L+GF15	0,554
PET-0.5L+GF25	0,577

Questi valori IV risultano essere molto significativi ed importanti per commentare il comportamento meccanico e termico delle formulazioni prodotte.

È possibile vedere come si parta da un flakes con un grado di viscosità molto alto per essere un materiale riciclato. Sintomo che il prodotto PETALO è un ottimo materiale, efficiente e all'avanguardia. Tuttavia, è possibile vedere in alcune formulazioni, come il PET-0.5L+0.5AO e il PET-0.5L+1T, come la viscosità si sia abbassata notevolmente durante il processo di compound. È bene quindi tener presente anche questi fattori per valutare il valore di cristallinità ottenuto dall'analisi DSC. La teoria insegna infatti che due materiali con lo stesso grado di cristallinità X_c ma con viscosità intrinseche molto differenti avranno caratteristiche meccaniche differenti. Inoltre, è possibile che, subendo un nuovo riscaldamento e raffreddamento, durante lo stampaggio a iniezione le proprietà del materiale cambino ancora.

In figura 37 si mostrano le curve in off-set del primo riscaldamento delle formulazioni con i nucleanti. È possibile vedere come tutte le formulazioni presentino una evidente trasformazione esoterma corrispondente alla cristallizzazione da freddo. Più interessante la differenza tra le curve DSC del PET in scaglia e PET tal quale estruso mostrato in figura 38. È possibile vedere, infatti, come il PET flakes sia privo di cristallizzazione da freddo.

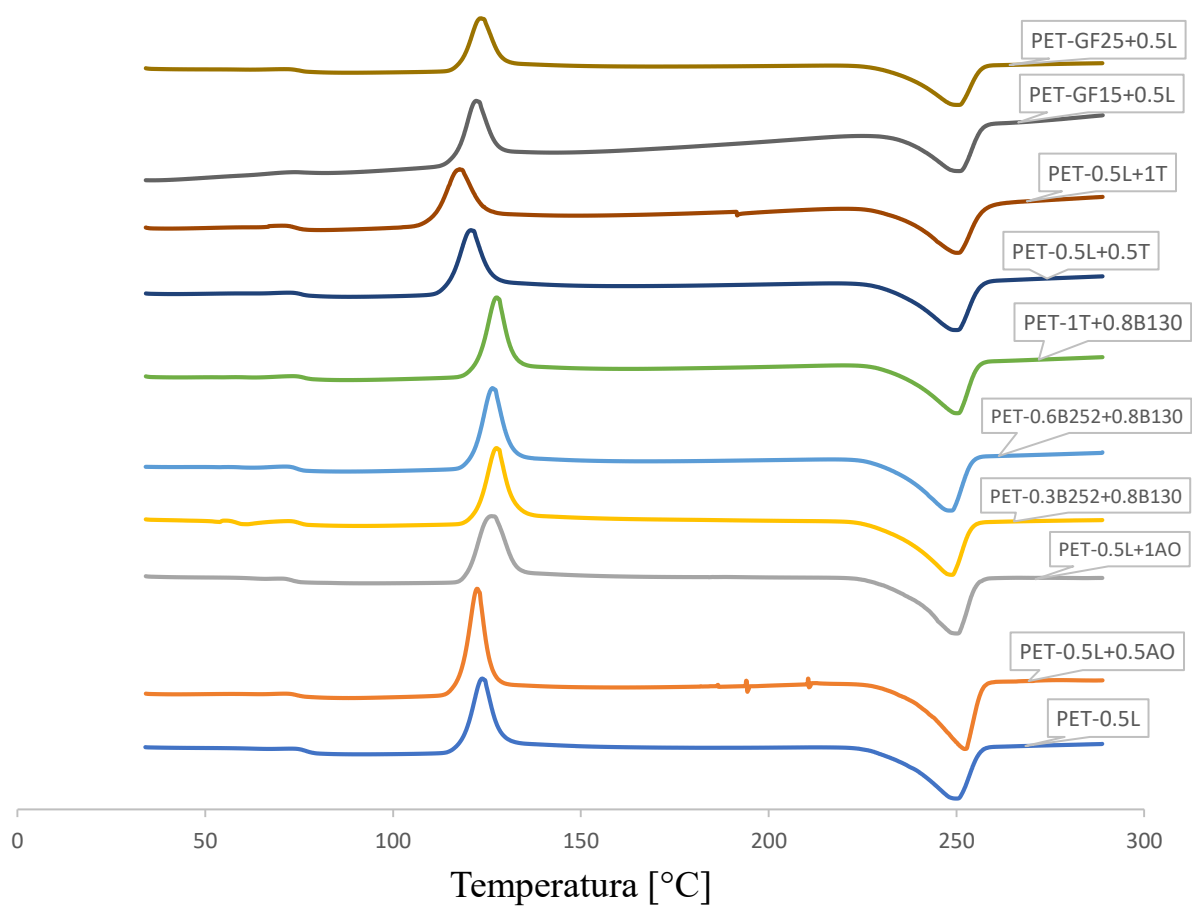


Figura 37 - Curve DSC del primo riscaldamento in Off-set

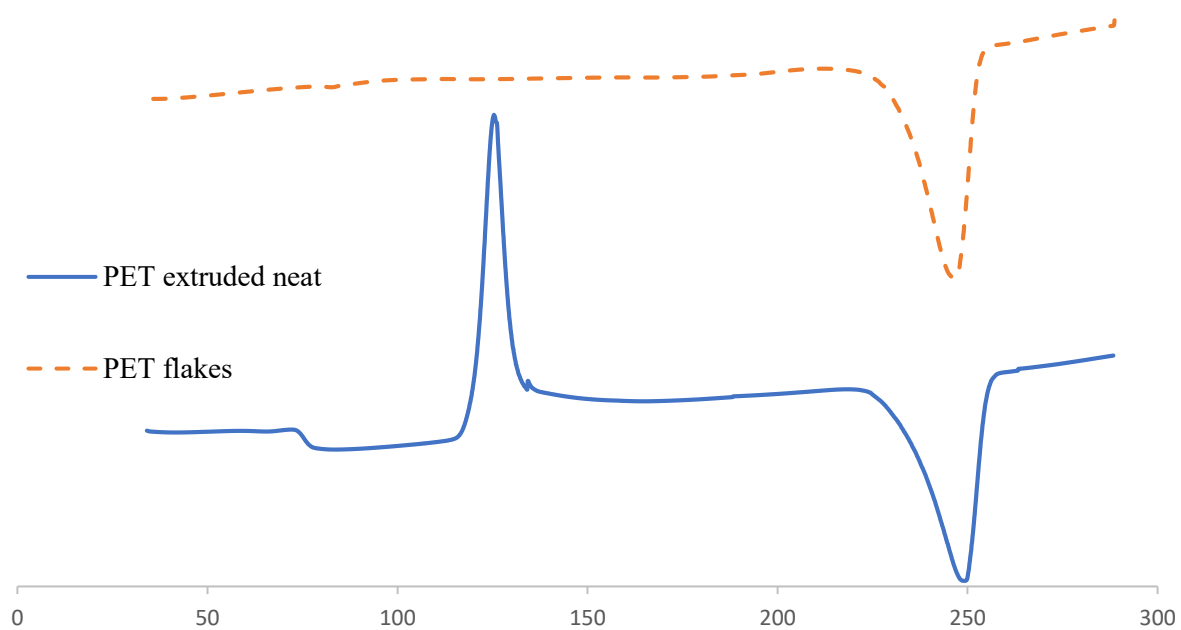


Figura 38 - Confronto in off-set curve DSC di primo riscaldamento tra PET flakes e PET extruded neat

5.1.2 TGA

Tabella 25 - Risultati TGA in azoto formulazioni R-PET

AZOTO			
R-PET	T5% [°C]	DTG picco [°C]	Residuo [%]
PET-0.5L	405	445	13,5
PET-0.5L+0.5AO	395	438	13,3
PET-0.5L+1AO	399	440	11,6
PET-0.3B ₂₅₂ +0.8B ₁₃₀	394	438	11,8
PET-0.6B ₂₅₂ +0.8B ₁₃₀	398	439	12,8
PET-0.5L+0.5T	397	437	13,2
PET-1T+0.8B ₁₃₀	397	436	14,7
PET-0.5L+1T	396	436	14,1

Tabella 26 - Risultati TGA in aria formulazioni R-PET

ARIA				
R-PET	T5% [°C]	DTG picco [°C]		Residuo [%]
PET-0.5L	397	446	562	0,1
PET-0.5L+0.5AO	394	441	560	0,1
PET-0.5L+1AO	396	447	578	0,1
PET-0.3B ₂₅₂ +0.8B ₁₃₀	396	441	604	0,3
PET-0.6B ₂₅₂ +0.8B ₁₃₀	398	441	592	0,5
PET-0.5L+0.5T	398	446	569	0,6
PET-1T+0.8B ₁₃₀	395	446	580	1,2
PET-0.5L+1T	398	447	566	1,2

Dai risultati riportati in tabella 26 è possibile vedere come tutte le formulazioni presentino un residuo molto basso. Gli additivi utilizzati sono tutti di tipo organico ad eccezione del talco, per il quale infatti si osserva un residuo finale più elevato rispetto alle altre formulazioni. La stabilità termica è pressoché identica per tutti i materiali.

5.1.3 TRAZIONE

Le prove di trazione sono state effettuate anche su queste formulazioni sebbene siano dedicate solamente allo studio dell'effetto dei nucleanti. Questo per poter valutare la dipendenza delle caratteristiche meccaniche con il peso molecolare e le diverse caratteristiche morfologiche.

Tabella 27 - Risultati prova di trazione formulazioni R-PET

R-PET	Modulo Elastico [MPa]		Sforzo di snervamento [MPa]		Deformazione allo snervamento [%]		Sforzo a rottura [MPa]		Deformazione a rottura [%]	
	Media	DevSt	Media	DevSt	Media	DevSt	Media	DevSt	Media	DevSt
PET-0.5L	2703	31	66	1	4,2	0,1	8	2	34	4
PET-0.5L+0.5AO	2787	37	49	7	2,0	0,4	50	7	2	1
PET-0.5L+1AO	2634	66	64	2	4,0	0,3	32	28	29	30
PET-0.3B ₂₅₂ +0.8B ₁₃₀	2511	16	60	1	4,0	0,1	3	2	89	41
PET-0.6B ₂₅₂ +0.8B ₁₃₀	2532	21	60	1	4,0	0,1	2	1	60	13
PET-0.5L+0.5T	2752	48	63	8	3,6	0,9	24	29	17	13
PET-1T+0.8B ₁₃₀	2656	62	62	1	4,0	0,1	1	0	29	2
PET-0.5L+1T	2856	83	67	2	3,6	0,5	67	2	4	1

Dai valori ottenuti è possibile notare come troppi risultati presentano una deviazione standard dell'allungamento a rottura troppo alta. I risultati confermano come il peso molecolare e i parametri di lavorazione siano stati determinanti per i test. Le prove del PET-0.5L+0.5AO e del PET-0.5L+1T forniscono informazioni molto importanti, evidenziando un comportamento fragile con una fase plastica praticamente nulla. Il materiale non riesce infatti a snervare. Queste formulazioni presentano, infatti, una bassa viscosità intrinseca, soprattutto il PET-0.5L+0.5AO, ed i valori più alti di cristallinità finali.

Le altre formulazioni presentano, invece, una deviazione standard troppo elevata. Questo comportamento è da imputare ad una cristallizzazione non omogenea dei provini con dei punti di discontinuità interni nel materiale. In questa resina, infatti, a differenza del Breteche, non sono presenti corpi estranei e appare molto pura. Per valutare in modo completo i risultati è quindi necessario valutare le schede di stampaggio, ma soprattutto la temperatura dello stampo utilizzata. A conferma di quello che è stato detto in precedenza, i provini sono stati prodotti con lo stampo ad una temperatura di 50 °C in modo da riuscire a produrli in tempi ciclo ragionevoli e facilitarne l'estrazione. Tuttavia, questo ha prodotto dei componenti con una forte discontinuità morfologica, con uno strato esterno molto amorfo ed una zona interna cristallina.

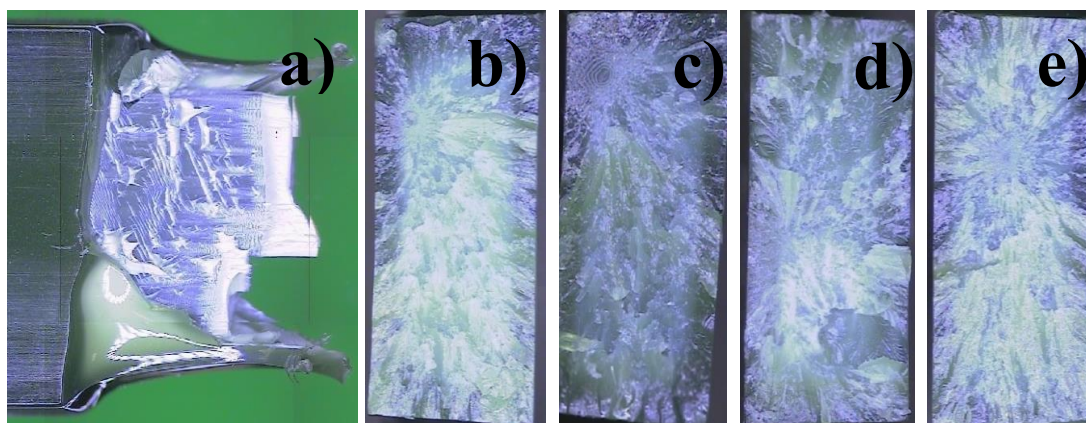
5.1.4 IMPATTO

Tabella 28 - Risultati prova d'impatto IZOD formulazioni R-PET

R-PET	Tipo d'intaglio	IZOD con intaglio (23 °C) [kJ/m ²]		Tipo di rottura
		Media	DevSt	
PET-0.5L	A	3,6	0,9	C
PET-0.5L+0.5AO	A	2,3	0,8	C
PET-0.5L+1AO	A	2,9	0,4	C
PET-0.3B ₂₅₂ +0.8B ₁₃₀	A	4,2	0,9	C
PET-0.6B ₂₅₂ +0.8B ₁₃₀	A	4,2	0,7	C
PET-0.5L+0.5T	A	3,5	0,9	C
PET-1T+0.8B ₁₃₀	A	3,7	0,4	C
PET-0.5L+1T	A	2,9	0,7	C

I valori di resilienza misurati presentano una deviazione standard accettabile ma risultano essere particolarmente bassi. Anche da queste prove è possibile vedere quanto il peso molecolare abbia influenzato il comportamento meccanico. Le formulazioni PET-0.5L+1AO e PET-0.5L+1T risultano avere, infatti, i valori di resilienza più bassi.

5.1.5 ANALISI MORFOLOGICA



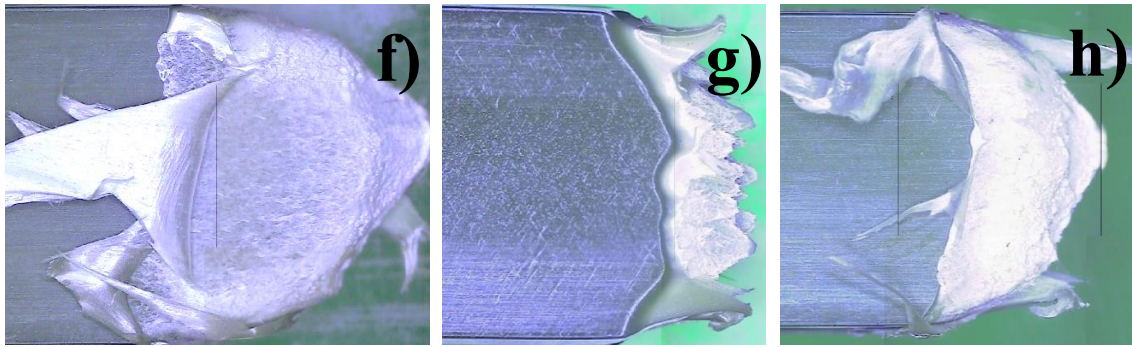


Figura 39 - Analisi morfologica PET

*a) PET-0.5L, b) PET-0.5L+0.5AO, c) PET-0.5L+1AO, d) PET-0.3B₂₅₂+0.8B₁₃₀,
e) PET-0.6B₂₅₂+0.8B₁₃₀, f) PET-0.5L+0.5T, g) PET-1T+0.8B₁₃₀, h) PET-0.5L+1T*

Nelle immagini mostrate è possibile valutare qualche aspetto importante. Il primo risultato interessante è la presenza di una zona esterna molto amorfa del provino (di colore più scuro nelle immagini) ed una molto cristallina interna (più chiara) presente in tutti i provini.

Nelle immagini relative ai materiali PET-0.5L+0.5AO e PET-0.5L+1AO è possibile vedere visivamente quanto i materiali siano più cristallini e disomogenei rispetto alle altre formulazioni.

Un'ulteriore informazione riguarda il comportamento delle due zone del materiale durante la trazione. È possibile infatti vedere quanto queste si comportino in maniera differente: infatti, la zona amorfa riesce ad allungarsi sfibrandosi; mentre quella cristallina rimane rigida e compatta generando un'elevata resistenza all'allungamento. Le due zone, alla rottura, si presentano separate. Questo comportamento si verifica maggiormente per le formulazioni che mantengono un peso molecolare alto.

5.1.6 CONCLUSIONI SUI NUCLEANTI

Le analisi effettuate sono servite per mostrare che tutti i nucleanti utilizzati sono efficaci. Inoltre è stato possibile valutare quanto le caratteristiche meccaniche del PET siano dipendenti con le condizioni di lavorazione.

I risultati delle prove precedenti tengono conto di una moltitudine di fattori che impediscono un semplice ed immediato confronto fra gli effetti dei vari nucleanti. In primis sarebbe opportuno, per semplificare lo studio, avere tutti i materiali con una viscosità intrinseca molto simile. Tuttavia, questa ottimizzazione risulterebbe essere molto difficile e dispendiosa da raggiungere.

A questo livello di studio è importante precisare che non viene ricercata l'ottimizzazione delle formulazioni bensì una indicazione sulle principali problematiche della resina PET riciclata e su quali potrebbero essere gli additivi in grado di risolverle.

Sarà importante effettuare uno studio successivo sull'ottimizzazione del tempo ciclo e della temperatura dello stampo in modo da cercare di rendere confrontabili i tempi di produzione dei componenti mediante resine vergini e riciclate.

5.2 EFFETTO DEGLI AGENTI RINFORZANTI

Lo studio delle proprietà meccaniche risulta fondamentale per capire se l'R-PET è in grado di sostituire due materiali efficienti come il PBT e la PA66.

5.2.1 DSC

Tabella 29 - Risultati analisi DSC formulazioni R-PET

R-PET	cold cristallization							cold cristallization							
	Primo riscaldamento							Raffr.		Secondo riscaldamento					
	Tg [°C]	ΔHc [J/g]	Xc [%]	Tc [°C]	Tm [°C]	ΔHm [J/g]	Xc [%]	Tc [°C]	ΔHc [J/g]	Tg [°C]	ΔHc [J/g]	Tc [°C]	Tm [°C]	ΔHm [J/g]	Xc [%]
PET neat	71	27,7	20	125	249	35,4	25	179	25,9	80	-	-	247	32,0	23
PET-0.5L+GF15	76	19,4	16	122	251	29,1	25	206	27,1	80	-	-	244	23,9	20
PET-0.5L+GF25	76	16,6	16	123	250	27,2	26	206	25,1	81	-	-	244	22,4	22

Dai risultati mostrati in tabella 29 è possibile vedere come la fibra di vetro utilizzata per incrementare le proprietà meccaniche della resica agisca comunque come agente nucleante. In linea teorica sarebbe quindi possibile non utilizzare additivi nucleanti ma affidarsi solamente alla fibra di vetro, andando a semplificare anche la formulazione prodotta. Sarà però necessaria verificare questa valutazione durante lo studio futuro di ottimizzazione della temperatura dello stampo e del tempo ciclo. I nucleanti devono, infatti, essere un supporto agli agenti rinforzanti per aiutare a diminuire il tempo ciclo.

5.2.2 TGA

Tabella 30 - Risultati analisi TGA in azoto formulazioni R-PET

AZOTO			
R-PET	T5% [°C]	DTG picco [°C]	Residuo [%]
PET-0.5L+GF15	400	438	28,1
PET-0.5L+GF25	401	437	36,6

Tabella 31 - Risultati analisi TGA in aria formulazioni R-PET

ARIA				
R-PET	T5% [°C]	DTG picco [°C]		Residuo [%]
PET-0.5L+GF15	396	447	565	18,2
PET-0.5L+GF25	397	448	570	24,3

I risultati mostrano la bontà della formulazioni prodotte presentando un errore % nel residuo minore del 5%.

5.2.3 HDT

I risultati del test HDT sulle formulazioni caricate con fibra di vetro sono utili per valutare la temperatura massima di utilizzo. Questa temperatura è legata fortemente al punto di rammollimento Vicat. Un polimero, se particolarmente amorfo, sopra alla T_g perde le capacità di carico. Mentre, per un materiale molto cristallino, la perdita di carico sarà prossima al punto di fusione T_m . In tabella 32 si mostrano i risultati del test HDT.

Tabella 32 - Risultati test HDT formulazioni PET caricate fibra vetro

HDT [°C]	
PET-0.5L+GF15	81,7
PET-0.5L+GF25	87,1

I valori di HDT risultanti mostrano un materiale incapace di resistere ad alte temperature. Quasi subito dopo aver superato la temperatura di transizione vetrosa il materiale cede. Questo comportamento conferma che il materiale si comporta come un polimero amorfo. Con la fibra di vetro, infatti, il valore di HDT dovrebbe addirittura aumentare e, se fosse semi cristallino, dovrebbe essere intorno ai 230 °C. Questo risultato conferma che con i parametri di stampaggio utilizzati sono stati prodotti dei provini molto amorfi.

Non è sbagliato pensare però che, anche durante questo test, il peso molecolare basso abbia influenzato la prova. Delle catene molto corte riescono a resistere meno ad alte temperature. In figura 24 è infatti possibile notare come entrambe le formulazioni presentino un grado di viscosità intrinseca minore di 0,6. Questo comportamento sarà decisivo nel confronto con il PA66 e il PBT, essendo utilizzati per produrre componenti sotto cofano.

5.2.4 TRAZIONE

Tabella 33 - Risultati prova di trazione formulazioni R-PET

R-PET	Modulo Elastico [MPa]		Sforzo di snervamento [MPa]		Deformazione allo snervamento [%]		Sforzo a rottura [MPa]		Deformazione a rottura [%]	
	<i>Media</i>	<i>DevSt</i>	<i>Media</i>	<i>DevSt</i>	<i>Media</i>	<i>DevSt</i>	<i>Media</i>	<i>DevSt</i>	<i>Media</i>	<i>DevSt</i>
PET-0.5L+GF15	6076	148	104	2	2,3	0,1	104	2	2,3	0,1
PET-0.5L+GF25	8041	111	129	1	2,8	0,1	125	1	3,6	0,2

In tabella 33 è possibile vedere come la fibra di vetro riesca ad incrementare notevolmente il modulo elastico e lo sforzo a snervamento. In compenso l'allungamento a rottura si riduce notevolmente, presentando un comportamento particolarmente fragile.

Il comportamento del PET-GF15 è importante da approfondire. Si nota, infatti, che questo materiale si comporta esattamente come si comportava il PET-0.5L+0.5AO ovvero in modo totalmente fragile. In tutte le prove è, infatti, possibile trovare lo sforzo di snervamento uguale allo sforzo a rottura e con le deformazioni identiche.

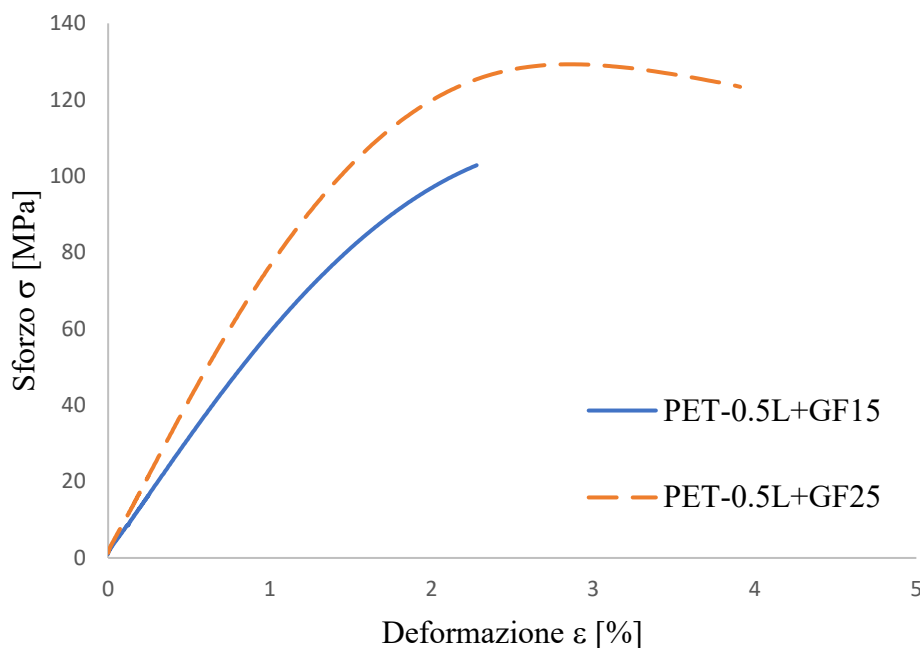


Figura 40 - Curve prova di trazione formulazioni R-PET

5.2.5 IMPATTO

Tabella 34 - Risultati prova d'impatto IZOD formulazioni R-PET

R-PET	Tipo d'intaglio	IZOD con intaglio (23 °C) [KJ/m ²]		Tipo di rottura
		Media	DevSt	
PET-0.5L+GF15	A	4,3	0,3	C
PET-0.5L+GF25	A	7,0	1,3	C

La prova d'impatto mostra come la fibra di vetro riesca ad opporsi alla propagazione del difetto e ad incrementare l'energia finale rispetto alle formulazioni non caricate. Tuttavia entrambi i materiali risultano avere una resilienza particolarmente bassa.

5.2.6 ANALISI MORFOLOGICA

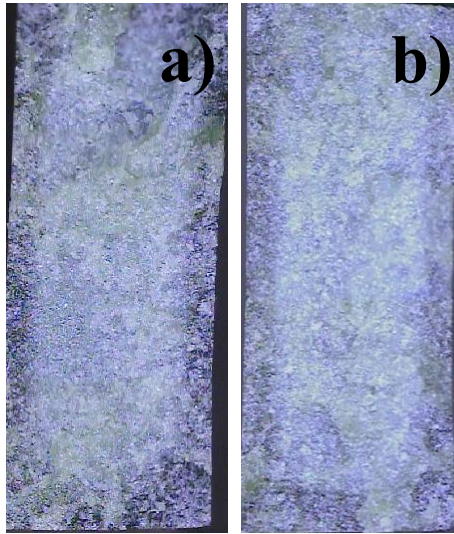


Figura 41 - Analisi morfologica formulazioni R-PET. a) PET-0.5L+GF15. b) PET-0.5L+GF25

Nelle immagini mostrate è possibile notare la differenza di concentrazione delle fibra di vetro (concentrazione di puntini bianchi). Inoltre, si nota come rimangano presenti le due zone amorse/cristalline.

6. VALUTAZIONE CRITICA DEI RISULTATI

Una volta effettuate ed analizzate le formulazioni è stato portato a termine uno studio di confronto delle proprietà con i materiali di riferimento, in modo da poter portare a termine una valutazione critica completa dei materiali sviluppati, anche in relazione al loro valore economico.

6.1 PROPRIETÀ MATERIALI DI RIFERIMENTO

Le proprietà e le caratteristiche dei materiali di riferimento sono state derivate attraverso le stesse analisi effettuate per le formulazioni da riciclo.

Nel dettaglio, sono state studiate le caratteristiche meccaniche in modo da poterle confrontare con le proprietà delle altre formulazioni. Di seguito si riportano le proprietà rilevate durante i test effettuati sui materiali di riferimento.

Occorre precisare che i risultati della Poliammide si riferiscono al materiale condizionato (minimo 24 ore a 23 °C con una umidità relativa del 50%).

Tabella 35 - Risultati prova di trazione materiali di riferimento

PROVA DI TRAZIONE	Modulo Elastico [MPa]		Sforzo di snervamento [MPa]		Deformazione allo snervamento [%]		Sforzo a rottura [MPa]		Deformazione a rottura [%]	
	Media	DevSt	Media	DevSt	Media	DevSt	Media	DevSt	Media	DevSt
PA66-GF30	6053	158	121,1	1,4	5,1	0,3	120,2	2,0	5,4	0,3
PBT-GF30	7682	170	108,8	0,6	3,2	0,1	108,0	1,3	3,6	0,1
PP-T10	1192	18	18,3	0,1	7,0	0,1	13,5	0,7	21,6	2,9
PP-T20	2256	11	26,3	0,1	4,0	0,1	22,9	1,0	6,9	1,0
PP-T30	1820	14	17,4	0,1	3,5	0,1	13,6	0,2	12,6	0,8
PP-(GF15+T15)	3320	27	40,2	0,2	2,1	0,1	39,2	0,4	3,2	0,2

Tabella 36 - Risultati prova d'impatto IZOD materiali di riferimento

PROVA D'IMPATTO	Tipo d'intaglio	IZOD con intaglio (23 °C) [kJ/m ²]		Tipo di rottura
		Media	DevSt	
PA66-GF30	A	19,93	0,71	C
PBT-GF30	A	17,16	1,97	C
PP-T10	A	42,63	1,40	C
PP-T20	A	3,99	0,77	C
PP-T30	A	13,54	1,88	C
PP-(GF15+T15)	A	5,12	0,42	C

6.2 CONFRONTO DELLE PROPRIETÀ

Una volta ottenuti tutti i risultati si può facilmente effettuare un confronto per vedere quali formulazioni sono in grado di sostituire le materie prime vergini.

Di seguito si riportano le formulazioni aventi caratteristiche più simili al materiale da sostituire. Si riporta anche il valore del tempo ciclo per poter fare delle valutazioni preliminari sulle differenze processuali dei materiali. È importante considerare che questi tempi sono solo indicazioni di massima e derivano dalle schede di stampaggio utilizzate per produrre i provini. Il tempo ciclo non è stato ottimizzato in ottica di una produzione continuativa, bensì cercando di produrre dei provini senza difetti estetici e bave.

Tabella 37 - Confronto e possibili soluzioni in sostituzione della PA66

PA66	Modulo Elastico [MPa]	Sforzo di snervamento [MPa]	Deformazione a rottura [%]	IZOD [kJ/m²]	HDT [°C]	Tempo ciclo [s]
PA66-GF30	6053	121	5,4	19,9	230	54
PET-0.5L+GF15	6076	104	2,3	4,3	82	64
PET-0.5L+GF25	8041	129	3,6	7,0	87	59

In tabella 37 è possibile vedere come entrambe le formulazioni effettuate con il PET potrebbero sostituire meccanicamente la Poliammide se non fosse per il valore troppo basso dell'IZOD. Si nota come le caratteristiche meccaniche siano state raggiunte con una quantità di fibra minore rispetto al materiale vergine.

Il problema più serio però si riscontra nella temperatura HDT. I materiali PET, in confronto con la Poliammide si presentano molto meno resistente ad alte temperature. Ricordando che la PA66 come il PBT sono utilizzati per produrre componenti sotto cofano, questo parametro va ad incidere notevolmente sulla valutazione dei risultati. Sarà importante quindi effettuare uno studio di ottimizzazione della temperatura dello stampo per cercare di produrre dei provini più cristallini così l'HDT.

Il problema della resilienza richiederà uno studio successivo in quanto troppo basso. Sarà necessario effettuare quindi delle nuove formulazioni con degli additivi che riescano ad innalzare questo valore.

Tabella 38 - Confronto e possibili soluzioni in sostituzione del PBT

PBT	Modulo Elastico [MPa]	Sforzo di snervamento [MPa]	Deformazione a rottura [%]	IZOD [kJ/m²]	HDT [°C]	Tempo ciclo [s]
PBT-GF30	7682	109	3,6	17,2	202	45,5
PET-0.5L+GF25	8041	129	3,6	7,0	87	59

Per quanto riguarda il PBT è possibile vedere in tabella 38 come solo una formulazione è in grado di sostituirlo. Sul modulo elastico, lo sforzo di snervamento e la deformazione a rottura % non si hanno problemi; anzi si ottiene un materiale anche più performante. Problemi persistenti sono la resilienza e l'HDT per i quali valgono le stesse valutazioni effettuate in precedenza con la PA66. Saranno quindi necessari, come nel caso della Poliammide, degli studi futuri per cercare di innalzare la resistenza all'impatto ed effettuare uno studio di ottimizzazione sulla temperatura dello stampo.

Tabella 39 - Confronto e possibili soluzioni in sostituzione del PP-T10

PP-T10	Modulo Elastico [MPa]	Sforzo di snervamento [MPa]	Deformazione a rottura [%]	IZOD [kJ/m²]
PP-T10	1192	18,3	21,6	42,6
PP200 neat	1163	26,0	23,0	5,5
PP200-T10	1569	26,0	14,8	5,3
PP ext-neat	1117	25,8	19,7	7,1
PP-T10	1424	25,3	14,9	5,1

Essendo il polipropilene un materiale più facile da lavorare tramite stampaggio a iniezione e con meno problematiche rispetto al PET, i tempi ciclo risultano avere meno interesse. Per questo motivo, al livello di studio attuale, non li consideriamo.

In tabella 39 è possibile vedere quanto tutte le formulazioni, anche quelle non caricate, abbiano un modulo elastico ed uno sforzo di snervamento superiori o pressoché simili. Tuttavia, i problemi più seri risiedono nella deformazione a rottura, a volte troppo bassa, e nel valore della resilienza che risulta essere quasi 10 volte inferiore. Saranno necessarie quindi delle nuove formulazioni con degli additivi elastomerici al fine di innalzare la resilienza.

Per quanto riguarda la deformazione a rottura, si ricorda quanto questo valore fosse variabile in alcune prove per via della grossa quantità di corpi estranei e di discontinuità all'interno del materiale. È possibile considerare questo comportamento una caratteristica vera e propria del materiale riciclato.

Tabella 40 - Confronto e possibili soluzioni in sostituzione del PP-T20

PP-T20	Modulo Elastico [MPa]	Sforzo di snervamento [MPa]	Deformazione a rottura [%]	IZOD [kJ/m²]
PP-T20	2256	26,3	6,9	4,0
PP200-T30	2379	24,7	8,9	4,7
PP-T30	2248	25,1	7,2	3,3

Per quanto riguarda il PP-T20 è possibile vedere in tabella 40 come entrambe le formulazioni dei due Bretene con una percentuale di talco del 30% siano in grado di sostituire la materia

vergine. Entrambe le formulazioni riescono ad avere delle proprietà meccaniche superiori o al limite simili al Polipropilene vergine.

Per questo materiale non sono quindi richiesti sviluppi futuri.

Tabella 41 - Confronto e possibili soluzioni in sostituzione del PP-T30

PP-T30	Modulo Elastico [MPa]	Sforzo di snervamento [MPa]	Deformazione a rottura [%]	IZOD [kJ/m²]
PP-T30	1820	17,4	12,6	13,5
PP200-T20	1956	25,5	10,1	4,3
PP-T20	1935	25,0	10,7	3,9

Le caratteristiche meccaniche del PP-T30 sono simili alle due formulazioni effettuate con il talco al 20%. Si vede come anche la deformazione a rottura risulta essere simile. Per quanto riguarda la resilienza, invece, il valore è basso e anche in questo caso sono necessarie delle formulazioni con additivi elastomerici ad innalzare il valore dell'IZOD.

Tabella 42 - Confronto e possibili soluzioni in sostituzione del PP-(GF15+T15)

PP-(GF15+T15)	Modulo Elastico [MPa]	Sforzo di snervamento [MPa]	Deformazione a rottura [%]	IZOD [kJ/m²]
PP-(GF15+T15)	3320	40,2	3,2	5,1
PP200-GF20	3811	42,1	2,3	5,7
PP200-(GF10+T20)	3840	38,8	2,9	7,2

In tabella 42 è possibile vedere come 2 formulazioni del Bretene PP 200 siano una valida soluzione per sostituire il PP vergine. Entrambe infatti riescono ad avere delle proprietà meccaniche molto simili, se non superiori, al grado commerciale. In questo caso non sono richiesti degli studi e sviluppi ulteriori.

6.3 ANALISI DEI COSTI

Per una completa valutazione critica dei risultati ottenuti, occorre non solo considerare le proprietà meccaniche e termiche delle formulazioni ma utilizzare anche un approccio aziendale che contempli quindi anche gli aspetti economici. Parametri fondamentali saranno quindi non solo le differenze di costo formula tra il vergine ed il riciclato, ma anche le differenze nei parametri di produzione; uno su tutti il tempo ciclo. Le analisi dei costi che si possono effettuare ad oggi sono ancora approssimative, ma potenzialmente utili per valutare le formulazioni studiate fino ad ora.

Valutazioni interessanti riguardano anche le differenze di costi processuali che coinvolgono le materie prime vergini e i materiali da post-consumo. I processi sono, infatti, completamente

differenti ed è utile valutare quali siano i costi che incidono maggiormente sul processo di recupero delle materie prime seconde.

Per le differenze di costo tra le due categorie di materiale è importante puntualizzare come il prezzo della materia prima vergine è direttamente dipendente, oltre alla quantità acquistata, anche dal prezzo del petrolio. Il materiale da post-consumo invece mantiene la dipendenza con la quantità, ma perde quella con il petrolio, non essendo più considerato (a livello di mercato) un materiale derivante dal petrolio stesso.

A questo punto è possibile studiare le differenze tra i due modelli di produzione del materiale riciclato e vergine. Il processo di recupero e selezione è già stato trattato nei capitoli precedenti. Prendendo come esempio il modello italiano, possiamo cercare di valutare il costo finale del materiale da post-consumo dividendo il processo in step.

1. **Costo Raccolta, Stoccaggio e Divisione:** attualmente, in Italia, il processo di raccolta, stoccaggio e divisione viene operato interamente da Corepla. Il materiale recuperato viene poi venduto tramite aste telematiche alle aziende consorziate. Non esiste quindi un costo fisso per il materiale e le uniche informazioni che possiamo utilizzare sono dei prezzi medi.

Utilizzando il documento sulla relazione sulla gestione del 2017 di Corepla i prezzi medi di vendita dei prodotti PET e HDPE sono stati rispettivamente 0,30 €/kg e 0,37 €/kg. Mentre per gli imballaggi in PP il prezzo è stato di 0,12 €/kg.

2. **Costo Recupero:** le aziende che acquistano il materiale da Corepla devono poi procedere con il trattamento di recupero anch'esso trattato nei capitoli precedenti. Il prodotto finale può essere in scaglia/flakes (come nel caso del PETALO venduto da Dentis s.r.l.) oppure in granulo (come nel caso del Bretene di Breplast spa). Il costo del processo è a noi ignoto, essendo informazioni riservate interne alle aziende. Per commentare il modello e fare delle valutazioni generali, dobbiamo ipotizzare che tutte le aziende utilizzino gli stessi impianti, gli stessi processi, abbiano le stesse spese e vendano il prodotto finale con lo stesso margine. Conoscendo quindi il prezzo a cui viene venduto il flakes o il granulo possiamo valutare il costo del recupero e del trattamento. Ovviamente, ci si aspetta che un prodotto in granulo avrà un costo maggiore avendo nel processo un passaggio in più (l'estrusione).

Nel nostro caso: **PETALO:** 1,10 €/kg, **Bretene PP:** 0,7 €/kg, **Bretene PP200:** 0,9 €/kg

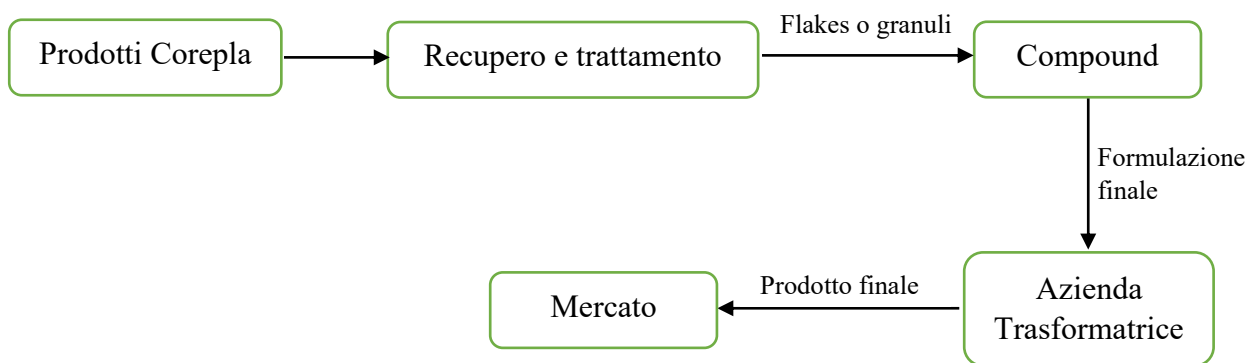
3. **Costo formula:** trattando dei materiali riciclati, come abbiamo visto dalle analisi effettuate, sono necessari additivi e rinforzanti. Nel caso dell'R-PP potrebbero essere in quantità identiche a quelle da utilizzare con il materiale vergine ma, nel caso dei poliesteri, potrebbero essere necessari chain extender, agenti nucleanti e distaccanti che comportano un incremento del costo formula finale. Per semplificare il modello, si ipotizzano note a priori le formulazioni, trascurando quindi i costi di ricerca e di consulenza. È importante sottolineare come le aziende specializzate nel recupero e nel trattamento del materiale da post-consumo in generale, non forniscano un servizio di compoundatura completo. È necessario, quindi, acquistare il granulo o il flakes e,

successivamente, creare la formulazione finale internamente (se l'azienda trasformatrice è provvista di un reparto compound), oppure passare attraverso aziende compoundatrici specializzate. Ovviamente questo step incrementa notevolmente il costo della formula finale. Come prima approssimazione, considerando che le quantità percentuali di additivi nucleanti utilizzate sono minime, possiamo considerare questo costo trascurabile. Non lo sarà invece quello degli additivi rinforzanti.

Costo Compoundatura: 0,3 €/kg, **Talco:** 0,3 €/kg, **Fibra di vetro:** 0,5 €/kg

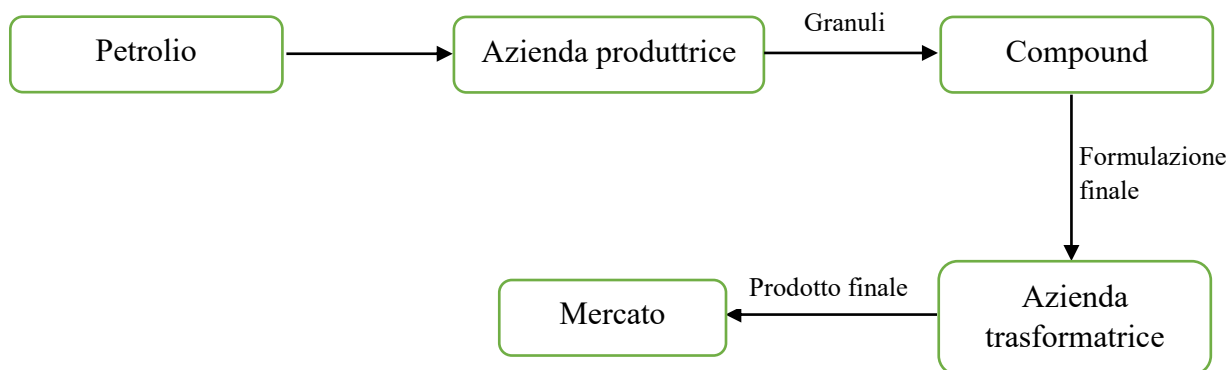
4. **Differenze processuali:** bisogna considerare i costi di tipo indiretto che derivano dal cambio dei parametri di processo. Prendendo in esempio il caso di FIAT, nel momento in cui essa dovesse cominciare ad utilizzare l'R-PET sostituendo materiali come PA o PBT o PC molto utilizzati nel settore auto, utilizzerebbe dei parametri di processo differenti: ad esempio, differenti pressioni, velocità, temperature dello stampo, temperature della vite, tempo ciclo o trattamenti di essiccazione. Queste variazioni potrebbero andare ad innalzare o anche a diminuire il costo finale del componente.

A questo livello di studio queste differenze vengono trascurate non avendo abbastanza informazioni.



Per quanto riguarda invece il modello di produzione dei polimeri plastici vergini, il petrolio risulta essere la materia prima. Attraverso la reazione di polimerizzazione dei monomeri si producono i principali polimeri utilizzati oggi. Successivamente, il polimero base viene additivato e/o rinforzato in modo da proporre sul mercato diversi gradi e formulazioni. Quest'ultimo passaggio è del tutto identico al passaggio di compound nel modello visto in precedenza per arrivare alla formulazione finale.

Da questo brevissimo riassunto sulla produzione delle materie prime è possibile vedere quanto i passaggi che portano al prodotto finale siano minori. Quello che possiamo utilizzare per il nostro studio è il prezzo di vendita delle materie prime utilizzate da FIAT, tenendo in considerazione che il prezzo dei polimeri cambia fortemente in relazione all'andamento del prezzo del petrolio ed alla quantità acquistata.



I costi di ogni singolo passaggio sono difficili da calcolare ma, nel nostro caso, è possibile considerare il prezzo di mercato dei materiali di riferimento che abbiamo utilizzato. Tuttavia, è importante considerare come il prezzo di questi materiali sia fortemente dipendente dall'andamento del prezzo del petrolio.

I prezzi mostrati in tabella 43 sono stati presi dal portale PlasticFinder, piattaforma che offre servizi commerciali per lo scambio di polimeri, additivi e masterbatch. Il sito PlasticFinder, nato in Italia come startup nel 2016, oggi si sta affermando in territorio europeo nel settore della compra-vendita online. In tabella 44, invece, si mostrano i prezzi arrotondati per eccesso ed approssimativi delle formulazioni potenzialmente adatte a sostituire i materiali di riferimento.

Tabella 43 - Prezzi di mercato materiali di riferimento

MATERIALI DI RIFERIMENTO	PREZZO DI MERCATO [€/kg]
PBT-GF30	4,00
PA66-GF30	3,80
PP-T10	1,80
PP-T20	1,80
PP-T30	1,80
PP-(GF15+T15)	2,10

Tabella 44 - Costo formula delle formulazioni potenzialmente adatte a sostituire i materiali di riferimento

FORMULAZIONI	COSTO FORMULA [€/kg]
PET-0.5L+GF15	1,55
PET-0.5L+GF25	1,55
PP200 neat	0,90
PP200-T10	1,25
PP neat	0,70
PP-T10	1,05
PP200-T30	1,30
PP-T30	1,10
PP200-T20	1,30
PP-T20	1,10
PP200-GF20	1,30
PP200-(GF10+T20)	1,15

È possibile vedere come tutti i materiali riciclati presentino un costo inferiore rispetto alle materie prime vergini. Soprattutto il PET, a primo impatto, sembra avere un costo decisamente inferiore rispetto ai tecnopolimeri PA66 e PBT. Tuttavia, per valutare in modo completo l'economicità di un materiale rispetto ad un altro è necessario considerare le problematiche processuali. Un materiale come il PET, infatti, richiede un tempo ciclo, rispetto agli altri due materiali, decisamente più alto. Questo fattore non si può assolutamente trascurare essendo lo stampaggio ad iniezione una produzione di massa. Il tempo ciclo influenza quindi in modo decisivo i costi finali di un componente.

Un'ultima considerazione sui costi riguarda la probabile evoluzione che il mondo della plastica subirà nei prossimi mesi. Grazie alle continue direttive da parte della Commissione Europea, le aziende negli ultimi anni sono state forzate ad utilizzare la plastica riciclata affacciandosi però a numerose problematiche. Negli ultimi mesi si sta facendo sempre più viva la possibilità che entri in vigore in territorio europeo una tassa di 1,00 €/kg su tutte le plastiche vergini. Questo potrebbe rapidamente cambiare tutto il mercato, rendendo le materie prime seconde definitivamente più economiche per le aziende produttrici.

7. CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

Il progetto di tesi ha visto lo sviluppo di formulazioni polimeriche basate su plastiche riciclate da imballaggi post-consumo in grado di sostituire materiali vergini in applicazioni tecniche legate al settore auto.

In una fase preliminare sono stati selezionati da parte di CRF alcuni componenti le cui caratteristiche, in termini di estetica e di prestazioni meccaniche, lasciano degli spazi alle plastiche da riciclo. Sulla base dei materiali con cui questi componenti vengono realizzati, e dei loro specifici capitolati, sono stati scelti due materiali provenienti dalla raccolta differenziata urbana della plastica: il PET floreale delle bottiglie e il PP dei flaconi e contenitori. La scelta di due materiali di partenza è legata al fatto che il PET ha caratteristiche di resistenza termica più in linea con i tecnopolimeri utilizzati nel sotto cofano (tipicamente poliammidi, ma anche PBT in quota minore) e quindi ha delle realistiche possibilità di sostituirli. Il PP da riciclo è stato, invece, selezionato per sostituire i numerosi gradi di PP presenti nell'auto.

Una volta selezionati questi due materiali, essi sono stati acquistati da aziende specializzate nel recupero degli scarti plastici urbani proveniente dalla raccolta e selezione effettuata da COREPLA. Sono stati inoltre selezionati degli additivi che potessero rendere le prestazioni di questi nuovi materiali competitive con quello dei materiali di riferimento.

Successivamente sono state preparate, tramite compounding, le formulazioni programmate, e con esse sono stati poi stampati i provini necessari per la caratterizzazione mediante stampaggio a iniezione. I risultati ottenuti sono stati infine valutati in funzione del loro confronto con il materiale di riferimento e, di seguito, si riportano le considerazioni raccolte.

Le formulazioni effettuate con il Polipropilene riciclato sono risultate adatte a sostituire i materiali di riferimento. Le proprietà meccaniche sono risultate buone, rivelandosi, in alcuni casi, addirittura superiori a quelle del materiale vergine. È stato possibile osservare inoltre come le proprietà meccaniche e termiche del Polipropilene riciclato siano condizionate dalle eccessive impurità, intese, sia come corpi estranei che come materiali plastici secondari (ad esempio Polietilene). Tuttavia, la presenza di corpi estranei, oltre a non aver intaccato negativamente la resistenza del materiale, è diminuita con l'aggiunta dei rinforzanti. Non avendo quindi la resina tal quale un interesse applicativo, questo difetto è stato meno determinante nei risultati. La presenza di corpi estranei è da considerarsi comunque una caratteristica intrinseca di questo tipo di materiale riciclato. I principali problemi si sono riscontrati nella resilienza che risulta essere più bassa rispetto al Polipropilene vergine. In generale, i risultati ottenuti sono un ottimo punto da cui partire. Sarà opportuno affinare le formulazioni in modo da produrre un materiale in grado di essere in maniera completa una valida alternativa alla materia prima.

Ancora più interessante e complesso è stato lo studio del PET riciclato in sostituzione di polimeri quali PBT e PA66. È stato possibile approfondire lo studio dei nucleanti in grado di modificare ed innalzare la velocità di cristallizzazione della resina. Tutti gli additivi utilizzati sono risultati efficienti. È stata approfondita, inoltre, la dipendenza delle proprietà meccaniche e del grado di cristallinità con il peso molecolare delle catene del polimero passando attraverso il grado di viscosità intrinseca IV. Seppur a livello di proprietà meccaniche, il PET, sia risultato idoneo a sostituire altre materie prime vergini, le proprietà intrinseche del materiale e le sue problematiche a livello processuale risultano essere uno scoglio ancora importante da superare.

Sarà importante approfondire, infatti, lo studio sul tempo ciclo ed ottimizzazione della temperatura dello stampo in modo da produrre dei componenti con un grado di cristallinità adeguato. Parallelamente sarà necessario produrre delle nuove formulazioni tenendo sotto controllo il valore della viscosità intrinseca. Il valore del test HDT sarà determinante per valutare se le nuove formulazioni saranno in grado di sostituire le materie prime vergini per produrre componenti sotto cofano affidabili. In generale però le formulazioni prodotte risultano avere delle prestazioni meccaniche molto buone e sono in grado di sostituire i tecnopolimeri.

A livello di costi, spesso si pensa che una materia prima seconda abbia un prezzo minore rispetto ad una materia prima vergine. Nel nostro studio abbiamo potuto dimostrare la non totale veridicità di questa affermazione. Infatti, pur essendo uno ‘scarto’, la materia prima seconda necessita ancora di una quantità di passaggi per essere recuperata che ne alzano il prezzo fino a superare, a volte, quello della resina vergine. Anche per questo motivo, purtroppo, molte aziende hanno preferito continuare ad affidarsi alle materie prime vergini mettendo da parte l’ecosostenibilità ambientale. Tuttavia, per alcune applicazioni come nel caso di componenti automotive, l’r-PET può rivelarsi vantaggioso sotto l’aspetto economico.

In base ai risultati ottenuti sono prevedibili alcuni sviluppi futuri. Per quanto riguarda il PP sarà necessario effettuare delle nuove formulazioni con degli additivi elastomerici in grado di incrementare la resilienza. Per quanto riguarda il PET sarà importante, partendo dai risultati ottenuti, effettuare uno studio di ottimizzazione del tempo ciclo e della temperatura dello stampo in modo da migliorare la cristallizzazione e quindi l’HDT.

8. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] PlastiCircle, Improvement of the plastic packaging waste chain from a circular economy approach. Topic identifier: **CIRC-01-2016**; Coordinated by **ITENE**.
- [2] Ing. Katarína Szeteiová, AUTOMOTIVE MATERIALS PLASTICS IN AUTOMOTIVE MARKETS TODAY, Institute of Production Technologies, Machine Technologies and Materials, Faculty of Material Science and Technology in Trnava, Slovak University of Technology Bratislava.
- [3] Polimerica, articolo 19475, 02/2018. Commissione Ambiente UE vota modifiche a direttive rifiuti. www.polimerica.it/articolo.asp?id=19475.
- [4] Polimerica, articolo 19996, 05/2018. Ecco le nuove norme UE sulle plastiche monouso. www.polimerica.it/articolo.asp?id=19996.
- [5] European Commission, 2014. The Roadmap to a Resource Efficient Europe. ec.europa.eu/environment/resource_efficiency/about/roadmap/index_en.htm.
- [6] PlasticsEurope, 2015. Plastics – the Facts 2015 An analysis of European latest plastics production, demand and waste data.
- [7] Polimerica, articolo 20212, 07/2018. C'è capacità da sfruttare nel riciclo di PET. www.polimerica.it/articolo.asp?id=20212.
- [8] Polimerica, articolo 19476, 02/2018. A marzo in vigore i nuovi limiti cinesi sui rifiuti. www.polimerica.it/articolo.asp?id=19476.
- [9] COREPLA, Relazione sulla gestione 2017.
- [10] IPPR Materie plastiche riciclate utilizzate in italia – Analisi quantitativa – Anno 2017 Copyright 2018 Plastic Consult s.r.l.
- [10] European Federation of Bottle Waters, 2014. Web: http://www.efbw.eu/index.php?id=70&tx_ttnews%5Btt_news%5D=53&cHash=697db677e934a2784c809ce3b787cbe9.
- [11] A European Strategy for Plastics in a Circular Economy, COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS.
- [12] J. SCHEIRS, ExcelPlas Polymer Technology, Edithvale, VIC 3196, Australia.
- [13] Izabelle S. Duarte, Albaniza A. Tavares, Chain extension of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate): Effect of processing conditions and reprocessing, Polymer

- [14] L. Incarnato, P. Scarfato, L. Di Maio, D. Acierno, Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion, *Polymer* 41 (2000) 6825-6831
- [15] F. Cavalcanti, E. Teofilo, M. Rabello, S. Silva, Chain extension and degradation during reactive processing of PET in the presence of triphenyl phosphite, *Polym. Eng. Sci.* 47 (2007) 2155-2163.
- [16] B. Jacques, J. Devaux, R. Legras, E. Nield, Reactions induced by triphenyl phosphite addition during melt mixing of poly (ethylene terephthalate)/poly (butylene terephthalate) blends: influence on polyester molecular structure and thermal behaviour, *Polymer* 37 (1996) 1189-1200.
- [17] S. Aharoni, C. Forbes, W. Hammond, D. Hindenlang, F. Mares, K. O'brien, et al., High-temperature reactions of hydroxyl and carboxyl PET chain end groups in the presence of aromatic phosphite, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 24 (1986) 1281-1296.
- [18] B. Jacques, J. Devaux, R. Legras, E. Nield, Investigation on model molecules of the reactions induced by triphenyl phosphite addition during polyester processing, *Macromolecules* 29 (1996) 3129-3138.
- [19] B. Jacques, J. Devaux, R. Legras, E. Nield, Reactions induced by triphenyl phosphite addition during melt mixing of PET/PBT blends: chromatographic evidence of a molecular weight increase due to the creation of bonds of two different natures, *Polymer* 38 (1997) 5367-5377.
- [20] M. Dias, C. Nascimento, Thermal properties of post-consumer PET processed in presence of phosphites, *J. Therm. Anal. Calorim.* 69 (2002) 551-559.
- [21] S.M. Silva, M.L. Dias, C. Azuma, Reactive processing of nylon-6 and triphenyl phosphite. I. Molecular weight changes, *J. Polym. Eng.* 21 (2001) 543-558.
- [22] C.R. Nascimento, M.L. Dias, Polyethylene terephthalate) recycling with organic phosphates-I. Increase in molecular weight, *J. Polym. Eng.* 20 (2000) 143-158.
- [23] G.P. Karayannidis, E.A. Psalida, Chain extension of recycled poly (ethylene terephthalate) with 2, 20-(1, 4-phenylene) bis (2-oxazoline), *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 2206-2211.
- [24] C.R. Nascimento, C. Azuma, R. Bretas, M. Farah, M.L. Dias, Chain extension reaction in solid-state polymerization of recycled PET: The influence of 2, 20- bis-2-oxazoline and pyromellitic anhydride, *J. Appl. Polym. Sci.* 115 (2010) 3177-3188.
- [25] X. Xu, Y. Ding, Z. Qian, F. Wang, B. Wen, H. Zhou, et al., Degradation of poly(ethyleneterephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: effect of clay catalysis and chain extension, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 113-123.

- [26] N. Torres, J.J. Robin, B. Boutevin, Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding. *European Polymer Journal*, Volume 36, Issue 10, 1 October 2000, Pages 2075-2080, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00301-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00301-8). Elsevier Science Ltd. All rights reserved.
- [27] Zhou, C. and Clough, S. B. (1988), Multiple melting endotherms of poly(ethylene terephthalate). *Polym Eng Sci*, 28: 65-68. doi:10.1002/pen.760280202.
- [28] Wang, K. Bahlouli, N. Addiego, F. Ahzi, S., Elastic and yield behaviors of recycled polypropylene-based composites: Experimental and modeling study. *Composites Part B: Engineering* vol. 99 <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.06.033> www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836816309313.
- [29] Nayak, S.K., Dixit, G. & K K, A. Sisal fiber (SF) reinforced recycled polypropylene (RPP) composites. *Int J Plast Technol* (2012) 16: 150. <https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1007/s12588-012-9042-4>.
- [30] Fu Gu, Philip Hall, Nicholas J. Miles, Performance evaluation for composites based on recycled polypropylene using principal component analysis and cluster analysis, *Journal of Cleaner Production*, Volume 115, 2016, Pages 343-353, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.062>.
- [31] Haijun Wang, Zhijin Gao, Xi Yang, Epitaxial Crystallization Behavior of Poly(butylene adipate) on Orientated Poly(butylene succinate) Substrate. DOI 10.3390/polym10020110.
- [32] Ping Song Lin Sang Liuchun Zheng Chao Wang Kankan Liu and Zhiyong Wei. Insight into the role of bound water of a nucleating agent in polymer nucleation: a comparative study of anhydrous and monohydrated orotic acid on crystallization of poly(L-lactic acid). *RSC Adv.*, 2017,7, 27150-27161, DOI: 10.1039/C7RA02617J.
- [33] Zhaobin Qiu and Zhisheng Li, Effect of Orotic Acid on the Crystallization Kinetics and Morphology of Biodegradable Poly(L-lactide) as an Efficient Nucleating Agent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50 (21), pp 12299–12303, DOI: 10.1021/ie2019596.
- [34] Millot, C., Fillot, LA., Lame, O. et al. J. Assessment of polyamide-6 crystallinity by DSC. *Therm Anal Calorim* (2015) 122: 307. <https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1007/s10973-015-4670-5>.
- [35] Fan, K., Huang, Q. & Li, S. J. Determination of the optimizing operating procedure for DSC test of wax-solvent samples with narrow and sharp wax peak and error analysis of data reliability. *Therm Anal Calorim* (2016) 126: 1713. <https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1007/s10973-016-5658-5>.
- [36] J. Yin, Y. W. Hu, Y. Ying, J. W. Zheng, S. L. Che, L. Q. Jiang, L. Qiao. (2014) Mechanism of toughening polyphenylene sulphide by Al particles. *Materials Research Innovations* 18:sup4, pages S4-479-S4-482.

- [37] Masmoudi, F., Fenouillot, F., Mehri, A. et al. Characterization and quality assessment of recycled post-consumption poly(ethylene terephthalate) (PET). *Environ Sci Pollut Res* (2018). <https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1007/s11356-018-2390-7>.
- [38] Wunderlich B (1973) *Macromolecular physics 1*. Academic Press, New York and London 1:389.
- [39] Ochędzan-Siodłak, W., Dziubek, K., Czaja, K. et al. *J Polym Res* (2014) 21: 558. <https://doi.org/10.1007/s10965-014-0558-5>.
- [40] Zhorin, V.A., Kiselev, M.R. & Kotenev, V.A. *Prot Met Phys Chem Surf* (2017) 53: 819. <https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1134/S2070205117050276>.
- [41] Ljerka Kratožil Krehula, Zvonimir Katančić, Gojko Marić, Zlata Hrnjak-Murčić. (2015) Study of Fire Retardancy and Thermal and Mechanical Properties of HDPE-Wood Composites. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 35:6, pages 412-423.
- [42] Majewsky, Marius, Bitter, Hajo, Eiche, Elisabeth, Horn, Harald, Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC). Harald Science of The Total Environment. *Science of The Total Environment*, Volume 568, 15 October 2016, Pages 507-511, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.017>.
- [43] Treviño-Quintanilla, C. D., Krishnamoorti, R. and Bonilla-Ríos, J. (2017), Flash DSC crystallization study of blown film grade bimodal high density polyethylene (HDPE) resins. Part 2. Non-isothermal kinetics. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 55: 1822-1827. doi:10.1002/polb.24431.