

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**MATERIE PRIME BIO-BASED PER
STAMPAGGIO AD INIEZIONE**

Transizione nell’utilizzo di materie prime da fonte
fossile a rinnovabile

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Francesca Loli

RELATORE

Prof. Massimiliano Lanzi

CORRELATORE

Dott.ssa Anna Valentini

Ing. Giacomo Bianchi

RIASSUNTO

In questo progetto di tesi si sono ricercate e studiate, tra i prodotti attualmente presenti in commercio, materie prime derivanti almeno parzialmente da fonte rinnovabile che potessero sostituire i due materiali da fonte fossile prevalentemente utilizzati dall'azienda Bucchi s.r.l.: la PA6.6 e il PP. Le materie innovative si devono poter utilizzare nelle presse ad iniezione attualmente in uso nell'azienda e devono permettere di ottenere dei prodotti finiti che abbiano caratteristiche chimico-fisiche adeguate e più simili possibile ai prodotti che l'impresa già produce. Come soluzione alternativa alla PA 6.6, utilizzata in raccordi per uso industriale, si è individuata e studiata la PA4.10, ottenuta parzialmente dall'acido sebacico derivante dall'olio di ricino, mentre per i raccordi in PP, destinati al giardinaggio, si è valutata la possibilità di sostituirlo con HDPE derivante al 97% da bioetanolo. Lo studio si basa su un confronto tra le materie prime utilizzate attualmente e quelle innovative e almeno parzialmente rinnovabili sia per quanto riguarda la fase di stampaggio, sia per le caratteristiche fisico-meccaniche del prodotto finito. Le prove effettuate hanno dato risultati più che soddisfacenti da un punto di vista sia tecnico che funzionale, l'unico vero aspetto negativo, già rilevabile al momento dell'acquisto delle materie prime, rimane il loro maggior costo.

ABSTRACT

In this thesis project, we analysed and studied, among the products currently available in the market, raw materials which are at least partially derived from renewable sources, aiming to replace the two fossil-based materials mostly used by the company Bucchi srl: PA6.6 and PP. The innovative materials must be suitable for use in the injection molding presses currently employed by the company and must allow for the production of finished products with appropriate chemical and physical properties, as similar as possible to the products already manufactured by the company. As an alternative solution to PA 6.6, which is currently used in industrial fittings, we identified and studied PA4.10, partially obtained from sebacic acid derived from castor oil. For the PP fittings used in gardening, we considered the possibility of replacing them with HDPE derived 97% from bioethanol.

The study is based on the comparison between the currently used raw materials and the innovative and partially renewable ones, both in terms of the molding phase and the physical and mechanical characteristics of the end product. The performed tests yielded more than satisfactory results from a technical and functional point of view. Therefore, the only significant drawback, already evident at the time of raw material procurement, remains their higher cost.

INDICE

1. INTRODUZIONE	3
1.1. Poliammidi	11
1.1.1. Poliammide 6.6	15
1.1.2. Poliammide 4.10	18
1.2. Poliolefine	20
1.2.1. Polipropilene	20
1.2.2. Bio polietilene ad alta densità	23
1.2.3. Confronto PP e HDPE bio-based	26
1.3. Pressa ad iniezione per materiali termoplastici	28
1.3.1. Componenti e caratteristiche di una pressa ad iniezione	28
1.3.2. Fasi di stampaggio	31
1.3.3. Parametri di stampaggio	33
1.4. Storia e prodotti Bucchi	38
2. OBIETTIVO DEL PROGETTO	40
3. MATERIALI UTILIZZATI	41
3.1. PA6.6	42
3.2. PA4.10 Naturale	43
3.3. PP	44
3.4. HDPE green	45
4. PARTE SPERIMENTALE: RISULTATI E DISCUSSIONE	46
4.1. Poliammidi	48
4.1.1. Fase di stampaggio	48
4.1.2. Studio del prodotto finito	54
4.1.2.1. Prova di resistenza alla pressione interna	54
4.1.2.2. Test ad impatto: Charpy	57
4.1.2.3. Test del ritiro longitudinale	59
4.1.2.4. Prova di compressione	60

4.2. PP e HDPE	66
4.2.1. Materie prime, caratterizzazione reologica: MFR	66
4.2.2. Fase di stampaggio	68
4.2.3. Studio del prodotto finito	73
4.2.3.1. Prova di resistenza alla pressione interna	73
4.2.3.2. Test ad impatto: Charpy	80
4.2.3.3. Test del ritiro longitudinale	81
4.2.3.4. Prova di compressione	83
5. CONCLUSIONI	86
6. STRUMENTAZIONE	87
6.1. Plastometro	87
6.2. Brignole	88
6.3. Pendolo per il test ad impatto Charpy	89
6.4. Deumidificatore	91
APPENDICE I	93
APPENDICE II	94
APPENDICE III	95
APPENDICE IV	97
BIBLIOGRAFIA	98

1. INTRODUZIONE

L'attività di tesi di seguito esposta è incentrata sullo studio di materiali plastici derivanti, almeno in parte, da fonte rinnovabile ed è stata svolta presso l'azienda Bucchi s.r.l. di Lugo.

Al giorno d'oggi queste plastiche, sostenibili dal punto di vista ambientale, svolgono un ruolo primario ed hanno iniziato a sostituire quelle da fonte fossile. I motivi che spingono governi, compagnie, aziende e scienziati alla ricerca di una strada nuova e più sostenibile è il crescente interesse pubblico nei confronti dell'ambiente, il cambiamento climatico in atto, ma anche le limitate risorse di materie prime non rinnovabili. [1] Le applicazioni sono le più varie: packaging, costruzioni, automotive ed elettronica.

Quando si parla di polimeri green, tecnicamente, si tratta di bioplastiche. Con questo termine, secondo la definizione dall'European Bioplastics [2], si considerano polimeri che derivino da fonte rinnovabile o che siano biodegradabili o che abbiano entrambe le caratteristiche. Esistono però anche altre definizioni legate alla sostenibilità dei polimeri, come ad esempio polimeri bio-based, mass-balance ed infine il riciclo chimico e industriale. Questi termini identificano materiali con origini, caratteristiche e metodi di smaltimento e riutilizzo diversi tra loro e, soprattutto, dalle materie prime tradizionali; a tal proposito bisogna prestare attenzione al loro significato, che può essere simile per certi aspetti, ma profondamente diverso per altri.

Per quanto riguarda la biodegradabilità, essa dipende dalla struttura chimica dei polimeri, non dalle risorse usate per ottenere i monomeri, e consiste in un processo chimico durante il quale i materiali vengono degradati in sostanze chimiche semplici, come acqua e anidride carbonica, da microrganismi presenti nell'ambiente. Queste sono condizioni diverse da quelle del compostaggio, che prevede la degradazione dei materiali in condizioni più estreme di quelle ambientali, con una degradazione almeno del 90% in sei mesi, molto più rapida rispetto a quella che avviene in natura. Se un materiale è biodegradabile sicuramente sarà anche compostabile, ma non è detto il contrario.

I polimeri si possono classificare in base alla loro origine e alla loro eventuale biodegradabilità, individuando quattro macro-gruppi, come descritto anche in Figura 1:

- Polimeri a base biologica biodegradabile, come ad esempio PLA (acido polilattico);
- Polimeri a base biologica non biodegradabile, come ad esempio PE (polietilene), PA (poliammide) e PET (polietilene tereftalato);
- Polimeri da fonte fossile biodegradabile, come ad esempio PCL (policaprolattone);

- Polimeri da fonte fossile non biodegradabile, come il PA, PE e PP tradizionali.

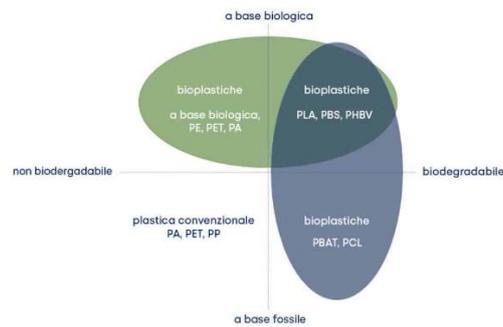


Figura 1: Divisione dei polimeri in base alla loro origine e biodegradabilità

Esistono pertanto polimeri biodegradabili sia da fonte fossile che da fonte rinnovabile e l'insieme delle prime tre classi appena descritte rappresenta le bioplastiche.

Per quanto riguarda il progetto svolto in questa tesi, il gruppo di interesse è il secondo: polimeri generati da biomassa, ma non biodegradabili, poiché l'azienda produce raccordi e valvole per giardinaggio, agricoltura, industria, impianti idro-termo-sanitari e idraulica, cioè prodotti che devono necessariamente durare nel tempo. Ovviamente, per lo stesso motivo, sono stati scartati anche tutti i polimeri compostabili, cioè in grado di degradare anche in condizioni più spinte.

Parlando di polimeri "bio-based" si è sempre nel campo delle bioplastiche, poiché si considerano materie che derivino interamente o parzialmente da fonte biologica. In base a questa definizione si possono individuare tre categorie:

- polimeri che provengono da fonte naturale come mais, soia, canna da zucchero;
- polimeri che sono ottenuti per sintesi chimica a partire da monomeri provenienti da fonti naturali;
- polimeri prodotti grazie all'utilizzo di batteri che immagazzinano energia sotto forma di polimero come, ad esempio, i poliidrossialcanoati (PHA). In questo caso i polimeri bio-based possono essere anche biodegradabili.

Per essere definito bio-based secondo la Federal Trade Commission statunitense, un prodotto deve soddisfare lo standard ASTM D6866 [3], la cui norma equivalente è la ISO 16620-2. Questa norma consente di determinare con l'analisi al radiocarbonio [4] il contenuto di bio-based di un qualsiasi campione solido, liquido o gassoso contenente componenti a base di

carbonio che possono essere bruciati in presenza di ossigeno per produrre anidride carbonica gassosa, ma non permette di stabilire se il materiale sia anche biodegradabile.

Lo standard prevede l'utilizzo di diverse prove che hanno in comune l'osservazione della quantità del ^{14}C rispetto al ^{13}C e al ^{12}C . Infatti, in natura il carbonio è presente principalmente in tre isotopi diversi: quello più comune (98%) è il ^{12}C mentre il ^{13}C si trova nella percentuale dell'1.1% e il ^{14}C in tracce. con un rapporto $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ corrispondente circa a 10^{-12} . Questa tecnica si basa sul fatto che il ^{14}C , che si forma negli strati alti dell'atmosfera a causa dell'interazione dei raggi UV con l'azoto, combinandosi con l'ossigeno entra in circolo in natura come $^{14}\text{CO}_2$. Quindi la CO_2 nell'aria sarà composta sia da $^{12}\text{CO}_2$, che da $^{14}\text{CO}_2$, con lo stesso rapporto (descritto sopra) che troviamo tra gli isotopi del carbonio. Questa miscela viene assorbita dalle piante tramite la fotosintesi e gli animali la assumeranno quindi dalle piante. Il ^{14}C , che è un isotopo instabile, dimezza in 5730 anni esaurendosi dopo circa 50.000/60.000 anni, perciò nei prodotti petrolchimici, come i polimeri da fonte fossile, non si troverà traccia del ^{14}C , essendo stati prodotti milioni di anni fa.

La norma considera il contenuto di materiale da fonte rinnovabile valutando il rapporto di $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ o $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ all'interno del polimero, confrontandolo quindi con un materiale di riferimento moderno a base di carbonio accettato dalla comunità scientifica. Gli standard di riferimento, a disposizione di tutti i laboratori che praticano questi metodi di prova, devono essere utilizzati correttamente, in modo che sia stabilita la tracciabilità degli standard primari degli isotopi di carbonio e che le incertezze dichiarate siano valide.

Perciò, conoscendo il rapporto $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ si può stabilire il Bio-based Carbon Content (BCC): se il valore fosse identico a quello che si presenta in natura, cioè nel riferimento, allora la percentuale bio-based sarebbe 100%, se invece fosse uguale a 0, la quantità di ^{14}C sarebbe nulla e si tratterebbe di un polimero petrolchimico (non rinnovabile). Percentuali diverse indicano che la materia prima sarà solo in parte bio-based.

L'unica limitazione a questo standard è che può essere utilizzato solo in laboratori che lavorano senza il ^{14}C artificiale, utilizzato di solito negli studi biomedici. In questi casi il ^{14}C è presente in percentuali molto più elevate rispetto alla normalità e può diffondersi ovunque dalle maniglie delle porte, alle scrivanie, fino a contaminare il campione di cui si vuole conoscere la percentuale bio-based, producendo risultati errati o imprecisi. I tentativi di ripulire contaminanti artificiali ^{14}C da un laboratorio sono vani e perciò l'isolamento ha dimostrato di essere l'unico metodo efficace per evitarlo.

Se il polimero bio-based, oltre a derivare da biomassa, ha anche la struttura chimica identica a quella dei polimeri da fonte fossile, e quindi si ottengono materie con le medesime caratteristiche fisico meccaniche, viene definito drop-in o smart drop-in. I prodotti drop-in sono un'ottima soluzione sostenibile, soprattutto per aziende che vogliono continuare ad utilizzare le stesse macchine che hanno in dotazione senza un investimento ulteriore, perché già la scelta di operare con materiali derivanti da fonte rinnovabile porta ad un aumento dei costi, come verrà spiegato in seguito.

Un esempio di materiale drop-in, che verrà studiato e approfondito in questo progetto, è il PE ad alta densità, ed è così definito perché la struttura è esattamente la stessa del prodotto tradizionale, ma viene sintetizzato utilizzando bioetanolo, che a sua volta viene ottenuto dalla fermentazione di canna da zucchero, scarti di frutta e, più in generale, da qualsiasi prodotto di scarto di origine agricola contenete amidi o zuccheri.

Perciò, come illustrato in Figura 2, dalla biomassa è possibile ottenere prodotti drop-in e smart drop-in [5]. Questi ultimi costituiscono un sottogruppo dei primi, hanno la stessa struttura dei polimeri che derivano da fonte fossile, ma, in più, devono essere maggiormente efficienti o avere un percorso di sintesi più smart rispetto ai bio-based o ai classici drop-in, presentando almeno due delle seguenti caratteristiche:

- permettere l'utilizzo di una quantità minore di materie prime,
- richiedere una quantità inferiore di energia,
- avere un processo di sintesi meno complesso, con un numero minore di step e quindi un tempo inferiore di produzione,
- utilizzare nel processo prodotti chimici meno tossici e aggressivi ed ottenere sottoprodotti a minor impatto ambientale.

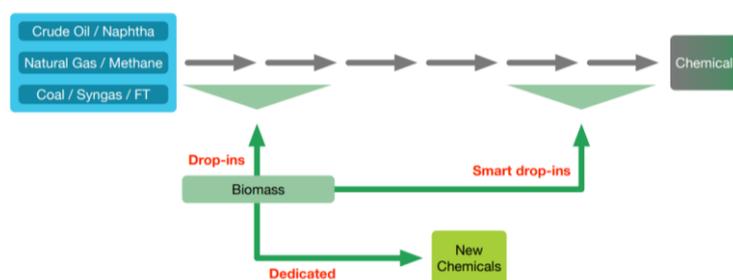


Figura 2: differenziazione schematica dei percorsi di prodotti chimici drop-in, smart drop-in e dedicated bio-based

Nella Figura 2 è presente anche una terza categoria: prodotti chimici dedicated bio-based, che sono prodotti chimici nuovi da fonte rinnovabile che non presentano equivalenti petrolchimici.

Comune a tutte queste categorie è sicuramente un minore impatto sull'ambiente poiché quando si estrae petrolio si immette in atmosfera CO₂ di origine fossile (soprattutto quando si brucia la plastica così prodotta) mentre nel caso delle bioplastiche la quantità di CO₂ rilasciata durante l'incenerimento è la stessa che la pianta assorbe durante la crescita. Lo svantaggio maggiore che si riscontra nell'utilizzo di queste materie, sostenibili dal punto di vista ambientale, consiste nel costo; infatti, spesso, esse non sono competitive rispetto agli equivalenti fossili. La ragione principale è sicuramente l'economia di scala: gli impianti per produrre le materie prime da fonti fossili hanno una capacità produttiva maggiore, permettendo di commercializzare i prodotti finiti a un prezzo inferiore. Ovviamente ci sono anche altri fattori di minore impatto che influenzano il costo come, ad esempio, il trasporto: il petrolio può essere spostato grazie ad oleodotti, mentre la biomassa di solito viaggia su ruote. [6]

Spesso, quando si cercano materiali green o alternative sostenibili, i produttori e i fornitori propongono polimeri ottenuti con un approccio mass-balance. Questo metodo di calcolo permette di inserire in un determinato prodotto una certa quantità di materiale riciclato o di polimero bio-based. In questo caso il polimero viene considerato bio-attributed indicandone la percentuale di polimero sostenibile (bio-based), indipendentemente dalla percentuale contenuta nel prodotto finito; per questo motivo è importante garantire la rintracciabilità del polimero bio-based utilizzato. [7]

È un approccio che riguarda soprattutto il riciclo chimico e avrebbe come obiettivo quello di ridurre l'impronta del carbonio rilasciato in atmosfera dovuto ai rifiuti in plastica di origine fossile che ogni giorno vengono inceneriti oppure stoccati in discarica.

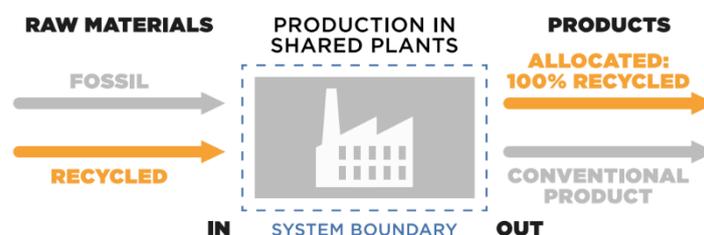


Figura 3: descrizione dell'approccio mass-balance

Come descritto in Figura 3 e sostenuto in un paper della Ellen MacArthur Foundation [8] il concetto dell'approccio del bilancio di massa è che la materia prima riciclata (o bio-based) dovrebbe sostituire una quantità equivalente di materia prima vergine. Il bilancio di massa si calcola solo tra ciò che entra e ciò che esce alla fine del processo produttivo, tutto ciò che accade nel mentre è irrilevante. Il risultato di questo tipo di approccio al problema ha come inconveniente l'impossibilità di conoscere la concentrazione di bio-based o di riciclato utilizzato e di quanto effettivamente l'impatto ambientale sia stato ridotto. Finché questo sistema non sarà normato e non vi sarà un modo certo per tracciare il flusso di materia sostenibile il risultato sarà semplicemente una manovra economica di produttori e fornitori per spingere il consumatore a comprare prodotti sostenibili quando, nella realtà, non lo sarebbero [9]. Se le imprese dichiarano un interesse verso i temi ambientali vantando di essere sostenibili, di riciclare e utilizzare prodotti green quando in realtà agiscono in modo contrario e/o addirittura distolgono l'attenzione da altre loro attività dannose per l'ambiente condotte altrove, si parla di greenwashing, che è un reato sanzionabile in Italia. [10] Visto quanto sopra esposto, in questo progetto si è scelto di non prendere in considerazione questo tipo di prodotti.

La categoria delle plastiche riciclate merita un discorso a parte, in quanto vengono considerate sostenibili semplicemente perché contribuiscono a ridurre l'impronta di carbonio nell'atmosfera. È necessario però considerare che, ogni volta che un polimero viene lavorato oppure rilavorato ad alta temperatura, le sue proprietà chimico/fisiche tendono a decadere. Per questo motivo, la percentuale di macinato di plastiche riciclate in una miscela per nuove produzioni non supera mai il 30% del materiale totale. L'azienda Bucchi, nella quale si è sviluppato questo progetto di ricerca, ricicla le materozze che costituirebbero lo scarto della produzione attuale.

Come precedentemente descritto, le bioplastiche si possono classificare in bio-based e/o biodegradabili, aspetto importante quando si considera il fine vita di queste materie. I polimeri drop-in possono venire valorizzati esattamente come i loro equivalenti fossili mediante riciclaggio. Invece le bioplastiche, caratterizzate da strutture chimiche nuove, devono essere valutate caso per caso come nuovi materiali, alcuni dei quali possono essere persino biodegradabili.

Quando si parla di riciclaggio non si intende solo il riutilizzo delle materie plastiche per manufatti con proprietà uguali o inferiori rispetto a quelle da cui derivano, ma si considera

anche il riciclo termico poiché parte dei rifiuti plastici può venire bruciata per ottenere calore/energia. Purtroppo, [11] solo il 9% della plastica mondiale viene riciclata il resto va in discarica o, peggio, negli oceani, nei quali galleggiano o affondano e si frammentano in microplastiche: una stima dell'OCSE (Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico) parla di 30 milioni di tonnellate ad oggi [12].

Il riciclaggio, la biodegradabilità, il compostaggio e qualsiasi altra forma di valorizzazione permette una riduzione del volume di rifiuti plastici abbandonati in natura; rendere razionali ed efficienti questi sistemi aumenta la possibilità di trovare applicazioni ed utilizzi economici e funzionali di questi materiali.

Al giorno d'oggi le bioplastiche rappresentano solo l'1% dei 360 milioni di tonnellate di plastica prodotte annualmente nel mondo. In generale, dopo una fase di arresto nel 2020 a causa della pandemia dovuta al COVID, la produzione globale complessiva della plastica è tornata ad aumentare dopo il 2021. Questo costante aumento della produzione è guidato dall'aumento della domanda, combinato con l'emergere di applicazioni e prodotti sempre più sofisticati. Come riportato da European Bioplastic in collaborazione con il Nova-Institute, anche la capacità di produzione delle bioplastiche sta aumentando, con la previsione che nel 2027 raggiunga circa i 6.3 milioni di tonnellate annue, come illustrato nella Figura 4. [13]

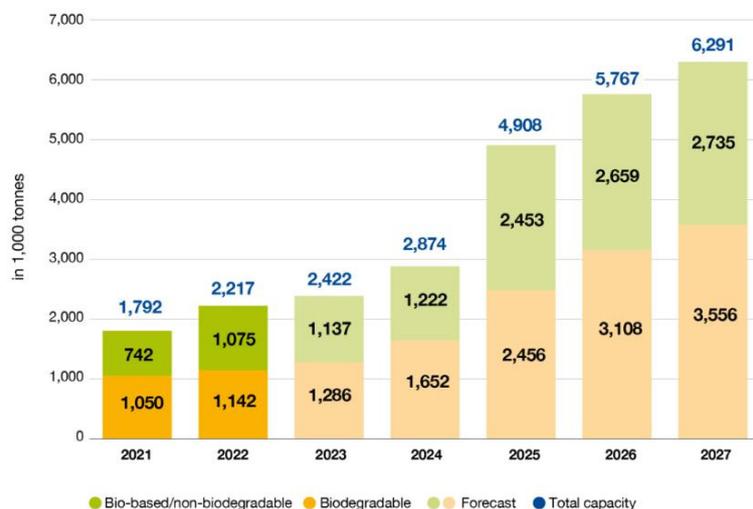


Figura 4: capacità globale di produzione delle bioplastiche negli anni passati e previsione per i futuri

Attualmente, le plastiche biodegradabili rappresentano nel complesso circa il 51% della capacità di produzione globale delle bioplastiche e si prevede che nel 2027 raggiungeranno i

3.5 milioni grazie a un forte sviluppo di polimeri come gli acidi polilattici (PLA) e i PHA (poliidrossialcanoati). I polimeri a base biologica e non biodegradabili, come PE bio-based e PA bio-based, oggi costituiscono circa il 48% delle capacità di produzione globale di bioplastiche; nonostante si preveda che la loro produzione aumenterà fino a superare i 2.7 milioni di tonnellate nel 2027, la loro quota relativa calerà fino a circa il 44%.

Un ultimo aspetto delle plastiche da fonte biologica che è necessario tenere in considerazione, è che esse derivano da vegetali, perciò, è necessario domandarsi se esista una concorrenza tra le materie prime rinnovabili utilizzate per alimenti e mangimi e quelle destinate alla produzione di bioplastiche.

Si stima che il terreno utilizzato per coltivare la materia prima per la produzione di bioplastiche sia di 0,8 milioni di ettari nel 2022 e rappresenti solo lo 0,015 % della superficie agricola globale di 5 miliardi di ettari. Accanto alla crescita significativa stimata della produzione globale di bioplastiche nei prossimi cinque anni, la quota di utilizzo del suolo per le bioplastiche aumenterà, tuttavia, fino a rimanere al di sotto dello 0,06% e quindi sicuramente sostenibile dal punto di vista alimentare.

Perciò sicuramente lo sviluppo delle bioplastiche aumenterà negli anni fino a sostituire dal 20% al 100% il tipo di plastica preso in considerazione, ma ci vorrà tempo principalmente a causa dei problemi economici dovuti attualmente agli alti costi di produzione e di scale-up, alla disponibilità di capitale, all'accessibilità di grandi quantità di materie prime a base biologica e alla difficoltà delle industrie a convertirsi alle nuove plastiche. [1]

1.1. Poliammidi (PA)

La prima poliammide sintetizzata il 28 febbraio 1935 è la poliammide 6.6, quando Gerard Berchet, sotto la direzione di Wallace Hume Carothers in un laboratorio della DuPont (Delaware, USA), riesce ad ottenere un polimero di circa quindici grammi, composto da esametildiammina e acido adipico. Si ottiene tramite la reazione di policondensazione durante la quale due monomeri reagiscono tra loro con la perdita di una piccola molecola che in questo caso è acqua [14]. La poliammide viene chiamata anche nylon [15]. Sull'origine di questo nome sono nate diverse leggende: una narra che sia l'acronimo di "Now You Lose Old Nippon", poiché con la Seconda guerra mondiale il Giappone aveva impedito l'importazione delle fibre di seta che venivano utilizzate per la costruzione di paracadute, ma queste nuove fibre non solo riuscivano a sostituirle, ma avevano addirittura proprietà migliori. Nel 1940 però la DuPont stessa dichiarò che le lettere "nyl" fossero scelte a caso mentre il suffisso "-on" fosse adottato perché già presente in nomi di altre fibre come il cotton (cotone) e il rayon. Poi in una successiva pubblicazione la DuPont spiegò che il nome scelto inizialmente fosse "no-run", dove "run" assumeva il significato di "unravel" (=disfarsi), perciò modificato per migliorarne il suono ed evitare potenziali reclami.

I primi oggetti prodotti furono fibre, utilizzate ad esempio per gli spazzolini, ma l'uso commerciale con cui questo materiale divenne famoso furono le calze in nylon per sostituire quelle in seta. L'esposizione delle nuove calze fece scalpore alla Fiera mondiale di New York. Successivamente, all'inizio della Seconda guerra mondiale, il nylon fu sequestrato per scopi bellici, come la realizzazione di calotte per paracadute. Una volta terminata la guerra, aumentò l'utilizzo per oggetti adatti all'uso dei consumatori civili, e per molteplici altre applicazioni, dalle fibre a prodotti più tecnici [16].

Con il termine Nylon sono denominati i prodotti derivanti dalla condensazione di monomeri alifatici non ramificati, nello specifico di una diammina e di un acido dicarbossilico o un ω -amminoacido. I prodotti sono contraddistinti da due numeri che indicano rispettivamente gli atomi di C dell'ammina e dell'acido o da un solo numero, cioè il numero di C dell'amminoacido. Perciò la struttura tipica delle poliammidi è lineare e, nel caso della polimerizzazione per condensazione dell'acido e dell'ammina, si otterrà una struttura del tipo: $H_2N-R-NH-[CO-R'-CO-NH-R-NH]_n-CO-R'-COOH$, mentre nel caso di auto condensazione di un amminoacido si otterrà: $H_2N-R-CO-[NH-R-CO]_n-NH-R-COOH$. In entrambi i casi R e R', che caratterizzano il polimero, rappresentano le catene di idrocarburi tra i gruppi funzionali,

mentre “n” rappresenta il grado di polimerizzazione, cioè il numero di gruppi ricorrenti nella catena polimerica. [14] Se la catena lineare non è alifatica, ma presenta dei gruppi aromatici, si individua una sottoclasse delle poliammidi che è quella delle poliarammidi, come ad esempio il Nomex o il Kevlar, molto resistenti termicamente e meccanicamente, ma di più difficile lavorabilità.

Il nylon può essere trafilato, colato o estruso da un fuso o da una soluzione passando attraverso filiere, così da formare fibre, filamenti e setole, però viene utilizzato anche nel settore dello stampaggio, in particolare dello stampaggio ad iniezione, come nel caso di questo progetto. È per altro molto adatto a quest’ultima tecnica di lavorazione grazie alle sue proprietà, tenacità e capacità di fluire attorno a inserti complicati. [17] Esistono vari tipi di poliammide e, come accennato sopra, si differenziano in base alla lunghezza delle loro catene idrocarburiche, da cui dipendono tutte le loro proprietà. [18]

All’interno della catena delle poliammidi è presente il gruppo CONH, fortemente polare, che porta alla formazione di ponti a idrogeno fra le molecole vicine, come illustrato in Figura 5.

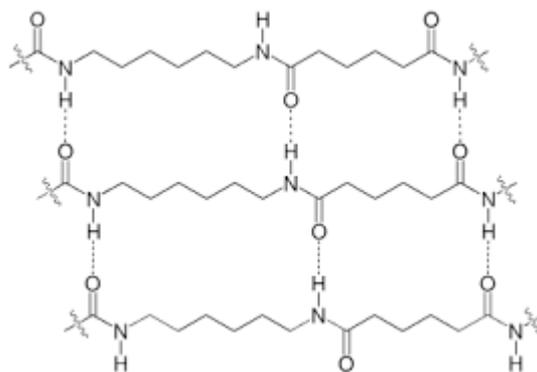


Figura 5: ponti a idrogeno nella PA 6,6

Questi legami sono responsabili della tenacità, della resistenza alle alte temperature e del modulo elastico elevato. Le poliammidi sono caratterizzate da un alto grado di cristallinità, in particolare quelle alifatiche, derivanti da ammine primarie, e per questo motivo non sono trasparenti. La cristallinità dipende anche dalla velocità di raffreddamento: se avviene lentamente si formeranno delle sferuliti grandi, cioè si avrà un alto grado di cristallinità e il polimero avrà elevata solidità, modulo elastico elevato, alta resistenza all’abrasione e ridotto

assorbimento d'acqua; se il raffreddamento avviene più velocemente le sferuliti saranno più piccole, ma il materiale avrà un'elevata tenacità. [19]

Un'altra caratteristica da tenere in considerazione è la capacità di assorbire le molecole d'acqua dall'ambiente circostante: gran parte dei materiali polimerici, sia durante la fase di sintesi, sia durante quella di trasporto e stoccaggio, assorbe umidità fino a quando non raggiunge un valore di equilibrio con l'ambiente. Questa particolarità dipende dal tipo di polimero, dall'umidità, dalla temperatura dell'aria e dalle dimensioni del granulo. L'umidità può semplicemente depositarsi sulla superficie del materiale, come accade nei polimeri non igroscopici, oppure venire assorbita all'interno del granulo e legarsi chimicamente ad esso, come avviene nel caso di materiali igroscopici quali, per l'appunto, le poliammidi. Se durante la lavorazione del polimero è presente dell'acqua e si raggiunge la temperatura di evaporazione, essa può influenzare in modo rilevante il processo, causando la formazione di bolle e striature nel prodotto finito, andando a compromettere le caratteristiche fisico-meccaniche ed estetiche, provocando reazioni di idrolisi che portano alla formazione di sottoprodotti e variazione del peso molecolare che comporta, non solo variazioni delle proprietà meccaniche, ma anche di quelle reologiche. Per questo motivo, quando si lavora con poliammidi, è importante la deumidificazione fino alla percentuale limite di impiego indicata dal produttore prima di procedere all'utilizzo, in particolar modo se il prodotto commercializzato non è stato stoccato in modo adeguato. Ovviamente, l'uso del deumidificatore comporta una perdita di tempo ed un costo aggiuntivo di lavorazione.

Il motivo per cui questo materiale è fortemente igroscopico è dovuto alla struttura delle macromolecole: come accennato a inizio paragrafo, le poliammidi hanno un carattere polare. Nel gruppo carbonilico l'ossigeno è fortemente elettronegativo, perciò ospita una parziale carica negativa (δ^-) che attrae la carica positiva dell'atomo di idrogeno presente nella molecola d'acqua, formando un ponte a idrogeno. Lo stesso legame si può instaurare anche tra la parziale carica negativa dell'ossigeno dell'acqua e la carica positiva dell'atomo di idrogeno legato all'azoto della poliammide, essendo l'atomo di azoto molto più elettronegativo dell'idrogeno. Tutto ciò è illustrato in Figura 6 [19] e il numero dei legami dipende dalla quantità di gruppi

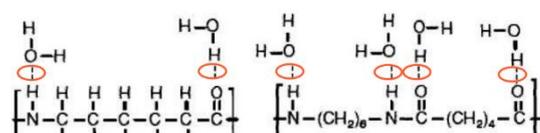


Figura 6: adsorbimento di molecole d'acqua nelle poliammidi con la formazione di legami a ponte d'idrogeno cerchiati in rosso

polari all'interno della catena, quindi l'assorbimento di umidità fino a un valore di equilibrio è caratteristico per ogni tipo diverso di polimero.

La capacità di assorbire acqua cala all'aumentare del rapporto tra gruppi CH_2 e gruppi di CONH . Infatti, in questo modo, aumenta la distanza tra i gruppi ammidici, diminuendo le forze intramolecolari e ottenendo così prodotti con tenacità e temperatura di fusione inferiori (è il caso, ad esempio, della PA11).

In generale, le varie poliammidi hanno caratteristiche che non differiscono molto le une dalle altre: a secco, subito dopo essere state lavorate, si presentano dure e più o meno fragili, ma, dopo essere state condizionate in acqua, risultano più tenaci ed il modulo elastico cala. Il condizionamento in acqua consiste nel lasciare in immersione il prodotto per un certo tempo, in modo tale da permettere il massimo assorbimento di acqua possibile. Essa diffonde nella struttura legandosi alle catene macromolecolari, causando così la rottura di molteplici legami intermolecolari aumentando quindi la mobilità delle molecole: essa si comporta, in pratica, come un plastificante. Ovviamente l'assorbimento di umidità porta a un aumento di volume e, di conseguenza, delle dimensioni, aspetto da considerare durante la fase di costruzione. [20]

Le temperature di transizione vetrosa (T_g) sono a T ambiente o poco superiori; perciò, la temperatura di rammollimento dei PA è relativamente bassa e, di conseguenza, questi prodotti non possono essere esposti a carichi continui, anche se possono essere utilizzati a temperature vicine a quella di fusione (T_m); perciò, il modulo di scorrimento è influenzato più che altro dal tempo. Ovviamente le formulazioni rinforzate o caricate presentano una stabilità migliore, anche al di sopra della T_g . La temperatura di fusione è piuttosto alta e aumenta all'aumentare del rapporto ammido/metilene nello scheletro polimerico, il che è coerente con l'aumento della densità lineare dei legami idrogeno, o all'aumentare del contenuto di gruppi aromatici. La temperatura di decomposizione (T_d) si trova attorno ai 299°C , ma è molto influenzata dal fattore tempo: all'aumentare del tempo, a temperature elevate, la T_d sarà minore.

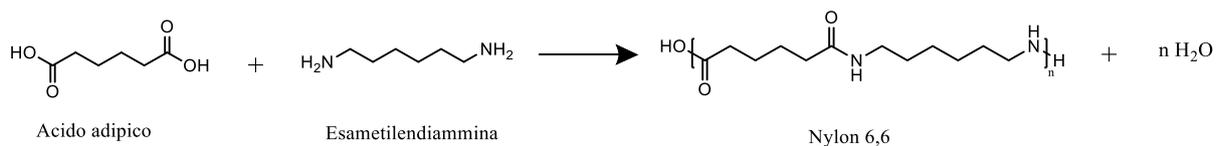
Perciò l'aumento della temperatura e della percentuale di acqua fanno sì che le caratteristiche meccaniche diminuiscano notevolmente. Abbassando la capacità di assorbimento dell'acqua, diminuisce anche la permeabilità al vapore delle PA, mentre la permeabilità ai gas (ossigeno, vapori di composti aromatici), che di solito è ridotta, aumenta leggermente. Le poliammidi sono resistenti ai solventi, agli oli, ai grassi, ai carburanti, alle soluzioni alcaline poco concentrate, ai chetoni e all'acqua bollente (possono essere sterilizzate). Non sono resistenti a forti concentrazioni alcaline o di acidi. Per usi prolungati a temperature oltre i 100°C , la poliammide

può essere stabilizzata ad esempio aggiungendo carbon black o fibre di vetro, fino a un massimo del 50%. Le fibre di vetro rendono, però, meno resistente agli agenti atmosferici la superficie che, dopo anni, si può erodere. Un altro aspetto negativo è che le poliammidi abbiano un LOI (Limit Oxygen Index) relativamente basso; per questo, se non modificate, non sono autoestinguenti e continuano a bruciare anche se allontanate dalla fiamma. Un'altra tipologia di additivi che si può usare è quella dei coloranti inorganici. Non si utilizzano pigmenti al cadmio o coloranti organici che potrebbero invece causare degradazione.

Per quanto riguarda la lavorazione, avendo le PA un'ottima fluidità e una rapida solidificazione, sono ammessi tutti i sistemi di lavorazione tipici dei materiali termoplastici. In ogni caso è importante, prima della lavorazione, deumidificare il materiale. Altro aspetto importante da tenere in considerazione è il ritiro a seguito della cristallizzazione; per questo motivo, come approfondito nel capitolo dei parametri di stampaggio ad iniezione, è necessario lavorare ad alta pressione.

1.1.1. Poliammide 6.6

Il Nylon 6.6 deve il suo nome al fatto di essere ottenuto dalla reazione dell'esametildiammina con l'acido adipico: il primo 6 indica il numero degli atomi di carbonio della diammina, il secondo quello degli atomi di carbonio dell'acido.



Questa reazione non è altro che una polimerizzazione a stadi con perdita di H₂O: prima avviene la formazione del dimero tra l'acido e la diammina, successivamente il dimero reagisce con un altro per formare il tetramero, oppure può reagire con un trimero per formare un pentamero, e così via; in questo modo il monomero scompare velocemente e il peso molecolare del polimero aumenta all'aumentare della conversione. Perciò dal dimero si passerà al trimero, tetramero, fino a un grande oligomero, che potrà reagire con altri oligomeri, per formare oligomeri sempre più grandi, fino ad ottenere il polimero. Perché tutto ciò avvenga, la sintesi deve avvenire sottovuoto spinto. In questo modo, tutta l'acqua, che si forma come sottoprodotto, evapora spostando l'equilibrio verso i prodotti desiderati. Se al posto dell'acido dicarbossilico si utilizza il cloruro del diacido, la polimerizzazione avviene con lo stesso meccanismo, ma come

sottoprodotto non si avrà più acqua, ma HCl, che, essendo gassoso, verrà asportato con maggiore facilità.

In media la temperatura di fusione è intorno ai 260/265°C, ma, comunque, dipende dalle interazioni delle catene vicine, come, ad esempio, dalla quantità di ponti a idrogeno che si formano. Perciò la T_m cala con il numero dei segmenti alifatici. [21]

In generale, il peso specifico è circa 1.14 g/cm³, la viscosità è piuttosto bassa e l'assorbimento di acqua a 23°C in 24h è tra 1.5% e 2%. Il modulo elastico a secco è abbastanza alto, circa 3000MPa, ma diventa circa un terzo una volta condizionato. Il ritiro di stampaggio varia da 1.2% a 2.5 % e il post ritiro è circa 0.5%. L'entità del ritiro dipende però anche dalle condizioni di stampaggio e dal valore di melt flow index.

È possibile aggiungere come rinforzante delle fibre di vetro che, ovviamente, influenzeranno le caratteristiche fisico meccaniche del prodotto finito, e non solo: aumenteranno la densità, la durezza, il modulo elastico, la viscosità, e diminuirà l'assorbimento dell'acqua (0.8%-1.2%), l'allungamento a rottura, il ritiro di stampaggio (0.3%-1%). Inoltre, con questo procedimento il materiale sopporta condizioni di stampaggio più spinte, aumentando soprattutto la pressione di lavorazione.

Per quanto riguarda questa materia prima, non esiste il suo drop-in; perciò, per sostituirla con qualcosa di più sostenibile, è necessario cambiare poliammide. Si sono prese in considerazione diverse poliammidi bio-based: PA6.10, PA4.10 e PA10.10.

Per selezionare quella più adatta al nostro scopo, abbiamo esaminato la disponibilità sul mercato, la percentuale di bio-based all'interno e le caratteristiche fisico-meccaniche. [22] Tutti e questi tre polimeri contengono, come building block sostenibile, l'acido sebacico, che viene prodotto dall'olio dei semi della pianta di ricino. Quest'olio viene idrolizzato ad acido ricinoleico e poi convertito in acido sebacico con una reazione con potassio o idrossido di sodio ad alta temperatura [23].

Mentre la PA10.10 deriva interamente dall'olio di ricino e perciò è 100% bio-based, la PA4.10 e la PA6.10 contengono rispettivamente il 70% e 60% di acido sebacico, il restante è dato da un building block da fonte fossile: tetrametilendiammina la PA4.10 ed esametildiammina la PA6.10.

Il vantaggio delle tre poliammidi maggiormente sostenibili è che, avendo le catene alifatiche più lunghe, assorbono meno molecole d'acqua rispetto alla tradizionale PA6.6. Per lo stesso

motivo, come descritto in precedenza, anche la T_m aumenta con l'aumentare del rapporto ammido/metilene [23]. La catena di carbonio più lunga comporta anche una maggiore resistenza agli urti ed ai solventi. Di seguito è riportata una tabella [22] in cui vengono illustrate alcune proprietà a confronto tra i quattro polimeri presi in considerazione.

Proprietà	PA6.6	Bio PA4.10	Bio PA6.10	Bio PA10.10
T_m [°C]	255	250	223	203
T_g [°C]	74	70	48	37
Densità [g/cm ³]	1.14	1.09	1.04	1.02
Assorbimento acqua, 23°C [%]	2.7	1.9	1.6	0.9
Bio-based [%]	0	70	60	100

Tabella 1: confronto delle proprietà tra la PA6.6 e le poliammidi da fonte rinnovabile prese in considerazione.

Già da questi primi dati si può osservare che il polimero più simile alla poliammide 6.6 sia la PA4.10, sebbene come difetto abbia di non essere totalmente bio-based.

Osservando anche il seguente grafico sforzo-deformazione [22] del test di trazione, ottenuto con l'utilizzo di un dinamometro, si può notare che la PA6.10 si comporta inizialmente come la PA6.6, ma poi lo sforzo a rottura è evidentemente più basso.

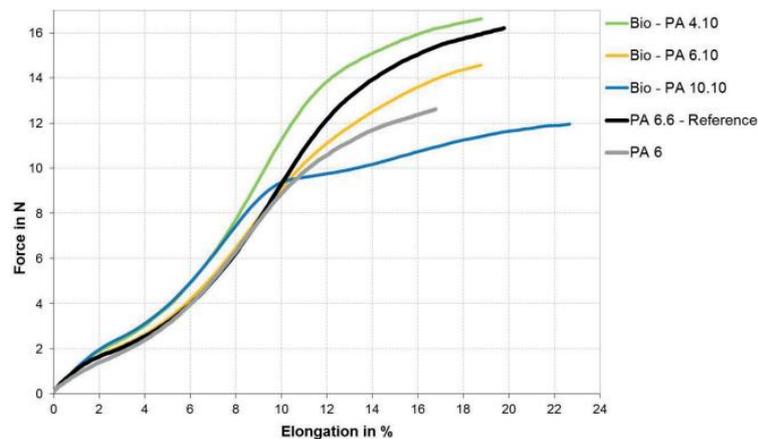


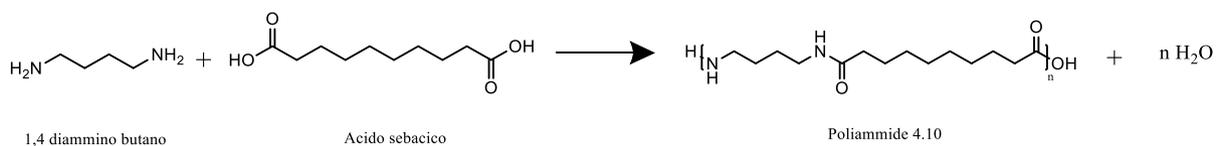
Figura 7: grafico con curve di sforzo-deformazione di polimeri a confronto

La PA10.10 all'inizio ha un modulo maggiore, ma il punto di snervamento e quello di rottura sono molto inferiori mentre la curva della PA4.10 ha un andamento quasi identico alla PA6.6 e, addirittura, ha valori sempre maggiori in ogni punto, superandone leggermente le prestazioni.

Nonostante la PA10.10 sia al 100% ottenuta da fonte rinnovabile, non solo ha prestazioni molto diverse dalla poliammide da origine fossile, ma è molto più costosa. Quest'ultimo aspetto è sicuramente dovuto alla produzione ancora molto limitata di acido sebacico e ovviamente, anche ad altri fattori, come ad esempio le risorse necessarie per coltivare questo tipo di pianta, il trasporto, la conversione a building block.

1.1.2. Poliammide 4.10

La poliammide 4.10 prende il nome dal numero di atomi di carbonio della diammina e dell'acido utilizzati nella reazione di policondensazione: il quattro rappresenta il numero di carboni presenti nell'1,4-diamminobutano (comunemente nota come putresceina), mentre il sei quelli presenti nell'acido sebacico.



La reazione di policondensazione avviene esattamente allo stesso modo del Nylon 6.6, descritto nel paragrafo precedente. L'unico cambiamento risiede nella lunghezza delle catene alifatiche dei building block utilizzati.

L'aspetto più rilevante, in particolar modo per questo progetto, è che uno dei due reagenti deriva da fonte rinnovabile. Purtroppo, la diammina utilizzata deriva da fonte fossile, perciò è impossibile ottenere un prodotto 100% bio-based. Però, essendo la catena alifatica più lunga nell'acido che nella diammina, il suo peso deriva per più della metà dall'acido sebacico, e si ottiene un polimero con il valore Bio-based Carbon Content pari al 70% circa. Quindi il vantaggio, dal punto di vista ambientale, è che la CO₂ generata durante il processo produttivo è compensata dall'assorbimento di anidride carbonica durante il ciclo di crescita della pianta di ricino.

La PA4.10 [24] [25], proprio per la sua struttura, possiede le caratteristiche tipiche sia delle poliammidi a catena corta sia di quelle a catena lunga ed è un buon compromesso tra i due estremi. Infatti, come la PA6 o PA6.6, ha una bassa viscosità, un'alta rigidità, alta velocità di cristallizzazione e un melting point piuttosto elevato, intorno ai 250°C (il più alto tra tutte le

bioplastiche). Invece, come PA11 e PA12, ha una buona resistenza chimica, un'eccellente resistenza all'idrolisi e assorbe poca umidità, circa il 30% in meno rispetto alla PA6.6, avendo, così, anche una buona stabilità dimensionale. Proprio per queste ultime caratteristiche, la PA4.10 è utilizzata per incrementare le prestazioni del tradizionale nylon 6.6 comunemente impiegato.

Questa poliammide si lavora esattamente con le stesse attrezzature usate per le altre poliammidi, ma, oltretutto, grazie al suo flusso e alla sua eccellente lavorabilità, permette di ottenere tempi di ciclo più brevi di circa il 20% rispetto alle poliammidi convenzionali.

In conclusione, questo materiale ha tutte le potenzialità per inquinare meno l'ambiente e ottenere prodotti con prestazioni fisico-meccaniche migliori rispetto a quando si utilizza la PA6.6.

Lo svantaggio principale di questa poliammide, come spiegato anche in precedenza, rimane l'elevato costo rispetto alle materie da fonte fossile. Problema che con il tempo, aumentando la richiesta e perciò la produzione di questo materiale, tenderà a diminuire.

1.2. Poliolefine

Alle poliolefine appartengono tutti quei polimeri che hanno come unità strutturale un idrocarburo con formula C_nH_{2n} con almeno un doppio legame. Questo paragrafo sarà centrato sul polipropilene (PP), sul Bio-polietilene, ed in particolare sull'etilene ad alta densità (HDPE). [26]

La polimerizzazione delle olefine è difficile da ottenere in quanto il radicale che si forma sul polimero si potrebbe trasferire sul monomero formando dei polimeri a basso peso molecolare. Per questo è necessario utilizzare un catalizzatore Ziegler-Natta, ottenuto mescolando un alogenuro di un metallo di transizione con un derivato organometallico di un metallo, come, ad esempio, il catalizzatore formato da tetracloruro di titanio e alluminio trietile.

1.2.1. Polipropilene

Il polipropilene, abbreviato PP e rappresentato in Figura 8, è uno dei materiali termoplastici più comuni e deriva dalla polimerizzazione di unità monomeriche di propilene.

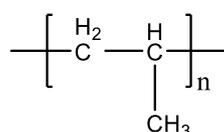


Figura 8: struttura molecolare del polipropilene

La catena principale presenta delle corte ramificazioni metileniche. In base alla disposizione delle ramificazioni, illustrate in Figura 9, il polipropilene viene definito sindiotattico, se i metili sono disposti in modo alternato da una parte e dall'altra rispetto alla catena principale, atattico, se posizionati in modo statistico da una parte e dall'altra, oppure isotattico, se situati tutti dalla stessa parte.

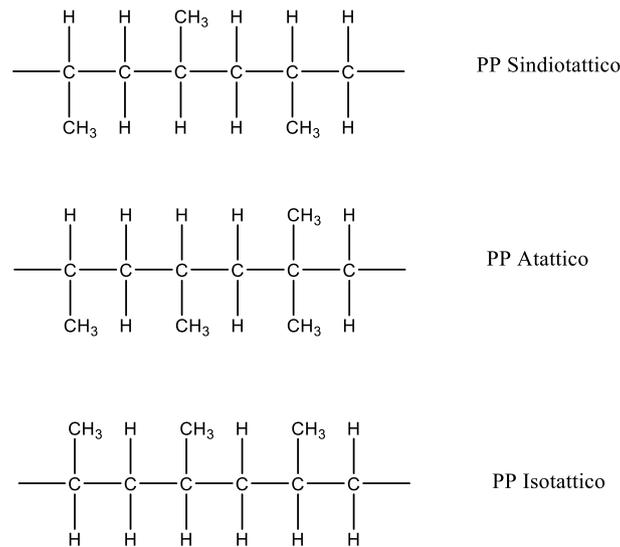


Figura 9: rappresentazione delle varie configurazioni del PP

Nonostante il materiale sia oggi molto comune, esso si trova sul mercato solo dal 1957, quando alla 35° Fiera di Milano compare il polipropilene isotattico, con il nome Moplen, utilizzato per la costruzione di utensili da cucina. Questo polipropilene con una così alta regolarità viene ottenuto dall'italiano Natta agli inizi della seconda metà del '900, continuando il lavoro svolto da Ziegler in Germania. La sua commercializzazione parte da Europa e Nord America, per poi diffondersi in tutto il mondo e in ogni settore, dall'automotive, al packaging, ai tubi e raccordi, alle fibre, ai giocattoli e tanto altro.

I primi impianti sviluppati utilizzando i catalizzatori Ziegler-Natta di prima generazione richiedono, a causa del basso indice di stereoregolarità e bassa attività catalitica, la separazione della frazione atattica da quella isotattica per estrazione con solvente e disattivazione del catalizzatore residuo. Esso, infatti, ha effetti negativi sulla corrosività, sul colore e sulla stabilità alla luce del polimero. La polimerizzazione avviene a basse temperature (50-80°C) e basse pressioni (5-20 atm), con il catalizzatore in sospensione in una miscela di idrocarburi. Al giorno d'oggi si utilizzano catalizzatori di IV generazione, che permettono un'altissima produttività: si ottengono 5000 kg di PP per grammo di metallo di transizione. Poiché la quantità di metallo residuo è pressoché nulla, la rimozione del catalizzatore non è necessaria, diminuendo i costi. Essi rimangono piuttosto contenuti anche perché, con questo metodo, non è necessaria la pellettizzazione del polimero: il PP polimerizza direttamente attorno alla superficie del catalizzatore risultando già a forma di granulo e le sue dimensioni dipendono dal PM e dal

catalizzatore. Attualmente esistono due processi ad alta produttività: lo Spheripol, che sfrutta due reattori loop, e il Catalloy, che è basato su tre reattori a letto fluido. [27]

Il PP isotattico è quello più importante, ma esiste una vastissima gamma di PP con proprietà e caratteristiche diverse in base alla struttura molecolare, al PM, alla distribuzione del PM, alla cristallinità, alla struttura delle sferuliti, agli additivi, ai rinforzanti e ai riempitivi inseriti.

Innanzitutto, si possono individuare tre tipi di polipropilene [28]:

- Omopolimero: in questo caso è quasi sempre isotattico, ha una rigidità maggiore, colore chiaro, bassa densità ($0.9-0.906 \text{ g/cm}^3$), buona resistenza chimica e alle alte temperature, ma, soprattutto a basse temperature, la resistenza all'impatto è limitata;
- Copolimero a blocchi: normalmente blocchi di PP, atattico o sindiotattico, sono alternati a blocchi di PE; questi ultimi permettono di ottenere prodotti maggiormente resistenti agli urti, anche fino a -20°C ;
- Copolimeri random: costituiti da polimeri di PP atattico o sindiotattico in cui sono inserite in modo totalmente casuale molecole di etilene. Questi materiali godono di una maggiore resistenza all'impatto, sono più chiari e maggiormente flessibili.

In generale [29], considerando comunque che le proprietà possono variare, la densità del PP è circa $0.895-0.930 \text{ g/cm}^3$, ha una T_g intorno agli 0°C e una T_m nell'intervallo tra i 160 e 165°C , e la temperatura massima di utilizzo va dai 140°C per tempi brevi a 100°C per periodi di tempo maggiori. All'aumentare del grado di isotatticità, aumenta la cristallinità e, di conseguenza, aumentano il punto di fusione, la rigidità, la resistenza a trazione e la durezza. Ha elevate proprietà dielettriche, creando cariche elettrostatiche sul materiale che attirano polvere sul prodotto finito. È un materiale non igroscopico: perciò in ambiente caldo e umido le molecole d'acqua si depositano semplicemente sulla superficie; in questo caso per lavorarlo è sufficiente utilizzare un essiccatore, invece del deumidificatore. Fisiologicamente è un polimero innocuo, perciò adatto al contatto alimentare ma non è impermeabile ai gas, come CO_2 e idrocarburi. Non essendo polare, la resistenza chimica è abbastanza elevata in soluzione di sali inorganici, acidi e alcalini forti, fino anche a 120°C ; però, già a temperatura ambiente, è sensibile a forti agenti ossidanti e tende, soprattutto, a rigonfiare. A causa della presenza di atomi di carbonio terziari che si alternano sulla catena, il polipropilene è suscettibile alle radiazioni UV; perciò, quando i manufatti devono essere utilizzati all'aperto, è necessario aggiungere degli additivi contro l'invecchiamento come il nero fumo, noto anche come carbon black. Un altro additivo,

solitamente aggiunto, è il ritardante di fiamma, poiché il PP ha un LOI basso e perciò non è un materiale autoestingente.

I metodi di lavorazione del polipropilene sono vari, ma i più comuni sono per estrusione e per stampaggio ad iniezione. Quest'ultima tecnica è quella che verrà analizzata in questo progetto.

Come già descritto a inizio paragrafo, il campo d'impiego del polimero è molto vasto grazie alle innumerevoli formulazioni con caratteristiche e proprietà diverse, che permettono di ottenere oggetti con qualità adatte al loro utilizzo finale, e al suo costo ragionevole.

Al giorno d'oggi si utilizza solo PP derivante da fonte fossile, oppure una scelta più green prevede, semplicemente, l'uso del materiale riciclato, ma in realtà esiste anche il polimero equivalente drop-in derivante da fonte rinnovabile. Il problema è che non si è ancora trovato un processo sufficientemente economico da renderne il costo competitivo. Nel 2019 [30] Mitsui Chemical mise a punto un processo per la produzione di PP da biomassa non destinata al consumo umano, tramite fermentazione ad isopropanolo, un alcool che per disidratazione si trasforma in propilene, monomero del polimero. Questo progetto nel 2020 [31] porta alla costruzione del primo impianto con una produzione di 30mila tonnellate annue, destinate al settore dell'automotive. Ad oggi [32], anche la Braskem valuta la produzione di PP da bioetanolo, ma il progetto è ancora in fase di studio. Perciò non essendo attualmente disponibile il polipropilene bio-based, ma, essendo questo polimero molto utilizzato all'interno dell'azienda Bucchi, si è pensato a un materiale con caratteristiche, seppur diverse, abbastanza simili e adatto alla produzione di raccordi per il giardinaggio: **il polietilene ad alta densità (HDPE)**.

1.2.2. Bio Polietilene ad alta densità

Il polietilene derivante da fonte rinnovabile non è altro che il drop-in del polietilene derivante da fonte fossile, perciò non biodegradabile e con le stesse caratteristiche fisico-meccaniche. La differenza risiede nel materiale di partenza: nel caso tradizionale si utilizza etanolo, nel drop-in il bioetanolo. Mentre il primo si ottiene dal cracking di composti che derivano dal petrolio (ad esempio etano e propano), il bioetanolo deriva dalla fermentazione dello zucchero ricavato dalla pianta della canna da zucchero [33]. Dopodiché il processo di produzione è lo stesso del classico polietilene [34]: il bioetanolo viene trasformato in etilene, che è l'unità strutturale, poi si fa avvenire la polimerizzazione mediante uno dei tre processi seguenti: in soluzione, in fase gassosa o in sospensione in un reattore CSTR o in un reattore loop. In tutti e tre i casi si lavora a bassa pressione con la presenza di un catalizzatore organometallico Ziegler-Natta o un

catalizzatore inorganico e, per tenere sotto controllo la lunghezza delle catene, si miscela l'idrogeno.

Un aspetto importante da tenere in considerazione è che la canna da zucchero coltivata in Brasile e utilizzata per la produzione di bioetanolo, è anche utilizzata come alimento. [35]Al giorno d'oggi, da dati forniti dalla Braskem, per 200 chilotonnellate/anno servono 450 milioni di litri di etanolo che si ottengono dalla coltivazione di 65 milioni di ettari di terra, che corrispondono allo 0.02% della zona arabile brasiliana. Perciò si può considerare che la produzione di questa bioplastica sul mercato alimentare impatti in modo trascurabile. Ovviamente la coltivazione deve essere comunque responsabile, cioè non si devono sfruttare aree della foresta amazzonica, ma campi dedicati alla coltivazione meccanica o pascoli abbandonati e degradati.

Il vantaggio nell'utilizzare il bio-polietilene che deriva da fonte rinnovabile, è ovviamente la riduzione dell'impronta di carbonio, in quanto è un drop-in ed è 100% riciclabile. Ovviamente lo svantaggio principale è il costo, che è quasi il 50% più alto rispetto allo stesso prodotto ottenuto da fonte fossile.

Il polietilene, la cui formula è illustrata in Figura 10, è uno dei polimeri termoplastici più comuni ed utilizzati. Può avere una struttura molecolare diversa a seconda del numero e dimensioni di eventuali ramificazioni. [36]

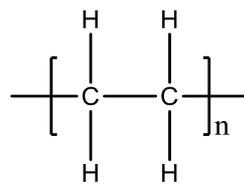


Figura 10: Struttura del polietilene senza ramificazioni

La presenza di ramificazioni nella struttura molecolare incide sulla chimica e sulle proprietà fisiche dei materiali; la più evidente è la densità, che si utilizza per individuare classi diverse:

-polietilene a bassa densità (**LDPE**): presenta molte catene laterali a loro volta ramificate, il che non permette l'impaccamento delle macromolecole e il suo grado di cristallinità è molto basso (40%-50%). Tutto ciò comporta una bassa densità (circa 0.915-0.935 g/cm³);

-polietilene ad alta densità (**HDPE**): non è per niente ramificato, ciò permette alle macromolecole di disporsi una vicina all'altra in modo ordinato, portando ad avere una cristallinità piuttosto elevata (tra 60 % e 80%) e densità maggiore (0.942-0.965 g/cm³);

-polietilene lineare a bassa densità (**LLDPE**): anch'esso presenta delle ramificazioni, ma in numero e lunghezza inferiori; perciò, le macromolecole hanno modo di impaccarsi almeno parzialmente e la sua densità è maggiore del LDPE e minore del HDPE, il che giustifica anche le sue proprietà, che sono intermedie tra i due gradi appena descritti.

Ovviamente, come già accennato, a struttura chimica diversa corrispondono proprietà chimiche e fisiche differenti. Ad esempio, la cristallinità dipende dalla regolarità strutturale, configurazionale e conformazionale e le zone cristalline sono maggiormente impaccate rispetto a quelle amorfe, perciò, avranno una densità maggiore. All'aumentare della cristallinità aumentano la densità e la rigidità.

Nel caso di questo progetto di tesi, si è scelto l'HDPE perché è maggiormente adatto per raccordi da utilizzare nel giardinaggio: rispetto al LDPE ha un grado di cristallizzazione maggiore; perciò, sebbene possa essere un po' più difficile da lavorare, ha una resistenza all'urto e lunghezza a rottura minori, ha una resistenza alla trazione e flessione maggiore, alta rigidità e durezza, più alta resistenza meccanica, chimica e ai solventi. Infatti, LDPE e LLDPE vengono sfruttati soprattutto per imballaggi, essendo trasparenti e flessibili, mentre HDPE si utilizza in applicazioni come tappi, raccordi e tubi.

I vari polietileni si differenziano non solo per la struttura molecolare, ma, come per ogni polimero, anche in base alla distribuzione dei pesi molecolari, che influisce sulle proprietà reologiche del polimero fuso, perciò anche sulle proprietà del prodotto finito. Quindi, il polietilene si classifica anche secondo il MFR (Melt Flow Rate), cioè in base al grado di scorrimento allo stato fuso del materiale. Il valore è inversamente proporzionale alla viscosità, perciò maggiore sarà il MFR minore sarà la viscosità, di conseguenza sarà più facile da lavorare, ma diminuiranno tutte le sue proprietà fisico-meccaniche.

Per quanto riguarda i prodotti da stampare è necessario che le proprietà meccaniche siano sufficientemente buone; perciò, non solo è più adatto l'HDPE, ma si preferisce lavorare con materiali con MFR molto bassi, solitamente tra 0.2 e 1.5 g/10 min [37].

L'HDPE può essere lavorato in tanti modi a seconda del prodotto che si vuole ottenere: stampato per soffiaggio, per ottenere contenitori per prodotti chimici domestici, per estrusione,

per produrre tubi per l'acqua o gas naturale, oppure per stampaggio ad iniezione, con cui si ottengono prodotti come tappi, giocattoli e raccordi.

In linea generale [36] [37], nonostante le proprietà possano variare in base alla struttura chimica, il polietilene è leggero, ha rigidità e durezza relativamente bassi, allungamento a rottura alto, assorbimento di acqua molto basso, ma è permeabile ai gas, caratteristica che diminuisce all'aumentare della densità. Se si impongono costanti sollecitazioni nel tempo sul prodotto finito esse tendono a deformare la materia e, rimosso il carico, la deformazione viene recuperata solo parzialmente; se la temperatura è alta questo comportamento viene ulteriormente evidenziato. Può essere utilizzato nell'intervallo di temperatura tra i -40°C e gli 80°C , infatti la T_m è $125-135^{\circ}\text{C}$ e la T_g circa -130°C , ha proprietà dielettriche risultando un buon isolante, ad esempio per i cavi elettrici [34]. Resiste alla maggior parte degli agenti chimici, escluso il fluoro, ma la resistenza chimica cala se aumenta la temperatura e non si usa per contenere agenti molto ossidanti come l'acido nitrico concentrato. Allo stesso tempo le caratteristiche chimico-fisiche garantiscono la compatibilità con sostanze alimentari quali ad esempio l'acqua potabile. Inoltre, è facilmente saldabile, ha un'elevata resistenza all'urto e ha un'alta stabilità dimensionale. Al polietilene, come alla maggior parte dei polimeri, spesso si aggiungono degli stabilizzanti; utilizzando questa materia prima soprattutto per oggetti che vengono utilizzati all'esterno, ad esempio per il giardinaggio, l'additivo più comune è il carbon black, che protegge il prodotto finito dai raggi UV. Il nero fumo, costa poco e la sua efficienza è ottima ma, non derivando da fonte rinnovabile, la sua presenza nella mescola abbassa la percentuale bio-based.

Per quanto riguarda la lavorabilità, non è così complessa alla pressa ad iniezione, anzi, quella minima elasticità caratteristica del polietilene permette di controllare il tasso di restringimento durante il raffreddamento, cosicché è raro che ci siano aree irregolari nel prodotto stampato [38].

1.2.3. Confronto PP e HDPE bio-based

Entrambe le poliolefine appena descritte sono tra i polimeri termoplastici più utilizzati, non sono igroscopiche, sono permeabili ai gas, hanno caratteristiche elettriche simili e potenzialmente entrambe possono essere idonee per il contatto alimentare.

Nonostante ciò, comunque vi sono alcune differenze principali:

- L'HDPE ha una densità maggiore rispetto al PP, e perciò risulta un po' più pesante;
- Il PP ha una rigidità e durezza meccanica molto superiori, anche a basse temperature, come si può osservare anche in un qualsiasi grafico sforzo-deformazione ottenuto con il dinamometro. Questo perché nella struttura, al contrario dell'HDPE, invece di un H è presente un metile; la catena è quindi più flessibile e, come conseguenza, la T_g è maggiore.
- HDPE fonde a temperature minori: $T_{m\text{HDPE}}=125-135^\circ\text{C}$ e $T_{m\text{PP}}=165-175^\circ\text{C}$
- Il PP, a causa di tutti i carboni terziari presenti lungo la catena, tende ad invecchiare più velocemente a contatto con i raggi UV e si ossida più facilmente alle alte temperature.

I due materiali sono strutturalmente diversi tra loro, ma ciò non vuol dire che l'HDPE bio-based sia un materiale peggiore. È meno rigido del PP, il che implica sia più elastico, che dal punto della lavorazione è sicuramente un vantaggio, perché comporta ritiri minori ed è più facile da stampare; ciò fa sì che i costi di produzione siano minori. Per quanto riguarda la temperatura di utilizzo, non è adatto per temperature oltre gli 80°C ma, al contrario del PP, è perfetto per temperature di molto inferiori a 0°C , quindi potrebbe essere un materiale ottimo per prodotti da giardinaggio, che devono resistere al freddo dell'inverno. Per quanto riguarda la stabilità agli UV, è migliore e, nel caso in cui fosse necessario, si può aumentare con una piccola aggiunta di carbon black.

Da tutto ciò e dalla letteratura, citata nei paragrafi precedenti, entrambi i materiali sono adatti per produrre raccordi, e in alcuni casi converrebbe proprio l'HDPE.

Lo svantaggio maggiore dell'HDPE bio-based è il costo che, nonostante non sia elevatissimo, è comunque più alto del PP ottenuto da fonte fossile.

1.3.Pressa ad iniezione per materiali termoplastici

1.3.1. Componenti e caratteristiche di una pressa ad iniezione

Lo stampaggio ad iniezione è uno dei sistemi di lavorazione più utilizzato per i materiali termoplastici. Consiste in un processo termico di plastificazione, discontinuo e ciclico, ma piuttosto veloce ed efficiente, che permette di ottenere prodotti con alte proprietà tecniche e ottime caratteristiche superficiali. I manufatti possono pesare da 1 mg fino anche a 10 kg, con tempi ciclo da pochi secondi a qualche minuto [39]. Il principale vantaggio [40] è la possibilità di automazione poiché, una volta impostati i parametri, la pressa lavora in modo autonomo, consentendo così di limitare i costi di manodopera, mantenere un ritmo di produzione relativamente elevato e ottenere un'ottima qualità superficiale. Gli svantaggi sono l'importante investimento per l'acquisto iniziale della macchina e il costo dell'energia necessaria per il funzionamento.

Nella Figura 11 [41] è rappresentata schematicamente la pressa ad iniezione orizzontale; in essa sono indicate le varie zone. La macchina si può considerare composta da due gruppi principali: l'unità di iniezione e l'unità di chiusura [42].

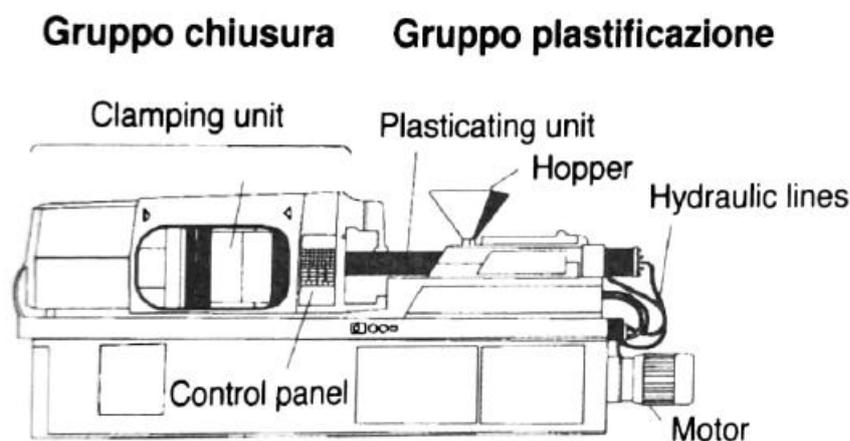


Figura 11: Rappresentazione schematica di una pressa ad iniezione

La prima, che può essere indicata anche come gruppo di plastificazione, contiene tutti gli elementi che permettono al materiale di entrare, fondere ed essere iniettato nello stampo. La tramoggia (*hopper*) permette di caricare il materiale e, sopra ad essa, può essere collegato un essiccatore, che consente di rimuovere l'umidità da polimeri non igroscopici e di preriscaldare il materiale. La fusione e il trasporto del polimero avvengono nel cilindro di plastificazione (*plasticating unit*) composto all'interno da una vite e sulla cui parte esterna sono poste delle

termoresistenze, che permettono di impostare e controllare la temperatura di lavoro e quindi di variare la quantità di calore fornita aumentandola progressivamente avvicinandosi all'ugello. Normalmente le zone di riscaldamento sono almeno quattro, ma possono essere molte di più e ad ognuna è collegata ad una termocoppia, per misurare la temperatura istantanea e permetterne il controllo. È necessario lavorare a temperature crescenti dalla base fino all'ugello, perché lungo il processo il materiale fonde, viene omogenizzato, accumulato e poi iniettato, come verrà descritto nel prossimo paragrafo. Una componente fondamentale, su cui è importante soffermarsi, è la vite di plastificazione, rappresentata in Figura 12 [40]. In essa si possono individuare tre segmenti diversi:

- La zona di alimentazione: quella più vicino alla tramoggia e nella quale il materiale è ancora solido, ma inizia ad avvicinarsi alla temperatura di fusione. In questa parte il materiale viene solo trasportato, ma non viene compresso.
- La zona di compressione: quella centrale, dove la temperatura è tale per cui il materiale inizia a fondere, e, eliminandosi gli spazi d'aria tra i granuli fusi, il polimero occupa meno spazio. Per questo motivo il diametro del nocciolo aumenta, il volume delle gole cala e il materiale viene miscelato e compresso sulle pareti del cilindro.
- La zona di omogenizzazione: l'ultima, dove il polimero è totalmente fuso e miscelato, pronto per essere trasportato nella zona anteriore alla vite ed essere iniettato nello stampo attraverso l'ugello.

La vite termina con un puntale, preceduto da una valvola ad anello. Essa è aperta quando il materiale deve accumularsi tra l'ugello e la vite, mentre si chiude, spingendosi verso il segmento di omogenizzazione, quando inizia la fase di iniezione del polimero nello stampo, impedendo il riflusso di materiale.

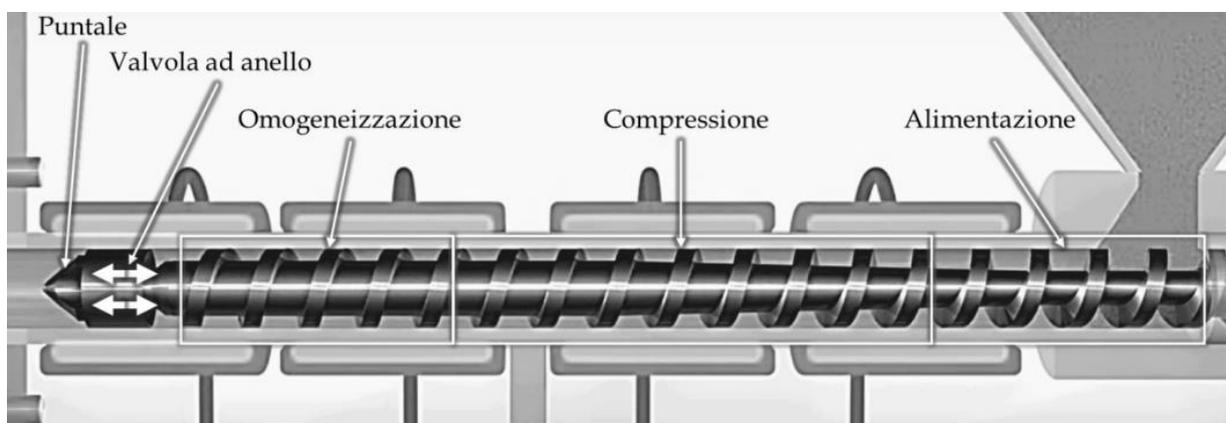


Figura 12: Sezione orizzontale del cilindro e vite di plastificazione

In figura è rappresentata la vite con profilo universale, cioè a diametro crescente: è tra le più diffuse, perché permette di lavorare qualsiasi tipo di polimero. Però esistono moltissimi altri profili, meno versatili, ma con caratteristiche più specifiche che si adattano meglio a materiali particolari. Ad esempio, per il nylon esiste una vite il cui diametro rimane costante per i due terzi della lunghezza, per poi aumentare in modo netto nella zona di omogenizzazione, questo perché il polimero ha una temperatura di fusione abbastanza precisa rispetto ad altri. In base alle dimensioni e tipologia di questa componente, si scelgono i parametri di stampaggio.

L'ultimo elemento di questo gruppo è l'ugello, cioè la parte terminale del cilindro. Le dimensioni [40] devono essere calcolate in modo che non ci siano problemi durante lo stampaggio: il diametro del foro è minore almeno del 20% rispetto al foro di iniezione nello stampo e la lunghezza va dai 50 ai 300 mm; è inoltre preferibile che sia il più breve possibile per evitare una caduta di pressione troppo alta durante l'iniezione. Anche l'ugello viene scaldato ed è anche uno dei punti più critici della pressa poiché può formarsi un blocco di materiale se i parametri di pressione, temperatura e velocità non sono stati impostati correttamente.

L'unità di chiusura o serraggio, che permette l'apertura e la chiusura dello stampo durante l'iniezione, ha una pressione di esercizio di alcune tonnellate. Il gruppo è costituito dallo stampo e da un sistema di serraggio, come rappresentato nella Foto 13. Lo stampo è costituito da una parte fissa, chiamata matrice, e da una parte mobile, definita punzone. La parte mobile durante l'iniezione viene pressata verso la matrice, per poi ritrarsi per permettere l'espulsione meccanica del prodotto. Il progetto dello stampo svolge un ruolo importante nella produzione e qualità del manufatto: è costituito da una o più impronte e dal canale di iniezione; il materiale che solidifica nel canale forma la materozza, che è lo scarto di produzione, perciò si cerca di progettare in modo che quest'ultima sia più corta e sottile possibile. La materozza può rimanere attaccata ai prodotti e venire in seguito staccata manualmente, oppure lo stampo può essere costruito per effettuare "l'iniezione sottomarina", cioè il canale vicino all'impronta ha una forma a cuneo con un diametro più sottile verso il prodotto, in modo tale che si stacchi autonomamente all'estrazione dallo stampo.

Tutti i movimenti, in entrambe le unità, sono solitamente controllati da sistemi idraulici.

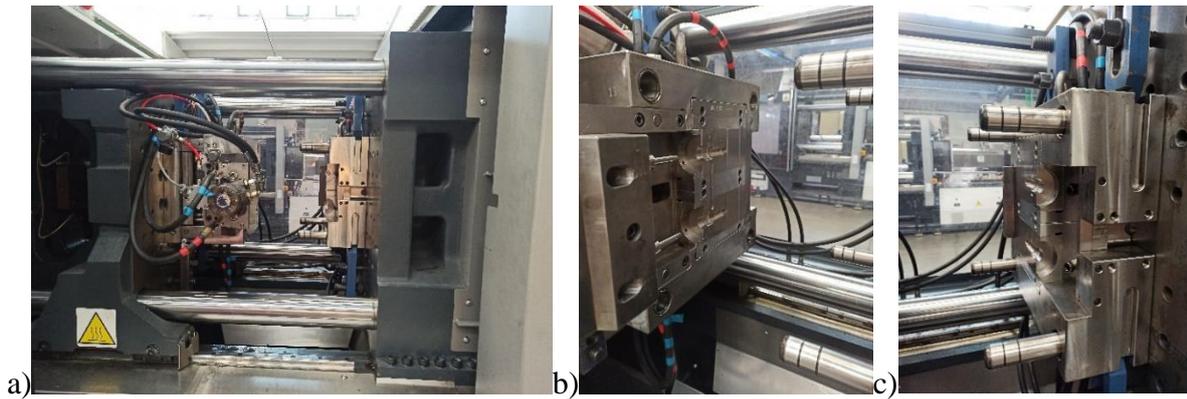


Figura 13: foto scattate nell'azienda Bucchi s.r.l: a) è visibile tutto il sistema di serraggio con entrambe le parti dello stampo; b) parte mobile dello stampo; c) matrice dello stampo.

Oltre a queste due unità principali, ci sono anche i sistemi di comando e controllo, che permettono di monitorare e variare i parametri di stampaggio, grazie al pannello frontale.

1.3.2. Fasi di stampaggio

Finora è stata descritta la pressa con i suoi componenti principali, in questo paragrafo si illustrano le varie fasi dello stampaggio.

Innanzitutto, il materiale si carica dalla tramoggia e scende per gravità, entrando nel cilindro di plastificazione. Qui, grazie alle termoresistenze, i granuli iniziano ad essere scaldati e, con il movimento della vite, avanzano, fondendo e omogeneizzando, in modo tale che avvenga la plastificazione. Attraversando la valvola ad anello e il puntale, il polimero fuso si accumula nella parte anteriore della vite, pronto per essere iniettato.

In queste condizioni, come illustrato in Figura 14 [43], inizia il ciclo di stampaggio:

- 1° fase: consiste nella chiusura dello stampo, con una pressione tale per cui riesca a resistere alla forza generata dall'impatto di iniezione;
- 2° fase: avviene l'avanzamento del carro di iniezione, in modo tale che l'ugello del tubo di plastificazione entri in contatto con il canale dello stampo;
- 3° fase: è il momento dell'iniezione del materiale nello stampo; perciò, l'ugello si apre e la vite, avanzando senza ruotare, spinge il fuso verso il canale di alimentazione dello stampo fino al riempimento. Bisogna considerare [43] che lo stampo viene raffreddato con una circolazione forzata di acqua fredda, che estrae il calore dal fuso, abbassandone la temperatura. Questo fenomeno comporta un aumento della densità, cioè una

diminuzione del volume a causa dei ritiri del materiale. Per compensarli ed evitare la formazione di vuoti all'interno dei prodotti stampati, è importante impostare un'adeguata pressione di mantenimento con la quale la vite continua ad inserire dell'ulteriore polimero fuso.

- 4° fase: riempito totalmente lo stampo, l'ugello si chiude e il gruppo di plastificazione arretra. Mentre il materiale nello stampo si raffredda, altri granuli di polimero vengono caricati e la vite ricomincia a ruotare e ad accumulare del materiale nella camera ad iniezione;
- 5° fase: quando il prodotto si è solidificato e la fase di plastificazione è terminata, lo stampo si apre. I pezzi stampati rimangono ancorati alla lastra mobile dello stampo;
- 6° fase: infine avviene l'estrazione dei prodotti con spine estrattrici, saldate a un tavolino posizionato nella parte posteriore dello stampo e azionato idraulicamente. [44]

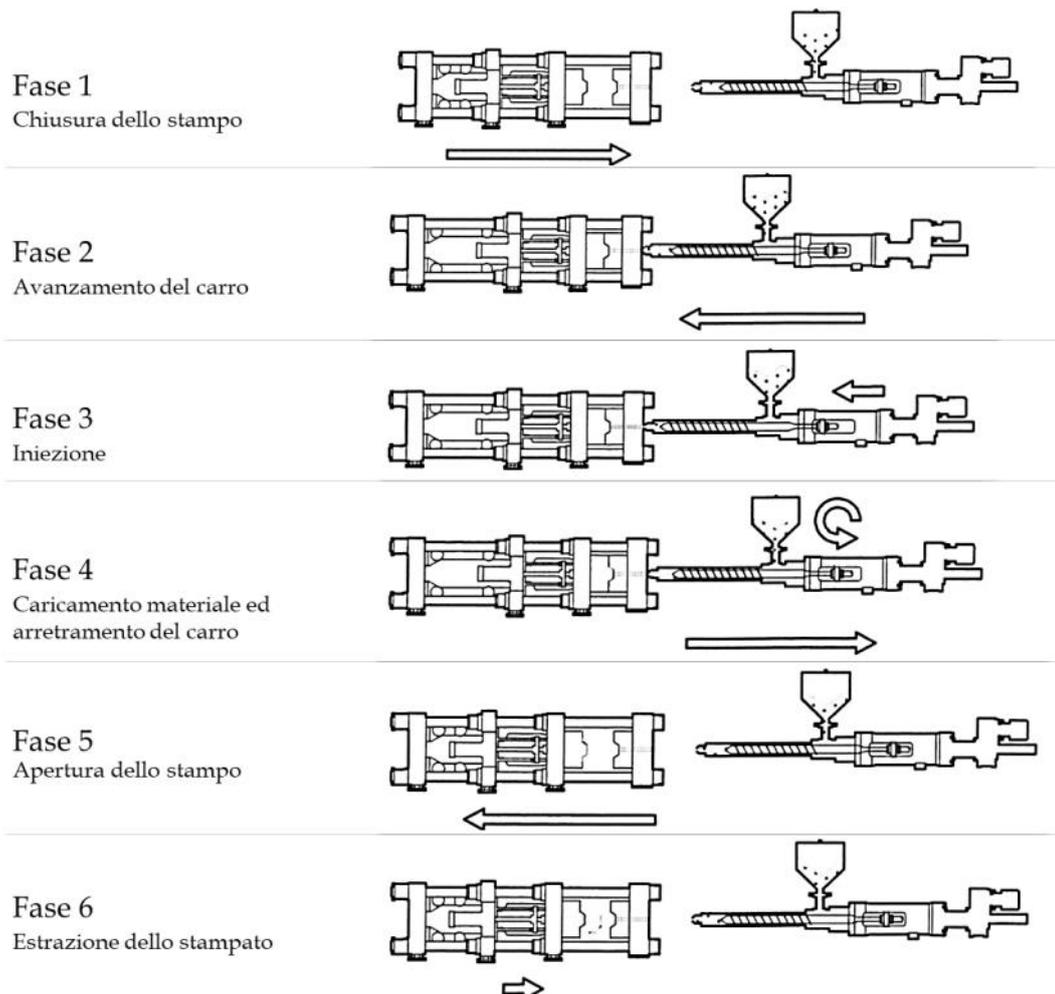


Figura 14: le sei fasi dello stampaggio ad iniezione

Per ogni fase è importante stabilire i parametri che permettano di ottenere prodotti stampati di ottima qualità nel minor tempo/ciclo possibile. Questo perché la pressa ad iniezione permette di avere un'alta produttività, ma con un importante consumo energetico quindi, riducendo il tempo, migliora l'indice di consumo perché aumenta il numero dei prodotti stampati nello stesso intervallo di tempo.

1.3.3. Parametri di stampaggio

La qualità dei prodotti ottenuti con la pressa ad iniezione non dipende solo dallo stampo e dalla materia prima ma, per la maggior parte, dai parametri di stampaggio scelti.

Innanzitutto, quando si deve stampare un prodotto nuovo, sulla base della letteratura e del modello di pressa utilizzata, si individuano degli intervalli di valori adeguati per ogni parametro; per questo scopo [45] si possono sfruttare analisi CAE [46] (Computer-Aided Engineering), che consistono in simulazioni matematiche al computer, oppure si sfrutta l'esperienza dell'operatore e i dati raccolti storicamente dell'azienda, partendo da valori di un prodotto con caratteristiche e dimensioni simili. In qualsiasi caso si proceda, prima della produzione si effettua una campionatura, in base alla quale si modificano i parametri per ottenere la migliore qualità possibile.

I polimeri semicristallini [47], studiati in questo progetto, assorbono quantità di calore maggiore rispetto agli amorfi. Le proprietà fisico-meccaniche dipendono principalmente dal grado di cristallinità del polimero: se la solidificazione avviene velocemente, si formeranno lamelle piccole e instabili, che nel tempo, ad esempio per variazioni di temperatura, possono convertirsi in cristalli più grandi; questo fenomeno viene definito post ritiro e comporta delle deformazioni del prodotto. La velocità di raffreddamento dipende dalla temperatura dello stampo: più alta sarà, minore sarà la velocità di estrazione del calore, ottenendo post ritiri trascurabili e una qualità migliore del prodotto. Se lo spessore del pezzo è rilevante, lo stampo può avere una temperatura inferiore.

I ritiri, però, non dipendono solo dalla temperatura dello stampo, ma anche dalla quantità di materiale iniettato in esso. Come si può osservare in un diagramma Pressione-Volume-Temperatura (PVT), Figura 15 [48], mantenendo la pressione costante, all'aumentare della temperatura il volume specifico aumenta.

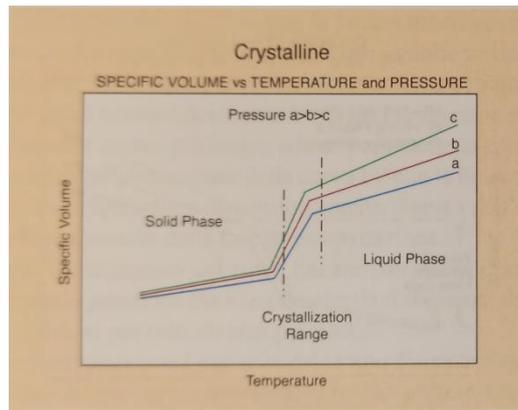


Figura 15: diagramma PVT di polimeri semicristallini

Nel caso di polimeri semicristallini, di cui si tratta nel progetto, la pendenza delle curve varia due volte all'aumentare della temperatura: questo avviene in prossimità sia della T_g che della T_m , perché aumenta il grado di libertà delle macromolecole. Perciò, al contrario, quando la temperatura cala, le macromolecole si organizzano, il volume si riduce, aumentando la densità, ed è necessario aggiungere dell'altro fuso per evitare fori e ritiri. Si potrebbe utilizzare una pressione di iniezione maggiore per inserire quantità più grandi di fuso, ma sarebbe un problema bilanciare questa pressione con la forza necessaria alla chiusura dello stampo e si potrebbe rischiare la presenza di bave. Infatti, come descritto anche nelle fasi di stampaggio, dopo la fase di iniezione, è presente quella di mantenimento, che, mentre il materiale inizia a raffreddare e a calare di volume, permette di inserire altro fuso e riempire completamente lo stampo tramite il mantenimento di una pressione costante.

Come si può dedurre, i primi parametri da individuare sono la temperatura e la pressione durante le varie fasi del processo.

Per stabilire le temperature corrette lungo il cilindro di plastificazione e nello stampo, è necessario conoscere l'intervallo della T_g e della T_m e la temperatura limite oltre la quale si rischia la degradazione del polimero. Quest'ultima non dipende solo dalla temperatura, ma anche dal tempo; è quindi importante anche conoscere il tempo di permanenza massimo del polimero all'interno della macchina, un dato che viene di solito fornito dal produttore. [49]

Durante il ciclo si devono impostare due pressioni: la prima è quella di iniezione, quando il riempimento dello stampo è controllato dalla velocità di avanzamento della vite, la seconda è quella di mantenimento (o post pressione), che permette di ottenere manufatti di alta qualità e

riproducibili. La prima pressione si imposta spesso molto alta, nonostante non venga sempre raggiunta dalle condizioni di flusso, ma è importante come limite di sicurezza, se per qualsiasi motivo il gate si bloccasse, altrimenti potrebbe crescere senza controllo. Quando termina la fase di iniezione e inizia quella di mantenimento, spesso si parla di passaggio alla bassa pressione, ma non sempre la post pressione è minore: nei casi in cui il polimero sia molto fluido e richieda una pressione di riempimento modesta, a causa di importanti contrazioni, a seguito della cristallizzazione, la pressione di mantenimento sarà maggiore. Quindi la prima dipende dalla resistenza del materiale a fluire nello stampo ed è in funzione di un vincolo di portata, cioè se la viscosità del materiale è molto alta la P richiesta è elevata, mentre la seconda viene scelta per compensare i ritiri.

Impostati i valori di pressione scelti, il funzionamento reale è utile per controllare il ciclo di stampaggio considerando, però, che a seconda della zona della pressa in cui viene misurata la pressione, i valori cambiano: l'effetto della pressione cala con l'avanzamento del flusso nello stampo quindi i valori massimi sono minori e il tempo di mantenimento più breve. La forma della curva però rimane molto simile. Ad esempio, nella Figura 16 [49] è rappresentata una curva tipica del circuito idraulico di comando della vite.

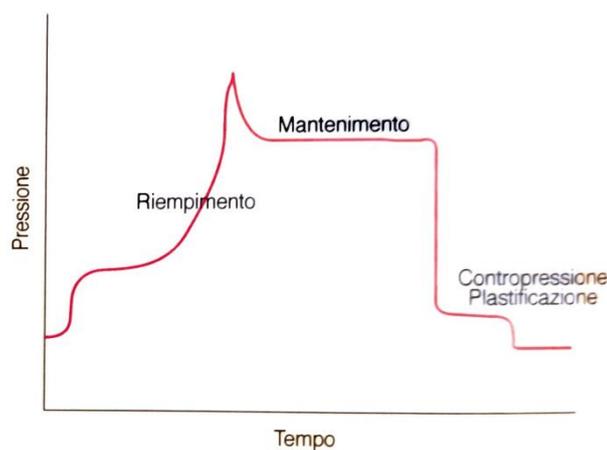


Figura 16: curva della pressione rilevata dal circuito idraulico di comando della vite.

Sull'asse delle ordinate è indicata la pressione in MPa, mentre sulle ascisse il tempo in secondi. Nel tempo totale del ciclo, si osserva prima una rapida salita della pressione, che avviene durante la fase di riempimento e, dopo un suo brevissimo mantenimento durante la

compressione, nel passaggio alla fase di mantenimento, la pressione scende a un valore intermedio e rimane costante per tutta la fase. Questa è una situazione ideale, nella realtà cala gradualmente all'interno dello stampo a causa della viscosità che aumenta con il raffreddamento. Questa variazione è trascurabile fino a che si continua ad aggiungere materiale nello stampo, ma, una volta terminata la fase di mantenimento, la fase il raffreddamento continua senza aggiunta di polimero e la pressione crolla fino alla contropressione di plastificazione. Quando si estrae il prodotto la pressione deve essere nulla, altrimenti si rischia che il pezzo rimanga adeso allo stampo.

Un ulteriore valore da impostare è il tempo del ciclo, che è il risultato della somma di tutti i tempi delle varie fasi: quello maggiore è il tempo di raffreddamento, che dipende dalla morfologia del polimero, dalla qualità che si desidera ottenere, dallo spessore del manufatto e dalla necessità di evitare che si verifichino dei post-ritiri. Questo tempo si calcola già dalla fase di mantenimento e finisce quando lo stampo si apre per estrarre il prodotto. Gli altri due intervalli di tempo da considerare sono quello di iniezione e di plastificazione. Il primo è piuttosto breve, poiché l'iniezione deve essere veloce per evitare che il materiale che entra nello stampo, più freddo del cilindro di plastificazione, non solidifichi troppo presto, ottenendo pezzi di prodotto incompleti. Il tempo di plastificazione dipende dalla quantità di materiale che è necessario accumulare tra l'ugello e il puntale e dal percorso che il materiale deve svolgere, di solito indicato dal rapporto tra la lunghezza della vite di plastificazione (L) e il suo diametro (D). [50]

Quando si deve programmare la pressa ad iniezione ci sono anche altri parametri da impostare, che non dipendono solo dal materiale, ma anche dalla tipologia della macchina. È il caso della quota di post trafila, o corsa di dosaggio, cioè il valore, in millimetri, di arretramento della vite di plastificazione rispetto alla posizione di iniezione; questa si stabilisce rapportandola al valore del diametro (D) della vite che si utilizza. È consigliato che tale valore sia compreso tra $1D$ e $4D$; se inferiore al diametro si rischia una miscelazione non omogenea del fuso, a causa della ridotta quantità di carica, mentre se l'arretramento è superiore a quattro volte il diametro, c'è il rischio che si inglobi aria durante il dosaggio. Un altro parametro importante, soprattutto per non danneggiare la vite durante la lavorazione, è la quota (o posizione) cuscinetto, cioè il limite massimo oltre il quale la vite non può avanzare, per evitare che arrivi in battuta. Solitamente la quota è pari a 2-3 mm per presse di piccole dimensioni e, come in questo caso, 5-7 mm per dimensioni maggiori. Non si superano mai i 10 mm, in quanto verrebbe annullato l'effetto della pressione di mantenimento. Perciò la carica del materiale, calcolata in mm di arretramento della

vite, è il risultato della differenza tra la quota di trafilatura e quella di cuscinetto, e deve risultare che la carica percentuale sia tra 20% e 80% di 4D.

Un altro valore da considerare è il risucchio, cioè un arretramento della vite oltre la quota di stop-carica del materiale, terminata la fase di mantenimento, in modo tale che, quando lo stampo si apre, il materiale non esca dall'ugello. Questo valore è importante soprattutto per polimeri con viscosità molto bassa ma, il rischio più grave di questa operazione, senza gli opportuni accorgimenti, è di risucchiare anche aria, che andrebbe ad ossidare parte del materiale fuso e causerebbe dei difetti nella stampatura successiva. Infatti, la quota di risucchio reale, per effetto della velocità con la quale avviene, non è mai come quella impostata. Il valore di arretramento della vite è proporzionale sia alla carica del materiale che al valore di contropressione.

La contropressione è la pressione idraulica all'interno del cilindro di plastificazione che comprime il polimero fuso, andando a eliminare eventuali bolle d'aria formatesi, migliorando perciò la qualità del prodotto finito. Allo stesso tempo, però, la contropressione risulta essere uno stress meccanico all'interno del gruppo cilindro-vite, aumentando, a parità di velocità di rotazione della vite, i tempi di carica del materiale dalla tramoggia e, di conseguenza, del tempo ciclo totale. Il valore si sceglie in base alla tipologia di polimero che si lavora: maggiore è la viscosità, più alta si dovrà impostare questa pressione.

Tutti questi parametri, e altri ancora, si impostano grazie al pannello di controllo della pressa, ma è necessario tenere sempre in considerazione che i valori reali non saranno mai esattamente quelli scelti e sarà quasi inevitabile variare, anche solo di poco, i parametri durante la fase di stampaggio per avere risultati eccellenti.

1.4. Storia e prodotti Bucchi

L'azienda dove si è sviluppato il progetto di tesi è la Bucchi s.r.l.

Fondata nel 1973 da Domenico Bucchi a Lugo (RA), nasce come piccola realtà artigiana specializzata nella costruzione di stampi per lo stampaggio ad iniezione di materiali plastici. Appena tre anni dopo si producono i primi raccordi in PA 6.6 e si acquisiscono i primi clienti internazionali. Nel 1997 l'azienda ottiene la certificazione del sistema qualità secondo le norme UNI EN ISO 9002, aggiornata nel 2010 secondo le UNI EN ISO 9001:2008. Nel 2000 la Bucchi s.r.l. si trasferisce nel nuovo stabilimento, che si estende su una superficie di 4 mila metri quadrati, i dipendenti oggi sono cinquanta e l'azienda vanta diversi marchi registrati. Il core business dell'azienda è la produzione di articoli in materie plastiche tramite stampaggio a iniezione ed estrusione e vanta a catalogo oltre 1.500 articoli di design a proprio marchio.

I prodotti Bucchi sono sia standard che realizzati su misura in base alle esigenze del cliente per applicazioni come il trasporto, la circolazione, l'intercettazione e l'anti riflusso di fluidi. Trovano applicazione in svariati ambiti come ad esempio nel giardinaggio, in agricoltura, e in ambito industriale (impianti idro-termo-sanitari e idraulici in genere). Gli articoli prodotti sono valvole, rubinetti, kit di collegamento, guarnizioni e raccordi. Questi ultimi sono sia portagomma che filettati e sono quelli su cui si sono svolte le campionature durante il progetto di tesi.

L'azienda, negli anni, ha cambiato il proprio approccio al concetto di green e di sostenibilità, offrendo, fin dall'inizio, l'alternativa al PVC con prodotti in PP, per poi iniziare a riciclare le materozze derivate da ogni produzione, fino al giorno d'oggi, quando si inizia a valutare l'utilizzo di materiali bio-based.

L'obiettivo dell'azienda è quello di produrre articoli sempre più innovativi e di alta gamma ma, soprattutto, di non porsi limiti nella ricerca e di essere sempre aperti a nuove sfide e a novità; è in quest'ottica che si inizia a pensare ad un uso di materie prime rinnovabili.

Tutti i raccordi vengono prodotti con presse ad iniezione orizzontale, utilizzando viti di plastificazione a profilo universale, scelte per l'utilizzo di materie prime diverse.

Per ogni settore di applicazione gli articoli devono soddisfare proprietà specifiche ma, in linea generale, devono essere tutti non biodegradabili, perché è necessario che durino nel tempo, in quanto vengono utilizzati all'interno di impianti idraulici.

Le materie prime devono anche essere idonee al contatto con alimenti e quindi essere conformi alla legge UE 1245/2020, mentre il prodotto finito è legato alla direttiva 10/2011 e al regolamento 1935/2004 per prodotti acquosi non acidi, compresi l'acqua potabile, i prodotti contenenti alcool e le sostanze grasse in qualsiasi condizione di tempo e temperatura sotto i 40°C.

Per gli articoli destinati all'uso esterno, come i prodotti per il giardinaggio, è necessaria anche la resistenza agli UV. Come già accennato nei paragrafi precedenti, o il materiale è intrinsecamente resistente, oppure è possibile aggiungere del carbon black (nero fumo), che non solo ne migliora la stabilità alle radiazioni ultraviolette, ma conferisce anche un maggior modulo, una maggiore resistenza meccanica e una migliore inerzia chimica, però è costoso ed altera la colorazione originale.

Un altro additivo, utilizzato in alcuni prodotti della Bucchi, è la fibra di vetro (*glass filled*) che ha un costo contenuto, conferisce un'elevata resistenza chimica, alla trazione e alle alte temperature, migliora la resistenza alla fatica ed è trasparente, per cui non altera il colore del polimero; porta, però, ad un basso modulo di trazione e a una densità elevata. Viene comunque utilizzata in percentuale molto bassa, inferiore al 30% del prodotto.

Tra tutte le proprietà fisico-meccaniche, la più rilevante per questo tipo di articoli è la pressione di utilizzo. I raccordi filettati e i portagomma possono resistere anche fino a 16 bar alla temperatura di 20°C.

Durante il progetto si sono considerate le due materie prime più utilizzate dall'azienda: la poliammide e il polipropilene. Per quanto riguarda la PA, si è presa in considerazione la PA6.6 naturale senza fibre di vetro conforme alla legge per il contatto alimentare, valutando prodotti utilizzati nell'industria. Il PP è stato considerato come materia prima per raccordi da giardinaggio, quindi l'idoneità alimentare non è necessaria, ma è importante la resistenza ai raggi UV.

2. OBIETTIVO DEL PROGETTO

L'obiettivo del progetto consiste nel cercare e studiare, tra i prodotti presenti in commercio, delle materie prime parzialmente o totalmente derivanti da fonte rinnovabile che possano sostituire quelle da fonti fossili utilizzate dall'azienda Bucchi s.r.l.

La sfida consiste nell'individuare dei materiali che possano essere utilizzati nelle presse ad iniezione che ha in dotazione l'azienda ed ottenere dei prodotti finiti che abbiano caratteristiche chimico fisico adeguate e più simili possibile ai prodotti che l'azienda già commercializza.

In questo elaborato si tratterà di poliammidi (nylon) e di HDPE.

Per quanto riguarda le poliammidi, si sono considerati i prodotti dell'azienda ottenuti utilizzando PA6.6 naturale, priva di fibre di vetro. Il materiale drop-in, cioè identico ma da fonte rinnovabile non esiste, perciò si sono valutate delle poliammidi bio-based, ma con catene di lunghezza diversa, come descritto nel paragrafo 1.1.1 e, valutandole in base alla disponibilità del mercato, alla percentuale di bio-based all'interno e alle caratteristiche fisico-meccaniche descritte dalle varie schede tecniche, si è scelto di studiare il confronto tra la PA4.10 bio-based e la PA6.6.

Per quanto riguarda l'olefina, all'interno dell'azienda si utilizza principalmente il PP. Questo materiale bio-based non si trova ancora sul mercato, perciò, come spiegato nel paragrafo 1.2.1, si è pensato di utilizzare HDPE bio-based e osservare come cambiassero le proprietà. L'HDPE da fonte rinnovabile come struttura chimica è esattamente identico a quello da fonte fossile, ma per sintetizzarlo si utilizza bioetanolo.

Lo scopo di questo progetto per l'azienda è duplice.

In primo luogo, permette di avere delle alternative green alle materie prime tradizionali da fonte fossile, in modo tale che, se per legge diventasse obbligatorio abbandonare o ridurre il loro uso, come già accaduto nel mondo del packaging, si conoscerebbero già delle alternative adeguate poiché, essendo inevitabilmente prodotti più costosi rispetto a quelli attualmente in uso, non è economicamente pensabile una sostituzione a priori.

In secondo luogo l'azienda, in un futuro prossimo, ha come obiettivo l'ingresso sul mercato di prodotti eco friendly, utilizzando le materie prime studiate in questo elaborato per una nuova gamma di prodotti che il cliente sarà portato ad acquistare, nonostante possano essere più costosi, perché rispettosi dell'ambiente e con un carbon foot printing inferiore.

3. MATERIALI UTILIZZATI

Nelle pagine seguenti sono indicate le caratteristiche principali dei materiali utilizzati in questo progetto:

- La poliammide 6.6 da fonte fossile e utilizzata attualmente in azienda
- La poliammide 4.10 in parte derivata da fonte rinnovabile e acquistata come possibile sostituto della poliammide tradizionale
- Il polipropilene da fonte fossile e in uso attualmente in azienda
- Il polietilene ad alta densità bio, acquistato per questo progetto come possibile alternativa sostenibile

I parametri illustrati sono estratti dalle schede tecniche fornite dai produttori e fornitori. Tutti i valori indicati sono ricavati seguendo le norme di riferimento, ma essi possono comunque variare entro certi limiti indicati dalla norma stessa. Perciò da un lotto a un altro i parametri possono essere diversi, ma entro intervalli di valori piuttosto ridotti e spesso trascurabili.

3.1. PA 6.6

La poliammide 6.6 che si utilizza in azienda è la Vydyne® 21SPC, prodotta da Ascend, la cui scheda tecnica è riportata in Appendice I.

Come già scritto in precedenza, le poliammidi sono molto igroscopiche perciò, nella scheda tecnica, si può osservare che a fianco di ogni caratteristica sono presenti due colonne di valori: la prima è indicata con la parola “*dry*”, che si riferisce al polimero essiccato e quindi privo di umidità, la seconda colonna con la parola “*conditioned*”, che indica il valore misurato quando il materiale ha assorbito la quantità massima di umidità. Le prove che si effettuano sul granulo, per testarne le qualità fisiche, termiche, elettriche e di infiammabilità, vengono eseguite sul polimero essiccato, mentre le prove meccaniche e di impatto, in cui è necessario l'utilizzo di un provino, si eseguono in entrambe le condizioni.

Il risultato più interessante sarà comunque quello riscontrato nelle prove meccaniche dove si è utilizzato il polimero “condizionato”, perché questo permetterà di poter osservare e valutare le caratteristiche dell'oggetto prodotto nelle condizioni reali di utilizzo.

Le caratteristiche principali ricavate dalla scheda tecnica sono le seguenti:

- la densità è 1.14 g/cm^3
- la temperatura di fusione (T_m) è 260°C
- il ritiro dello stampaggio a 23°C e 2 mm è 1.8%.
- l'assorbimento di acqua all'equilibrio a 23°C e 50% RH (*relative humidity*) è 2.4% e, al momento dello stampaggio, l'umidità all'interno deve essere inferiore allo 0.5%, altrimenti prima è necessario porre i granuli nel deumidificatore per almeno 4 ore.
- considerando i valori del polimero condizionato, il modulo elastico (*tensile modulus*) a 23°C è 1400 MPa, mentre lo sforzo nel punto di snervamento (*tensile stress yield*) è 55 MPa. Lo stress nel punto di rottura è 45 MPa con una deformazione di oltre il 50%.
- nella prova a impatto Charpy con il provino intagliato, l'energia necessaria per romperlo a -30°C è 7.0 kJ/m^2 , mentre a 23°C è 20 kJ/m^2 , infatti, a temperature molto basse il polimero risulta più fragile ed è in grado di assorbire una quantità di energia inferiore. Senza intaglio a entrambe le temperature non avviene la rottura.
- la viscosità è $140 \text{ cm}^3/\text{g}$

3.2 PA 4.10 Naturale

La poliammide 4.10 naturale derivante da fonte rinnovabile acquistata per questo progetto è EcoPaXX® Q150-D, prodotta dalla DSM. La scheda è tecnica riportata in Appendice II.

Come nel paragrafo precedente, anche in questo caso, essendo una poliammide, nella scheda tecnica si troveranno valori riferiti al materiale essiccato e a quello condizionato.

Le caratteristiche principali ricavate della scheda tecnica sono le seguenti:

- il contenuto di materiale bio-based costituisce il 70% del materiale, secondo la norma ASTM D6866B, descritta nel capitolo 1 dell'introduzione
- la densità è 1.09 g/cm^3
- la temperatura di fusione è 250°C
- il ritiro del materiale durante lo stampaggio è 1.2%, più basso rispetto alla tradizionale poliammide, quindi più facilmente lavorabile
- l'assorbimento di acqua all'equilibrio a 23°C e 50% RH è 2.0%, inferiore rispetto alla PA fossile, risultando perciò dimensionalmente più stabile
considerando i valori del polimero condizionato, il modulo elastico (*tensile modulus*) a 23°C è 1700 MPa, e la deformazione nel punto di rottura oltre il 50%.
- nella prova a impatto Charpy con il provino intagliato, l'energia necessaria per romperlo a 23°C è 13 kJ/m^2 , mentre senza intaglio non avviene la rottura
- la viscosità è $150 \text{ cm}^3/\text{g}$

Oltre a tutte le caratteristiche fisico-meccaniche illustrate nella scheda tecnica, questo materiale ha acquisito l'idoneità al contatto con alimenti, proprietà fondamentale per l'applicazione finale dei raccordi e richiesta esplicitamente prima dell'acquisto.

Si è deciso di acquistarlo senza la fibra di vetro all'interno, proprio come la PA 6.6 che si utilizza in azienda.

3.3 PP

In azienda, la maggior parte degli articoli è stampata con polipropilene e, affinché i prodotti abbiano le caratteristiche desiderate, si utilizzano delle mescole, dette *blend*.

La miscela con la quale si è lavorato è costituita per due terzi da polipropilene omopolimero (PPH) BE50, prodotto dalla Borealis, e per un terzo da polipropilene copolimero (PPC) Moplen EP440G, della LyondellBasell. I blend permettono di ottenere un materiale con caratteristiche intermedie tra i polimeri utilizzati. Entrambe le schede tecniche sono riportate in Appendice III.

La scelta dell'azienda di utilizzare una miscela è stata effettuata perché il PPC è un copolimero con caratteristiche intermedie tra il PP e PE (quest'ultimo conferisce elasticità al polimero e perciò una tenacità maggiore).

Un aspetto importante per il PP è la reologia, cioè la viscosità della miscela che è correlata al MFR (melt mass flow rate). Minore è il MFR, maggiore è la viscosità e per lo stampaggio ad iniezione si sfruttano materiali con valori bassi. Considerando i valori a 230°C e il peso di 2.16 kg, seguendo la ISO1133, il valore del MFR per il PPH è 0.30 g/10 min e per PPC è 1.3 g/10 min. La blend finale avrà quindi un valore che sarà circa una media pesata delle singole caratteristiche. La Bucchi tende a lavorare con materiali che hanno una viscosità molto alta, perché così si ottengono oggetti con migliori proprietà meccaniche, ma materie prime con viscosità alte creano maggiori difficoltà nella fase produttiva.

In questi blend l'azienda inserisce sempre un 1% di master che è quasi ininfluenza sulle caratteristiche fisico-meccaniche del materiale, ma serve per conferire il colore grigio o nero.

Considerando che i valori reali sono tutti ottenuti con una media pesata, i parametri che è importante evidenziare sono:

- la densità: per il PPC è 0.9 g/cm³, mentre per il PPH 0.905 g/cm³
- il modulo di trazione per il PPH è 1650 MPa e per il PPC è 1450 MPa
- la deformazione a trazione nel punto di snervamento è per PPC 8%, mentre per il PPH 10%
- nella prova a impatto Charpy con il provino intagliato, l'energia necessaria per rompere il provino a 23°C per PPH è 7 kJ/m² e per PPC è 40 kJ/m², mentre per entrambi senza intaglio non avviene la rottura

3.4. HDPE green

Il polietilene ad alta densità derivante da fonte rinnovabile acquistato per questo progetto è l'HDPE SHA7260, prodotto dalla Braskem. La scheda tecnica è riportata in Appendice IV.

La percentuale di bio-based calcolata secondo la norma è 97%. È possibile, se necessario, miscelarla con PE da fonte fossile o aggiungere del master per colorarlo, tenendo sempre in considerazione che in questo modo, se il colorante non deriva da fonte naturale, cala la percentuale di polimero derivante da fonte rinnovabile.

La densità del HDPE SHA7260 è 0.955 g/cm^3 , mentre il MFR misurato a 190°C con un peso di 2.16 kg è 20 g/10 min. La resistenza alla trazione alla rottura è 26 MPa.

Le schede tecniche fornite non sono molto ricche di informazioni, ma in questo caso il valore importante da conoscere per lo stampaggio ad iniezione è il MFR, per il resto le caratteristiche fisico-meccaniche sono le stesse del HDPE da fonte fossile. Infatti, come descritto nel paragrafo 1.2.2, l'HDPE da fonte rinnovabile è un materiale drop-in.

4. PARTE SPERIMENTALE: RISULTATI E DISCUSSIONE

Dopo lo studio delle caratteristiche generali dei polimeri presi in considerazione e aver considerato con attenzione le loro schede tecniche, è stato possibile entrare nel vivo del progetto.

Prima di tutto si è proceduto ad effettuare delle campionature dei nuovi materiali alla pressa ad iniezione, individuando i parametri di stampaggio idonei ad ottenere prodotti con una qualità superficiale almeno pari a quella degli articoli ottenuti attualmente dall'azienda. Dopodiché, per comprendere le differenze e le similitudini tra i prodotti da fonte fossile e quelli da fonte rinnovabile, si è proseguito con lo studio del prodotto finito mediante varie prove fisico-meccaniche e termiche.

Si è deciso di stampare e svolgere le varie prove su due tipi di raccordi, un portagomma filettato maschio e uno filettato femmina.

Il portagomma dritto con estremità maschio filettata scelto è l'articolo 00130 del catalogo generale dell'azienda [51], illustrato in Figura 17.

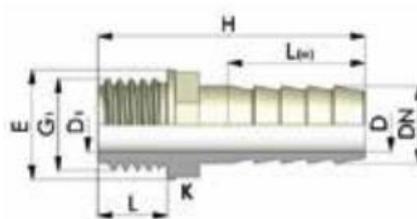


Figura 17: articolo 00130, portagomma dritto con estremità filettata maschio

La Bucchi stampa questo articolo in diverse dimensioni sia in PA6.6 che in PP, quello scelto per il progetto è l'articolo 3/4'' per 20, cioè con i parametri illustrati in figura uguali a quelli indicati nella Tabella 2.

G1	DN	D	D1	H	L(a)	E	L	K
3/4''	20 mm	13 mm	18 mm	65 mm	31 mm	33 mm	16 mm	27 mm

Tabella 2: Parametri dimensionali dell'articolo 00130

G1 indica il diametro nominale del filetto maschio in pollici, mentre DN è il diametro nominale interno. In questo caso lo stampo è costituito da quattro impronte, ottenendo quattro articoli ad ogni stampata.

Per quanto riguarda il portagomma dritto con estremità femmina filettato, è l'articolo 00833 del catalogo generale dell'azienda ed è illustrato in Figura 18.

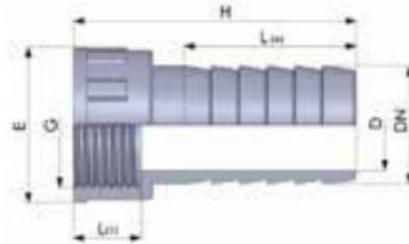


Figura 18: articolo 00833, portagomma dritto con estremità filettata femmina

Anche questo articolo è stampato all'interno dell'azienda in diverse dimensioni, ma solo in PP. I valori dei vari parametri dell'oggetto scelto, sono illustrati in Tabella 3.

G	DN	D	H	L(a)	E	L(1)
1/2''	16 mm	10 mm	60.5 mm	33.5 mm	26.5 mm	19 mm

Tabella 3: Parametri dimensionali dell'articolo 00833

G indica il diametro nominale del filetto femmina in pollici e lo stampo con il quale si ottiene l'articolo contiene solo due impronte.

Di seguito il capitolo sperimentale è suddiviso in due parti principali:

- Le poliammidi, cioè la PA6.6 e la PA4.10
- Polipropilene e HDPE.

Mentre per la prima coppia si sono svolte prove solo sul prodotto finito, per la seconda è stato possibile eseguire anche una caratterizzazione reologica sulle materie prime con l'uso di un plastometro ad estrusione. Per le poliammidi, invece, la prova reologica consisterebbe nel calcolarne la viscosità relativa ma è un sistema più complesso che, purtroppo, l'azienda non è attrezzata per eseguire.

4.1.Poliammidi

4.1.1. Fase di stampaggio

Le poliammidi sono materie prime altamente igroscopiche, come già descritto nel capitolo 1.1. Sia la PA6.6 che la PA4.10 vengono consegnate in sacchi sottovuoto con un'umidità che dovrebbe essere inferiore al 2%, ma, per precauzione, prima dello stampaggio il materiale è stato posto nel deumidificatore per 4-8 ore. Se il polimero viene lasciato più tempo del dovuto nell'apparecchio inizia a degradare, il colore tende al giallo, la viscosità crolla e tutte le proprietà fisico-meccaniche calano.

Gli articoli che si è deciso di stampare sono i due portagomma filettati descritti precedentemente. In azienda con la poliammide, tra i due articoli descritti, si stampa solo il 00130, cioè il portagomma dritto con filetto maschio. Con la PA6.6 si stampano anche altri raccordi con filetto femmina ma, per non ostacolare la produzione, si è deciso di sfruttare lo stampo già montato in pressa. L'obiettivo era semplicemente capire se con il materiale innovativo si potesse ottenere qualsiasi tipo di filetto, il cui profilo è la parte più critica degli articoli che, a causa dei diversi ritiri, potrebbero non essere dimensionalmente conformi alle norme. I parametri di stampaggio non variano troppo da uno stampo a un altro, ma cambiano soprattutto in funzione del materiale utilizzato.

Per stampare l'articolo 00130 con PA6.6 l'azienda utilizza i seguenti parametri:

- Il tempo ciclo come intervallo tra il max. di 26 sec e il min. di 29 secondi
- Il tempo di riempimento tra i 3.30 sec e 1.50 sec
- La corsa di dosaggio 57 mm
- La quota cuscinetto max 2.50 mm e min 3.50 mm
- La posizione di commutazione min 3.60 mm e max 2.50 mm
- La velocità di iniezione massima compresa tra 86 mm/s e 30 mm/s
- La pressione di iniezione massima compresa tra 515 bar e 495 bar
- Post pressione 200 bar per un intervallo di tempo di 6 sec
- La temperatura lungo il cilindro parte dai 275°C fino ai 295°C con quattro o cinque passi, mentre la temperatura dell'ugello è 300°C
- La velocità di rotazione della vite 140 rpm
- Il risucchio dopo dosaggio 6 mm

- I passi del profilo di iniezione sono illustrati in Tabella 4

1° passo	5 mm/s
2° passo	10 mm/s
3° passo	20 mm/s
4° passo	40 mm/s
5° passo	60 mm/s
6° passo	80 mm/s

Tabella 4: Passi della velocità di iniezione della PA6.6

La posizione di commutazione dipende dalla pressa utilizzata, la quota cuscinetto dipende dall'articolo che si stampa e dalle dimensioni della vite, mentre tutti gli altri valori sono in funzione del materiale.

Quando si sono svolte le campionature con la PA4.10, come parametri di stampaggio di partenza si sono inseriti i valori consigliati dal produttore [52]:

- Lo stampo deve essere scaldato a una temperatura tra i 60°C e i 100°C, mentre le temperature lungo il cilindro dalla zona 1, cioè quella in cui il materiale è appena entrato, all'ugello, devono essere crescenti ed entro certi intervalli: nella zona 1 250-270°C, zona 2 260-280°C, zona 3 270-290°C e nell'ugello 270-300°C.
- La velocità di rotazione della vite non deve essere maggiore del rapporto $6500/D$, nel quale D rappresenta il diametro della vite. Perciò in questo caso non deve essere maggiore di $6500/45=144.44$ rpm.
- La contropressione deve essere bassa, tra 80 bar e 100 bar.
- La velocità di iniezione con un andamento da moderata a elevata.
- Pressione di iniezione alta abbastanza per mantenere la velocità di iniezione.

Per impostare i parametri, oltre ai consigli del fornitore, per quelli non specificati è stato importante anche osservare i valori utilizzati con la PA6.6. Di seguito sono descritti i vari valori utilizzati per stampare i due raccordi descritti precedentemente in PA4.10:

- Per quanto riguarda la temperatura si sono scelte le seguenti 5 temperature crescenti per le varie zone

Zona 1	270°C
Zona 2	275°C
Zona 3	280°C
Zona 4	285°C
Ugello	300°C

Tabella 5: temperature lungo il cilindro di iniezione.

- Per la velocità di rotazione della vite si è scelto 75 rpm
- Contropressione 80 bar, poi calata fino a 35 bar
- Il profilo di iniezione è stato diviso in 4 passi

1° passo	8 mm/s
2° passo	15 mm/s
3° passo	20 mm/s
4° passo	30 mm/s

Tabella 6: Passi della velocità di iniezione utilizzati per la PA4.10

- Per la P massima di iniezione si è imposto un intervallo 495-515 bar, lo stesso utilizzato per la PA6.6
- Post-pressione 250 bar per 6 sec
- Risucchio post-dosaggio imposto di 6 mm, come per la poliammide tradizionale
- Per il tempo ciclo si è utilizzato lo stesso che si imposta di solito dall'azienda per l'articolo specifico, sapendo che la PA4.10 è più facile da lavorare e perciò che i tempi si possono accorciare. Per il 00130 il tempo ciclo rimane nell'intervallo tra i 26 e i 29 secondi, mentre per il 00833 il tempo ciclo è tra i 20 e i 28 secondi.

Come accennato sopra, la posizione cuscinetto e quella di commutazione dipendono dalla pressa e dall'articolo, quindi sono stati inseriti gli stessi valori che utilizza normalmente l'azienda.

I valori dei parametri appena indicati sono quelli finali, cioè i parametri con cui si sono ottenuti i prodotti, sui quali poi si sono eseguiti i test, descritti nel capitolo seguente.

Per quanto riguarda le temperature impostate lungo la pressa, probabilmente si sarebbe potuto lavorare a temperature minori (con quindi un evidente risparmio energetico), visto che la temperatura di fusione della PA4.10 è una cinquantina di gradi in meno rispetto alla PA6.6 e lo stesso varrebbe per il tempo ciclo, visto che già ad una verifica non strumentale si possono notare ritiri del materiale inferiori a quelli standard, quindi anche il tempo di raffreddamento

potrebbe essere più breve (consentendo una produzione maggiore). Purtroppo non c'è stato il tempo per perfezionare e ottimizzare tutti i parametri di stampaggio, infatti il progetto si poneva semplicemente come risultato uno studio preliminare che consentisse di capire se i materiali innovativi permettessero di stampare gli oggetti già in produzione con condizioni uguali o migliori di quelle utilizzate finora e se i prodotti finiti potessero avere le caratteristiche desiderate. Per questo motivo, è stato possibile perfezionare solo in maniera superficiale le pressioni, la velocità di rotazione della vite e la velocità di iniezione, in modo che i pezzi non avessero sbavature o evidenti difetti superficiali, ma non ci si è soffermati su altri parametri, che permetterebbero anche un risparmio economico e di tempo.

Per verificare che gli articoli stampati fossero idonei secondo il sistema del controllo qualità, una volta raffreddati totalmente, si è eseguita un'analisi dimensionale dei filetti e del diametro nominale.

I valori di riferimento con tolleranze ammesse e controlli specifici sono i seguenti:

- per l'articolo 00130

G1	3/4''
DN	20.3±0.2

Tabella 7: valori dimensionali dello 00130.

- per l'articolo 00833

G	1/2''
DN	16.2±0.1

Tabella 8: valori dimensionali dello 00833

Per misurare rispettivamente G1 e G, si utilizza un anello e un tampone, entrambi normati seguendo la ISO 228/1. Invece, per verificare il valore del diametro nominale, si utilizza un calibro. Le misure vengono effettuate su una stampata intera, perciò su quattro pezzi per il 00130 e su due per il 00833.

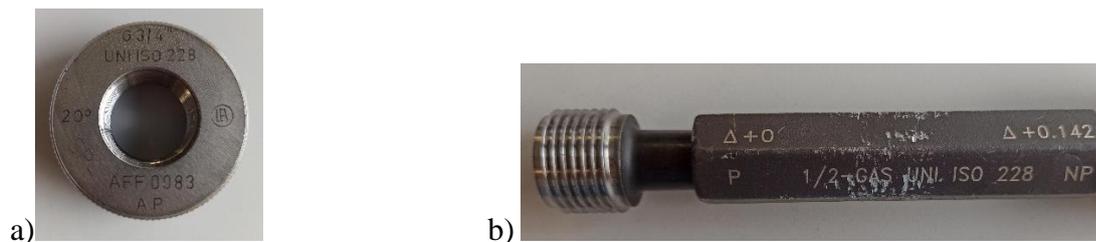


Figura 19: strumenti normati ISO 228

a) Foto dell'anello utilizzato per controllare il filetto maschio; b) tampone per controllare il filetto femmina.

I dati ottenuti sono i seguenti:

- per l'articolo 00130

PA6.6				
	Pezzo 1	Pezzo 2	Pezzo 3	Pezzo 4
G1	conforme	conforme	conforme	conforme
DN (mm)	20.50	20.48	20.50	20.47
PA4.10				
	Pezzo 1	Pezzo 2	Pezzo 3	Pezzo 4
G1	conforme	conforme, ma si è riscontrata una maggiore resistenza	conforme	conforme
DN (mm)	20.46	20.45	20.47	20.47

Tabella 9: tabella dei valori dimensionali dell'articolo 00130 in poliammide per il Controllo Qualità

- per l'articolo 00833

PA4.10		
	Pezzo 1	Pezzo 2
G1	conforme	conforme
DN (mm)	16.20	16.20

Tabella 10: tabella dei valori dimensionali dell'articolo 00833 in poliammide per il Controllo Qualità

Dalle Tabelle 9 e 10 si può osservare che i prodotti ottenuti con il materiale innovativo risultano conformi dal punto di vista dimensionale. Il fatto che nell'articolo 00130 l'anello incontrasse

una resistenza maggiore in alcuni filetti e nel 00833 il tampone girasse più facilmente in tutti i filetti, conferma l'idea avuta fin dall'inizio: i ritiri del materiale sono leggermente più bassi rispetto alla PA6.6.

Oltre a queste misure, si procede sempre anche pesando la stampata su cui si è eseguito il controllo dimensionale:

	PA 4.10 articolo 00130	PA 6.6 articolo 00130	PA 4.10 articolo 00833
Peso stampata completa	77.89 g	84.5 g	26.03 g
Peso pezzo singolo	16.90 g	18.5 g	9.27 g
Peso materozza	10.28 g	10.0 g	7.50 g

Tabella 11: peso di una stampata per ogni tipologia di articolo stampato.

In questo caso, si può notare che i raccordi in PA 4.10 pesino meno di quelli in PA 6.6. Tutto ciò è normale perché, come notato nelle schede dei materiali e descritto nel capitolo delle poliammidi, la PA 4.10 ha una densità inferiore rispetto alla PA 6.6.

4.1.2. Studio del prodotto finito

Prima di eseguire tutti i test è stato necessario aspettare almeno 24 ore dallo stampaggio dei prodotti, in modo tale che il materiale si fosse raffreddato totalmente e quindi stabilizzato. Si è ritenuto corretto eseguire le prove solo sull'articolo 00130, poichè tra un raccordo 00130 e uno 00833 la differenza risiede solo nel filetto.

I vari test eseguiti non sono stati condotti per una caratterizzazione del materiale, ma per studiare le diverse caratteristiche del prodotto finito, per cui sono state eseguite le prove al solo scopo di osservare e confrontare le proprietà dell'articolo stampato con materie prime diverse.

4.1.2.1. Prova di resistenza alla pressione interna

Il test della resistenza alla pressione è il più importante per il campo di applicazione degli articoli che l'azienda produce. Per eseguirlo, si utilizza un apparecchio per prove a pressione interna permanente su tubi in materiali plastici, indicato più semplicemente con il nome di "Brignole", il nome del produttore.

Esso permette di eseguire prove ad alta pressione fino a 80 bar e di scaldare l'acqua nella vasca interna. Quindi è stato possibile svolgere tre tipi di prove: prove di scoppio, prove alla pressione di utilizzo e prove di resistenza alla pressione in temperatura. Ogni test è stato ripetuto su tre raccordi identici, per osservare l'attendibilità e la ripetibilità della prova.

Prima delle prove tutti i raccordi presi in esame sono stati condizionati in acqua a 80°C. Sapendo che lo spessore degli articoli è circa 3.3 mm e che per condizionare nella maniera corretta il pezzo preso in esame è necessario calcolare 1 ora per ogni millimetro, tutti i pezzi si sono lasciati nel bagno termostatico per circa tre ore e mezza [53].

Per ognuna delle tre prove è stato necessario avvitare un adattatore tra il raccordo e il tubo della macchina ed incidere un filetto sull'estremità del portagomma per poter avvitare un tappo e chiudere il sistema come rappresentato in Figura 20.

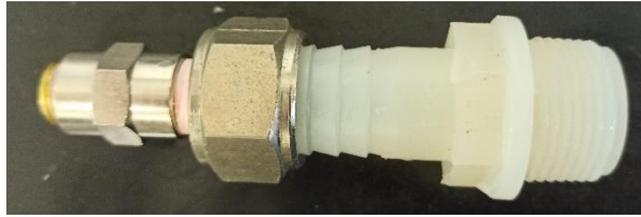


Figura 20: raccordo con tappo avvitato nel filetto creato nel portagomma, pronto per le prove a pressione

In generale, per le prove in pressione con la poliammide, non esistono delle norme specifiche per il settore dei raccordi perciò si sono seguite le regole interne all'azienda che si basano sulle norme esistenti utilizzate per il polipropilene.

- Prova fino alla Pressione di scoppio

Ogni raccordo, come descritto sopra, si è collegato alla macchina e lasciato immerso nella vasca colma d'acqua.

La prova si è svolta alla temperatura ambiente di 20°C e consiste nell'aumentare la pressione gradualmente, cinque bar al minuto, fino a raggiungere la pressione di scoppio [54].

Prima si è eseguita la prova sui tre raccordi in PA6.6 e si sono impiegati 17 minuti per raggiungere gli 80 bar, il limite massimo della macchina, e nessun pezzo è scoppiato o crepato. Non si è potuto verificare quale pressione non debba essere superata perché non si verificano danni, ma la pressione raggiunta permette comunque di affermare che il test è stato superato ed il prodotto è in linea con gli standard produttivi.

La stessa prova si è svolta anche su tre prodotti in PA 4.10 e anche in questo caso la prova è durata 17 minuti fino a raggiungere la pressione di 80 bar e, esattamente come per la poliammide da fonte fossile, non si è rotto alcun articolo.

Questa prima prova è stata quindi superata con successo perché il comportamento dei nuovi prodotti è identico a quelli già in uso nell'azienda.

- Prova di resistenza alla Pressione di utilizzo

Anche per questo tipo di prova non c'è nessuna norma di riferimento per le poliammidi, però esiste quella per il PP, la UNI EN ISO 15874-3:2022 [55].

Sulla base di questa norma, la prova che si svolge all'interno dell'azienda consiste nel porre in pressione per un'ora il raccordo alla temperatura di 20°C.

La pressione che si utilizza è uguale alla Pressione Nominale (PN) moltiplicata per un fattore di sicurezza. La pressione nominale può essere definita come pressione di esercizio in bar solo per il coinvolgimento di acqua a una temperatura di 20°C.

In questo caso, per il raccordo scelto, la PN è uguale a 16 bar e come fattore di sicurezza si è scelto il 3, perciò la pressione alla quale si conduce la prova risulta essere:

$$P_{\text{prova}} = \text{PN} \times \text{fattore sicurezza} = 16 \times 3 = 48 \text{ bar}$$

Perciò si sono collegati tre articoli in PA6.6 e tre in PA4.10, si è aumentata gradualmente la pressione e, dopo aver raggiunto i 48 bar, i pezzi si sono lasciati in pressione per un'ora. Al termine della prova il risultato è stato uguale e positivo per tutti i raccordi: nessuno ha presentato rotture.

- Prova di resistenza alla pressione in Temperatura

Anche in questo caso, come nel precedente, la prova è stata estratta dalla normativa relativa al PP. Quando la temperatura aumenta, la pressione alla quale il materiale resiste è inevitabilmente più bassa. Per eseguire la prova di 22 ore con un fattore di sicurezza adeguato, la norma per il polipropilene prevede la riduzione di quasi un quarto della pressione nominale.

Quindi, si è deciso di svolgere le prove alla temperatura di 95°C per la durata di 22 ore e si è scelto di utilizzare come pressione il valore della PN, cioè 16 bar che sarebbe relativo a 20°C, perciò applicandolo a 95°C il fattore di sicurezza è intrinsecamente incluso al suo interno.

Anche in questo caso, come previsto, tutti i raccordi sono rimasti integri senza cedere.

In tutte le prove di pressione svolte i raccordi in PA 4.10 si sono comportati esattamente come gli articoli prodotti dall'azienda e questo è già un ottimo risultato, che sostiene l'idea di poter prendere in considerazione la sostituzione della materia prima oggi in uso.

4.1.2.2. Test ad impatto: Charpy

Il test ad impatto Charpy è una prova meccanica di resilienza che permette di valutare la resistenza che il materiale oppone ad una sollecitazione (urto) permettendo di ricavare la tenacità, cioè l'energia assorbita durante la frattura, nota come Resilienza. Per condurre questo test si utilizza uno strumento apposito: il pendolo di resilienza, descritto nel Capitolo 6.2.

Per questo tipo di prova si è utilizzato il sistema comparativo con provini dello stesso tipo ma ottenuti con materiali diversi di stampaggio, perciò non con provini normati per caratterizzare il materiale.

La prova è stata svolta alla temperatura ambiente del laboratorio di 23°C e, per eseguire il test, è stato necessario preparare i provini nel modo seguente: per posizionare correttamente i raccordi nella sede del pendolo si sono portati in officina, torniti e tagliati a metà, in modo da ottenere la forma illustrata in Figura 21. Infatti, durante l'utilizzo dei raccordi, se a causa di un urto essi si rompono, la rottura di solito avviene nella zona del portagomma e non in quella dei filetti. Perciò, per la prova, è stato necessario tornire il filetto per permettere di posizionare il provino in modo tale che il pendolo colpisca il portagomma al centro.

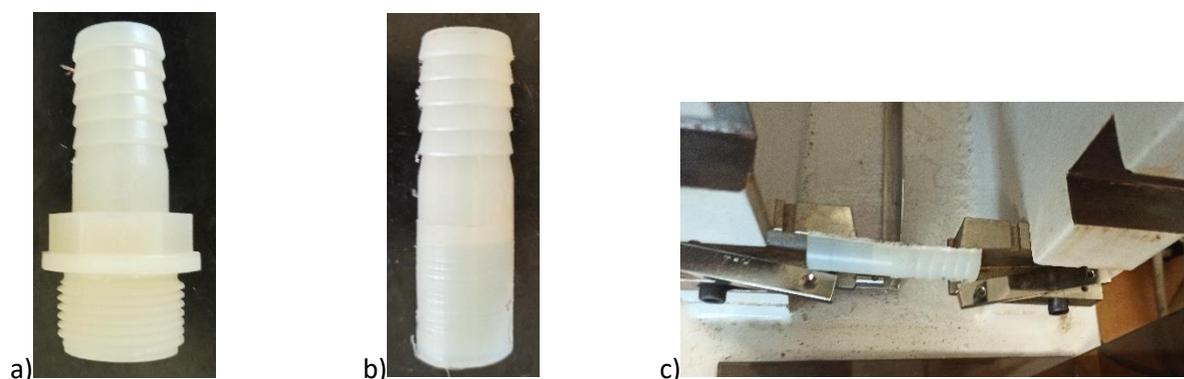


Figura 21: a) foto del raccordo stampato; b) foto del provino preparato per la prova Charpy; c) foto di come si è posizionato il provino durante il test.

Si sono preparati in tutto 16 provini, otto in PA 4.10 e otto in PA 6.6. Dopodiché quattro provini per tipo sono stati condizionati nello stesso modo descritto per i raccordi utilizzati nelle prove di resistenza alla pressione interna, paragrafo 4.1.2.1.

In seguito, è stato possibile iniziare il test vero e proprio. Si è accesa la macchina e si è aspettato il tempo necessario perché trovasse la verticale, poi si è bloccato il pendolo a 150° e si è fatto cadere in assenza del provino, in modo tale che l'apparecchiatura potesse memorizzare

l'energia a vuoto dissipata in attriti meccanici ed aerodinamici per la correzione dei valori calcolati durante la prova.

Poi si è riposizionato il pendolo a 150°, posto un provino nell'apposita sede e, sbloccando il pendolo, è stata eseguita la prova. Quest'ultima operazione è stata svolta per tutti e sedici i pezzi.

Ad ogni test la macchina ha fornito il valore di energia assorbita dal provino fino a rottura e il valore di resilienza. I risultati delle prove sono riportati nella Tabella sottostante.

	PA 4.10 non condizionato		PA 4.10 condizionato		PA 6.6 non condizionato		PA 6.6 condizionato	
	ΔE [J]	Re [KJ/m ²]	ΔE [J]	Re [KJ/m ²]	ΔE [J]	Re [KJ/m ²]	ΔE [J]	Re [KJ/m ²]
Prova1	5.566	139.36	5.215	130.375	5.15	128.75	6.81	170.25
Prova2	5.301	132.525	6.283	157.075	4.634	115.85	7.473	186.825
Prova3	7.082	177.05	5.86	146.5	5.521	138.232	6.421	160.766
Prova4	4.791	119.95	7.346	183.65	5.739	143.475	7.85	196.54
Media	5.7	142	6.2	154	5.3	132	7.1	179
Std.Dev.	0.8	21	0.8	19	0.4	10	0.3	8

Tabella 12: valori ricavati dal test di Charpy

Per ogni materiale, con l'uso di Excel, si è calcolata la media dei valori e il corrispettivo errore, tramite la deviazione standard.

La prova è stata svolta sia per confrontare i due materiali diversi, che per osservare come essi cambino prima e dopo essere stati condizionati. Perciò, la prima cosa che si può osservare è che sia per la PA4.10 che per la PA6.6 la tenacità, cioè l'energia assorbita prima della rottura (ΔE), aumenta dopo il condizionamento. Infatti, come già spiegato nel capitolo 1.1, le molecole d'acqua si inseriscono tra le macromolecole del polimero svolgendo un ruolo simile al plastificante e, in questo modo, il modulo elastico cala, mentre la tenacità, come evidenziato in questo paragrafo, aumenta.

Per quanto riguarda il confronto tra le due poliammidi diverse, si può osservare che la PA4.10 assorbe meno acqua rispetto alla PA6.6: infatti, i valori dell'energia assorbita prima dell'urto aumentano in entrambi i casi, ma nel primo in modo molto meno rilevante. In generale questa prova ha confermato la teoria e, per quanto riguarda l'impatto, la PA4.10 risulta essere più rigida rispetto alla PA6.6.

4.1.2.3. Test del ritiro longitudinale

Per eseguire il test si è presa come riferimento la norma ISO2505 [56], ma con qualche modifica utilizzata dall'azienda: la normativa prevede di condurre la prova su dei provini con dimensioni definite; invece, l'azienda li svolge sul prodotto finito.

Per questa prova si è utilizzata una stufa dotata di un sistema di aerazione interna, in modo tale che la temperatura fosse la più omogenea possibile in ogni punto. Come descritto anche dalla normativa, i provini di poliammide sono stati posti all'interno dell'apparecchiatura quando si sono raggiunti i 150 ± 2 °C e, avendo uno spessore inferiore agli 8 mm, la durata del test è stata di un'ora. Il test è stato svolto su tre raccordi in PA 4.10 e su tre in PA 6.6, tutti precedentemente condizionati.

Prima di inserire i provini nella stufa si è misurata con il calibro la lunghezza del raccordo indicata con la lettera H nella Figura 22. La stessa operazione è stata eseguita appena sono stati estratti i provini dalla stufa. I valori misurati prima della prova sono stati indicati con il simbolo L_0 , mentre quelli al termine con L.

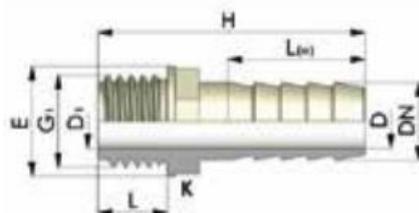


Figura 22: articolo 00130, raccordo con filetto maschio

I valori ottenuti sono riportati nella Tabella 13.

	PA 6.6			PA 4.10		
L_0 [mm]	67.76	67.84	67.83	67.86	68.02	67.88
L [mm]	67.58	67.47	67.43	67.70	67.79	67.78
R_L [%]	0.27	0.55	0.59	0.24	0.34	0.15

Tabella 13: lunghezza dei raccordi prima e dopo la prova e relativa variazione percentuale.

In tabella oltre ai valori misurati con il calibro, è stata inserita anche una riga indicata con R_L , che è il simbolo del ritiro longitudinale. Esso rappresenta, in percentuale, la variazione dei provini dovuta alla permanenza ad alte temperature. Nel caso delle poliammidi, questa variazione si presenta come un ritiro poiché, ad elevate temperature, la mobilità delle macromolecole aumenta, permettendo anche un aumento dell'organizzazione e della cristallizzazione, che non si è verificata completamente in fase di stampaggio durante il tempo di raffreddamento.

La formula del Ritiro Longitudinale è: $R_L = \frac{\Delta L}{L_0} * 100$, nella quale ΔL indica la differenza tra L_0 e L .

Sulla base del valore percentuale del ritiro, si può valutare la stabilità dimensionale dei diversi materiali.

Come previsto anche dalla teoria, capitolo 1.1.2, si può osservare che i raccordi, dopo la prova, se costituiti da PA4.10 sono dimensionalmente più stabili rispetto a quando vengono prodotti in PA6.6. Perciò, in questo caso, non solo si sono ottenuti raccordi con una stabilità dimensionale accettabile, ma essa è addirittura migliore rispetto a quella dei prodotti attualmente commercializzati.

4.1.2.4. Prova di compressione

La prova di compressione svolta in questo progetto è puramente comparativa ed è stata studiata e sviluppata all'interno dell'azienda. Per svolgere il test è stato necessario predisporre una morsa e munirsi di una chiave dinamometrica ed un calibro.

Per prima cosa si è posto il raccordo nella morsa dalla parte del portagomma, senza imporre alcun tipo di sforzo e, in queste condizioni si è misurato il diametro nominale del portagomma, considerando che secondo il controllo qualità dovrebbe essere di 20.3 ± 0.2 mm.

Questa può essere considerata una prova meccanica a tutti gli effetti, durante la quale si impone una certa forza con la morsa, misurata con la chiave dinamometrica in $N \times m$, mentre la deformazione consiste in una diminuzione del diametro del raccordo, misurato in mm con il calibro. Tutto ciò è illustrato nelle Figura 23. Normalmente la chiave dinamometrica è utilizzata per serrare un giunto in modo adeguato, in questo caso invece è stata utilizzata per misurare lo sforzo imposto al raccordo.

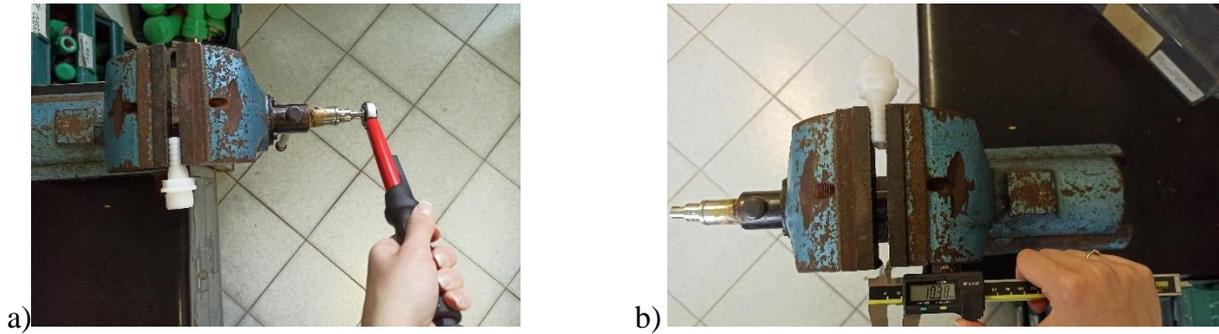


Figura 23: foto che illustrano il procedimento della prova: a) schiacciando si impone una certa forza misurata con la chiave dinamometrica. b) dopo ogni step si misura il diametro del portagomma, così da poter poi calcolare la deformazione.

La prova si è svolta a 23°C, se la si ripetesse a temperature diverse ovviamente si otterrebbero valori differenti ma, essendo una prova comparativa, è sufficiente che le prove su tutti i provini vengano svolte alle stesse condizioni.

Anche in questo caso, come per i test precedenti, la prova è stata ripetuta su più provini per ogni tipo di materiale, in modo da poter rendere i risultati della prova attendibili. Con i risultati ottenuti da questo test è stato possibile costruire, con il supporto di Excel, le curve sforzo-deformazione dei raccordi in PA4.10 e PA6.6.

Sull'asse delle ascisse è riportata la deformazione percentuale ($\epsilon\%$), cioè $\epsilon = \frac{D_0 - D}{D_0} * 100$, in cui D_0 rappresenta il diametro iniziale, mentre D il diametro relativo alla forza applicata. Sull'asse delle ordinate è presente lo sforzo (σ), in questo caso espresso in Newton per metro.

Di seguito sono stati esposti i grafici sforzo-deformazione ottenuti con tutti i valori registrati durante la prova e le tabelle con i dati ricavati e rielaborati del test:

- PA4.10 non condizionata

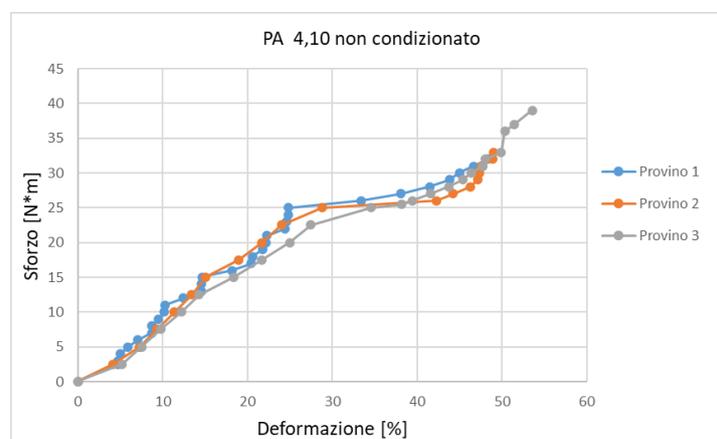


Figura 24: Grafico sforzo-deformazione dei tre raccordi in PA4.10 non condizionati su cui è stata svolta la prova.

PA 4.10 non condizionata			
	Modulo [N×m]	Deformazione a rottura [%]	Carico a rottura [N×m]
provino 1	0,8341	48,34	32
provino 2	0,667	49,03	33
provino 3	0,8149	53,56	39
Media	0,772	50,31	34,66
Std. Dev	0,074	2,31	3,09

Tabella 14: valori dei parametri meccanici ricavati dalle curve del grafico precedente

In questo caso i provini ad una certa forza, definita carico a rottura, si sono rotti o, meglio, sono esplosi. Quindi, per ogni curva, è stato possibile ricavare, oltre al modulo, anche la deformazione a rottura e il carico a rottura.

Il modulo è stato ottenuto andando a ricavare la pendenza del tratto iniziale della curva, mentre per la deformazione a rottura si è osservato l'ultimo valore della curva sull'asse delle ascisse e, per il carico a rottura, il valore più alto di sforzo sull'asse delle ordinate.

Avendo ripetuto la prova su tre provini differenti, si è calcolata la media per ogni parametro e il rispettivo errore, sfruttando la Deviazione Standard.

- PA4.10 condizionata

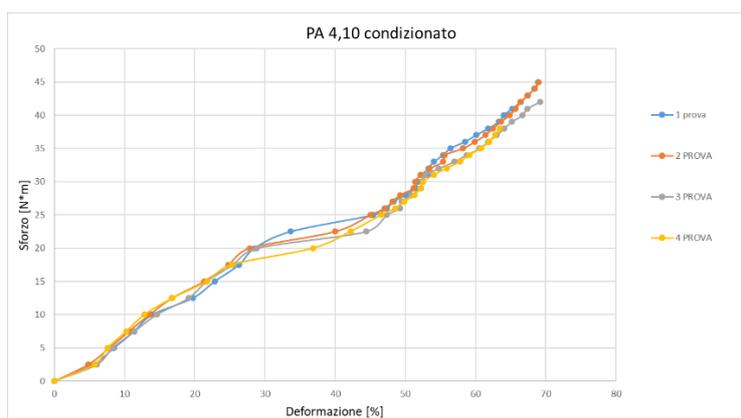


Figura 25: Grafico sforzo-deformazione dei raccordi in PA4.10 condizionati su cui è stata svolta la prova

PA 4.10 condizionata	
	Modulo [N×m]
Provino 1	0.6337
Provino 2	0.7123
Provino 3	0.6782
Provino 4	0.7422
Media	0.69
Std. Dev.	0.040

Tabella 15: dati relativi ai raccordi in PA4.10 ricavati dalle curve del grafico precedente.

Dalla teoria, capitolo 1.1, è noto che le poliammidi dopo essere state condizionate, presentano un modulo minore, ma una tenacità superiore. Infatti, il modulo da 0.774 N×m è calato a 0.69 N×m e, nel caso della PA4.10 condizionata, il pezzo non è “esploso”, ma la prova è stata terminata quando le pareti del raccordo si sono toccate; perciò, aumentando la tenacità non è avvenuta nessuna rottura. Semplicemente sulle pareti, in tutte e quattro le prove, quando si è impressa una forza in un intervallo tra 37 e 41 N×m, sono comparse le prime righe di snervamento. Infatti, terminata la prova, i pezzi non sono rotti, ma la deformazione è permanente, cioè non si è più nella zona elastica, ma plastica, in quanto si è superato il punto di snervamento.

- PA6.6 condizionata

Per la PA6.6 la prova completa con quattro provini è stata svolta solo su raccordi condizionati. Questo perché i pezzi, in teoria non condizionati, che sono stati presi dal magazzino dell’azienda, erano stati stampati più di tre mesi prima, ed è bastato sperimentare sul primo pezzo la compressione per osservare come lo stesso stesse già cambiando le proprie caratteristiche: normalmente quando è essiccato a fine prova, come la PA4.10, dovrebbe esplodere, ma così non è avvenuto. La spiegazione è che essi si siano condizionati quasi totalmente all’aria, essendo stato molto umido negli ultimi mesi. Nel Grafico 26 sono riportate le curve delle quattro prove svolte con raccordi condizionati in acqua, nelle stesse condizioni già descritte durante le prove precedenti, ma è stata inserita anche quella del raccordo in teoria non condizionato, per osservare visivamente come effettivamente abbia quasi le stesse caratteristiche degli altri.

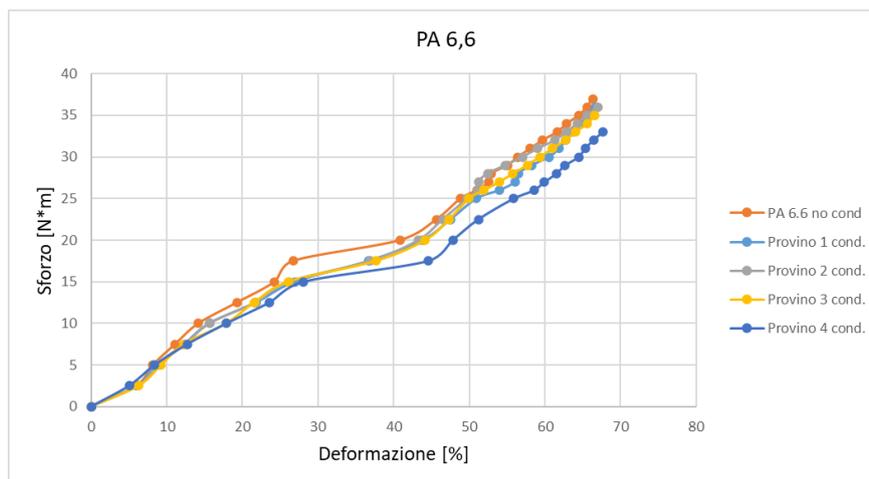


Figura 26: Grafico sforzo-deformazione ottenuto dalle prove dei raccordi in PA 6.6

PA 6.6 condizionata	
	Modulo [N×m]
Provino 1	0.4117
Provino 2	0.4048
Provino 3	0.3988
Provino 4	0.5821
Media	0.45
Std. Dev.	0.08

Tabella 16: modulo elastico relativo ai raccordi in PA6.6 ricavato dalle curve del grafico precedente

La PA6.6 al termine della prova, come esposto precedentemente, non si è rotta, ma già applicando una forza di 36 N×m all'interno del portagomma si iniziano ad osservare dei segni di snervamento.

Confrontando i risultati ottenuti con i raccordi in PA4.10 e quelli in PA6.6 entrambi condizionati, si può osservare, come previsto anche dalla letteratura, che il modulo della poliammide rinnovabile sia maggiore:

PA4.10 → 0.69±0.04

PA6.6 → 0.45±0.08

La prova termina comunque nello stesso modo, cioè senza la rottura dei raccordi, ma con le pareti del portagomma adiacenti e con qualche segno di snervamento lungo ad esso. Perciò anche questo test risulta superato con successo.

È necessario specificare comunque un'altra caratteristica dei materiali plastici, cioè, che è complicato differenziare una deformazione elastica (reversibile) da una plastica (irreversibile/non recuperabile), poiché il comportamento dipende dal tempo e dalla temperatura; inoltre, la prova è stata svolta manualmente perciò è stato possibile calcolare il modulo, ma gli altri parametri tipici delle prove meccaniche non sono stati approfonditi. Ci si è quindi concentrati sull'andamento delle curve e sugli effetti visivi della forza sul prodotto finito.

4.2.PP e HDPE

4.2.1. Materie prime, caratterizzazione reologica: MFR

Per iniziare a studiare il confronto tra HDPE bio-based e PP, si è deciso di partire dalla caratterizzazione reologica delle materie prime. Le schede tecniche mostrano il MFR (melt mass-flow rate: indice di fluidità in massa) del materiale, ma come già scritto precedentemente, il valore comunque può variare a seconda del lotto ed è importante conoscere il valore di MFR del lotto preso in esame perché questo indica le caratteristiche della materia prima e, sulla base di esso, può essere necessario correggere alcuni dei parametri di stampaggio.

Per eseguire questa prova è stato necessario utilizzare un plastometro e, sulla base della normativa ISO1133 [57], impostare l'apparecchio a una temperatura predefinita e scegliere un carico da applicare sul pistone.

Stabilita la temperatura a cui svolgere la prova, la si imposta sul plastometro e si attendono 15 minuti dal momento in cui la T viene raggiunta. Dopodiché si estrae il pistone e si riempie il cilindro con 4-8 g di granuli di polimero, si reinserisce il pistone e inizialmente lo si preme manualmente per eliminare le bolle d'aria all'interno. Poi si pone sul pistone il carico imposto dalla normativa e, dopo un minuto, si effettua un taglio dell'estruso dall'ugello e si scarta. A questo punto, quando non si vedono più bolle nel polimero, parte il test. La prova consiste nell'effettuare in tutto tre tagli, ad intervalli di tempo ben definiti.

Dopodiché i tagli si pesano e con la formula seguente si determina il MFR in grammi su 10 minuti:

$$\text{MFR} = \frac{P \cdot 600}{t}$$
 in cui P è il peso totale dei tagli, mentre t è il tempo complessivo in secondi impiegato per i tagli.

Di seguito si illustrano le condizioni scelte per ogni test e i valori ottenuti:

- HDPE bio-based

Il carico che si è utilizzato seguendo la norma è stato 2.16 kg, mentre la temperatura 190°C. In questo caso ogni taglio deve essere effettuato ogni 5-15 secondi.

La prova è stata ripetuta quattro volte per poter stabilire il valore reale.

	Peso tot tagli [g]	Tempo totale [s]	MFR [g/10']
Prova 1	0.761	28.24	16.17
Prova 2	0.601	21.78	16.56
Prova 3	0.644	21.70	17.80
Prova 4	0.622	21.61	17.27
MEDIA MFR [g/10']			16.95

Tabella 17: condizioni e valori ottenuti durante la prova MFR del materiale rinnovabile

Nella scheda tecnica il MFR è indicato uguale a 20 g/10', ma il valore del campione ricevuto è più basso, 16.95 g/10', il che è un aspetto positivo visto che l'azienda tende a lavorare con MFR bassi.

- PP

Come descritto nei materiali, capitolo 3.3, la materia prima in questo caso è una miscela tra 2/3 di PPH e 1/3 di PPC. Il test è stato svolto direttamente sulla miscela in due condizioni diverse: la prima alla stessa T utilizzata con l'HDPE, la seconda alla T dettata dalle normative.

Per T=190°C, tempo di taglio=120 sec e carico= 2.16 kg, i risultati sono esposti nella Tabella 18.

	Peso tot tagli [g]	Tempo totale [s]	MFR [g/10']
Prova 1	0.0909	360.08	0.15
Prova 2	0.0874	360.10	0.15
Prova 3	0.929	360.46	0.15
Prova 4	0.0905	360.98	0.15
MEDIA MFR [g/10']			0.15

Tabella 18: valori ottenuti dal test del MFR con il PP, alla T utilizzata per il test dell'HDPE bio-based

Per T=230°C, tempo di taglio=60 sec e carico=2.16 kg, i valori sono riportati nella Tabella 19.

	Peso tot tagli [g]	Tempo totale [s]	MFR [g/10']
Prova 1	0.1265	180.11	0.42
Prova 2	0.1290	180.1	0.43
Prova 3	0.1377	180.58	0.46
Prova 4	0.1427	180.46	0.47
MEDIA MFR [g/10']			0.45

Tabella 19: valori ottenuti dal test del MFR con il PP, alla T indicata dalla norma.

Nelle schede tecniche il MFR del PPH è uguale a 0.30 g/10', mentre quello del PPC è 1.3 g/10', quando misurati alla T=230°, perciò calcolando la media pesata nella teoria il MFR dovrebbe essere:

$$\text{MFR(PP)} = \frac{0.30 \cdot 2 + 1.3}{3} = 0.63 \text{ g/10'}$$

Il MFR calcolato alle stesse condizioni risulta minore, ma è un valore accettabile 0.45 g/10' rispetto a 0.63 g/10'

In generale l'HDPE ha un valore di flusso molto più alto, perciò una viscosità minore rispetto al PP, come è stato anticipato nel confronto teorico nel capitolo 1.2 sulle poliolefine. Quindi esso è più facile da utilizzare durante lo stampaggio, facendo attenzione ad evitare sbavature, ma avrà proprietà meccaniche inferiori, anche se mostrerà una maggiore tenacità.

4.2.2. Fase di stampaggio

Sia il PP che l'HDPE bio-based non sono materie igroscopiche, cioè l'umidità non si lega ad esse, ma se l'ambiente è molto umido si possono creare dei problemi al momento dello stampaggio. Per questo motivo anche le poliolefine vengono consegnate in sacchi sottovuoto che è bene non lasciare aperti per giorni, soprattutto in ambienti umidi. Se ciò accade, non è necessario utilizzare un deumidificatore, è sufficiente l'essiccatore, che in azienda spesso si monta sopra la tramoggia per preriscaldare il polimero.

Gli articoli che si è deciso di stampare sono quelli descritti nell'introduzione del capitolo 4, cioè il 00130 e il 00833, così da provare se sia il filetto maschio che il filetto femmina riescano ad essere stampati rispettando le norme dimensionali.

Per stampare gli articoli descritti l'azienda utilizza i parametri di stampaggio elencati nella Tabella 20.

	Articolo 00130 3/4" × 20mm	Articolo 00130 1/2" × 16mm	Articolo 00833 1/2"×16mm
Tempo ciclo	29-31 sec	29-30 sec	28-32.5 sec
Tempo riempimento stampo	5.50-6.60 sec	2.50-3.50 sec	2.50-3.50 sec
Corsa di dosaggio	60 mm	45 mm	21.5 mm
Quota cuscinetto	3.50-4.40 mm	2.0-4.0 mm	2.0-4.0 mm
Posizione di commutazione	3.60-4.50 mm	2.0-4.0 mm	2.0-4.0 mm
Velocità max. di iniezione	4-20 mm/s	4-20 mm/s	4-12 mm/s
Pressione max. di iniezione	650-750 bar	1200 bar	1380-1550 bar
Pressione di mantenimento	350 bar per 5 sec	400 bar per 5sec	750 bar per 5 sec
Temperatura lungo il cilindro	Zona1 200°C Zona2 205°C Zona3 210°C Zona4 220°C Ugello 230°C	Zona1 200°C Zona2 205°C Zona3 210°C Zona4 215°C Ugello 230°C	Zona1 200°C Zona2 205°C Zona3 210°C Zona4 215°C Ugello 230°C
Velocità di rotazione della vite	65 rpm	100 rpm	100 rpm
Risucchio post dosaggio	5 mm	5 mm	5 mm
Passi profilo di iniezione	Passo 1: 20 mm/s Passo 2: 16 mm/s Passo 3: 12mm/s Passo 4: 8 mm/s Passo 5: 5 mm/s	Passo 1: 20 mm/s Passo 2: 16 mm/s Passo 3: 12 mm/s Passo 4: 8 mm/s Passo 5: 4 mm/s	Passo 1: 12 mm/s Passo 2: 8 mm/s Passo 3: 4 mm/s
Contropressione	100 bar	100 bar	100 bar

Tabella 20: parametri di stampaggio utilizzati dall'azienda per stampare PP

Come è possibile osservare dai valori elencati nella tabella, alcuni dipendono soprattutto dal materiale, come le temperature lungo il cilindro, la contropressione, la presenza del risucchio, che infatti sono uguali nei due articoli, altri, invece, dipendono sia dallo stampo che dal materiale. Ad esempio, la corsa di dosaggio, il tempo ciclo, la velocità di rotazione della vite, la velocità di iniezione e le pressioni sono differenti tra i due articoli ma, come si andrà ad illustrare, essi cambiano anche al variare della materia prima.

Eeguire le campionature con HDPE bio-based si è rivelato essere più complicato, non perché il materiale sia difficile da lavorare, ma perché il venditore e/o rivenditore non hanno fornito alcuna scheda di stampaggio su cui basarsi per poter iniziare i test. In azienda, in passato, l'HDPE fossile è stato utilizzato per stampare, ma con MFR molto inferiori a 20 g/10', perciò con una viscosità completamente diversa.

Come primo articolo, per una campionatura iniziale con l'HDPE bio-based, è stato stampato il 00130 con dimensioni inferiori a quelle descritte finora e illustrate nella Tabella 21.

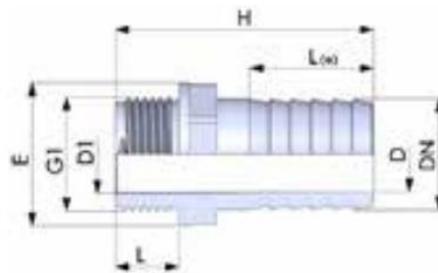


Figura 27: raccordo 00130

G1	DN	D	D1	H	L(a)	E	L	K
1/2''	16 mm	10 mm	14 mm	64,5 mm	26 mm	28 mm	14.5 mm	22 mm

Tabella 21: parametri dimensionali dell'articolo illustrato in figura 27.

Il motivo per cui è stata scelta questa dimensione per effettuare la prima campionatura è che in azienda, in quel periodo, l'articolo 00130 si stava stampando con queste dimensioni. Perciò, per non ostacolare troppo la produzione, si è proceduto in questo modo.

Come punto di partenza si conoscevano le temperature caratteristiche del materiale e il MFR. Partendo dall'alta fluidità del materiale è stato deciso di imporre un risucchio post dosaggio di 5 mm.

Per impostare le temperature lungo il cilindro è stato considerato che la T_m del HDPE fosse inferiore a quella del PP, perciò anche le temperature di lavorazione saranno inferiori come indicato nella Tabella 22:

	T [°C]
Zona 1	170
Zona 2	175
Zona 3	180
Ugello	185

Tabella 22: temperature utilizzate lungo il cilindro di plastificazione per stampare l'HDPE

Per gli altri valori si è partiti dai parametri utilizzati per il PP, abbassando però i valori di pressione e velocità ed utilizzando perciò le condizioni elencate in Tabella 23:

Tempo di riempimento	2-7.50 sec
Tempo ciclo	25-31 sec
Quota cuscinetto	3-4.77 mm
Posizione di commutazione	3-6 mm
Velocità max. di iniezione	3-15 mm/s
Pressione max. di iniezione	200-400 bar
Corsa di dosaggio	41 mm
Pressione di mantenimento	125 bar per 6 sec
Velocità di rotazione vite	120 rpm
Passi profilo di iniezione	Passo 1: 15 mm/s Passo 2: 12 mm/s Passo 3: 9 mm/s Passo 4: 6 mm/s Passo 5: 3 mm/s
Pressione sul materiale	250 bar
Contropressione	100 bar

Tabella 23: parametri di stampaggio utilizzati per eseguire la prima campionatura con HDPE bio-based

Il risultato è stato ottenere dei raccordi con aspetto superficiale molto poroso, perciò si è deciso di spingere di più sulle condizioni di pressione e velocità:

- La pressione sul materiale è stata portata a 300 bar
- La pressione di mantenimento è stata aumentata a 250 bar per 6 sec
- Come velocità di iniezione si sono utilizzati i valori del PP, più alti rispetto a quelli inseriti:

Passo 1: 20 mm/s

Passo 2: 16 mm/s

Passo 3: 12 mm/s

Passo 4: 8 mm/s

Passo 5: 5 mm/s

Con queste condizioni l'aspetto del raccordo è migliorato ma in alcuni casi presentava qualche bava.

Prima di procedere con le campionature successive si è svolta una ricerca documentale cercando dei parametri che potessero portare allo stampaggio di prodotti migliori, notando che il lavoro era probabilmente stato svolto a pressioni e a temperature troppo basse [58].

Per quanto riguarda lo stampaggio sia dell'articolo 00833 1/2'' per 16 mm, sia del 00130 3/4'' per 20 mm, i parametri utilizzati sono stati i seguenti:

Pressione di iniezione	500 bar
Temperatura lungo il cilindro	Zona 1: 190°C Zona 2: 195°C Zona 3: 200°C Zona 4: 210°C Zona 5: 220°C Ugello: 235°C
Pressione di mantenimento	300 bar per 5 sec

Tabella 24: parametri di stampaggio utilizzati per le campionature degli articoli scelti

Per i parametri mancanti, come il tempo ciclo e la corsa di dosaggio, sono stati utilizzati i valori sfruttati dall'azienda per stampare il PP.

Sicuramente anche in questo caso, come per la PA4.10, i parametri di stampaggio si potrebbero ottimizzare, ma lo scopo del progetto consiste solo nel capire se l'HDPE bio possa sostituire il PP per ottenere raccordi adatti al giardinaggio. Qualche modifica dei parametri di stampaggio, considerando il materiale diverso, è comunque stata fatta, soprattutto per quello che riguarda le pressioni. Con valori inferiori si ottengono articoli con un'ottima qualità superficiale, il che potrebbe andare a bilanciare il costo maggiore della materia prima, ma anche questa considerazione farà parte di uno studio più approfondito che l'azienda potrà svolgere a seguito di questa analisi preliminare.

Per verificare che gli articoli stampati fossero idonei secondo il sistema del controllo qualità si è eseguita un'analisi dimensionale dei filetti e del diametro nominale su una stampata completa, cioè su quattro prodotti per l'articolo 00130 e su due per il 00833. Prima di svolgere questo test è stato necessario attendere almeno 24 ore, per permettere ai pezzi di raffreddarsi totalmente.

I valori di riferimento con tolleranze ammesse e controlli specifici sono i seguenti:

- per l'articolo 00130 1/2'' per 16 mm

G1	1/2'' ISO228/1
DN	16.2±0.2 mm

Tabella 25: valori di riferimento per il controllo qualità.

- per l'articolo 00130 3/4'' per 20 mm

G1	3/4'' ISO228/1
DN	20.3±0.2 mm

Tabella 26: valori di riferimento per il controllo qualità.

- per l'articolo 00833

G	1/2'' ISO228/1
DN	16.2±0.1 mm

Tabella 27: valori di riferimento per il controllo qualità.

Come già descritto dopo lo stampaggio delle poliammidi, per verificare i valori di G1 e G, si utilizzano un anello e un tampone normato ISO228, mentre per il diametro nominale un calibro.

I dati ottenuti sono i seguenti:

- per l'articolo 00130 3/4'' per 20 mm

PP				
	Pezzo 1	Pezzo 2	Pezzo 3	Pezzo 4
G1	conforme	conforme	conforme	conforme
DN (mm)	20.32	20.33	20.32	20.32
HDPE bio				
	Pezzo 1	Pezzo 2	Pezzo 3	Pezzo 4
G1	conforme	conforme	conforme	conforme
DN (mm)	20.33	20.31	20.35	20.29

Tabella 28: tabella dei valori dimensionali dell'articolo 00130 3/4'' per 20 mm in PP e HDPE bio per il Controllo Qualità

- per l'articolo 00130 1/2'' per 16 mm

PP				
	Pezzo 1	Pezzo 2	Pezzo 3	Pezzo 4
G1	conforme	conforme	conforme	conforme
DN (mm)	16.30	16.30	16.25	16.30
HDPE bio				
	Pezzo 1	Pezzo 2	Pezzo 3	Pezzo 4
G1	conforme	conforme	conforme	conforme
DN (mm)	16.38	16.37	16.39	16.37

Tabella 29: tabella dei valori dimensionali dell'articolo 00130 1/2'' per 16 mm in PP e HDPE bio per il Controllo Qualità.

- per l'articolo 00833

PP		
	Pezzo 1	Pezzo 2
G	conforme	Conforme
DN (mm)	16.20	16.19

HDPE bio		
G	Stretto, non conforme	Stretto, non conforme
DN (mm)	16.6	16.06

Tabella 30: tabella dei valori dimensionali dell'articolo 00833 in PP e HDPE per il Controllo Qualità

Dalle Tabelle 27 e 28 si può osservare che nei prodotti 00130 ottenuti con il materiale innovativo i valori dimensionali sono conformi alla norma e ai valori di riferimento, mentre dalla Tabella 29 si può notare che nell'articolo 00833 stampato in HDPE bio il diametro nominale del filetto femmina in pollici non risulta conforme. Quest'ultima affermazione è dovuta al fatto che il tampone non riesce ad arrivare in battuta. Questa anomalia indica che il diametro del filetto sia troppo stretto; con una ulteriore misurazione fatta con il calibro si è osservata una differenza minima tra i filetti degli articoli in PP e in HDPE; perciò, si deduce che l'anomalia dipenda esclusivamente dalle condizioni di stampaggio che si potrebbero ulteriormente modificare ed adattare per riuscire ad ottenere il risultato atteso. Se le differenze fossero state di maggiori entità, allora la causa sarebbe dipesa dalla notevole differenza di ritiro del materiale rispetto al PP e, per modificare il filetto, sarebbe stato necessario lavorare direttamente sullo stampo. Il motivo per cui con il filetto maschio non si sia presentato lo stesso problema è imputabile al cambio della tipologia dei ritiri tra un articolo e l'altro, per questo nella fase iniziale del progetto è stato deciso di eseguire le campionature su entrambe le tipologie.

Oltre a queste misure, si procede sempre al peso della stampata su cui si è fatto il controllo dimensionale:

00130 1/2'' per 16 mm		
	PP	HDPE bio
Peso stampata completa	44.77 g	46.01 g
Peso pezzo singolo	9.10 g	9.35 g
Peso materozza	8.37 g	8.60 g
00130 3/4'' per 20 mm		
	PP	HDPE bio
Peso stampata completa	62.10 g	65.79 g
Peso pezzo singolo	13.50 g	14.36 g
Peso materozza	8.10 g	8.37 g

00833 1/2' per 16 mm		
	PP	HDPE bio
Peso stampata completa	21.0 g	21.68 g
Peso pezzo singolo	7.5 g	7.75 g
Peso materozza	6.0 g	6.24 g

Tabella 31: peso di una stampata per ogni tipologia di articolo stampato.

Come si può osservare dalla Tabella 31, il peso degli articoli stampati con PP e HDPE bio non varia molto, ma il materiale rinnovabile risulta essere sempre leggermente più pesante. Questo aspetto è in linea con la densità dei materiali dichiarata sulle schede tecniche:

- Densità HDPE bio= 0.955 g/cm³
- Densità PPH= 0.905 g/cm³ e PPC=0.900 g/cm³, perciò la densità della miscela PP sarà circa uguale a $\frac{0.905*2+0.900}{3} = 0.903 \text{ g/cm}^3$

Infatti, la densità del PP risulta essere circa il 95% di quella dell'HDPE bio.

4.2.3. Studio del prodotto finito

Come per le poliammidi, anche in questo caso è stato necessario attendere almeno 24 ore dallo stampaggio dei prodotti, in modo tale che il materiale fosse completamente raffreddato e quindi stabilizzato. Le prove si sono eseguite solo sull'articolo 00130 3/4'' per 20 mm, poiché tra gli articoli 00130 e 00833 cambia solo la tipologia del filetto, ma le proprietà meccaniche e termiche rimangono invariate.

Anche in questo caso, i vari test eseguiti non sono stati condotti per una caratterizzazione del materiale, ma per studiare le diverse caratteristiche del prodotto finito; motivo per cui sono state eseguite le prove al solo scopo di osservare e confrontare le proprietà dell'articolo stampato con materie prime diverse.

4.2.3.1. Prova di resistenza alla pressione interna

Anche nel caso delle poliolefine le prove di resistenza alla pressione interna con tre tipi di test diversi sono fondamentali per studiare e valutare la qualità dei prodotti. Si sono svolti test per determinare la pressione interna di scoppio, la resistenza alla pressione interna di utilizzo e la resistenza alla pressione interna ad alta temperatura, il tutto sempre utilizzando la Brignole.

Anche in questo caso ogni prova è stata ripetuta tre volte, su tre raccordi differenti per testarne la ripetibilità e l'attendibilità.

Con le poliolefine per chiudere l'estremità del portagomma non è stato necessario incidere un filetto, come per le poliammidi, ma è stato sufficiente svolgere una poli-fusione: con un poli-fusore si sono scaldate in contemporanea l'estremità del portagomma del raccordo e l'interno di una calotta in PPR (polipropilene random), dopodiché si è inserito il portagomma nella calotta e si è lasciato raffreddare per qualche ora.

Così è stato possibile svolgere tutte le prove, avvitando nel filetto del raccordo un adattatore per unirlo al tubo dell'apparecchiatura.

- Prova fino alla pressione di scoppio

Per svolgere questa prova si è fatto riferimento alla norma UNI EN 12201-3 [54] e alla UNI EN ISO 15874, relativa alle prove della resistenza alla pressione interna per un breve periodo.

La prova è stata svolta immergendo nella vasca dell'apparecchiatura i raccordi alla temperatura ambiente di 26.5°C. Dopodiché è stata aumentata la pressione in modo graduale, 5 bar al

minuto, fino a raggiungere la pressione di scoppio, cioè quella alla quale si forma almeno una frattura e la pressione inizia a calare.

Quando è stato svolto il test con i raccordi in PP, dopo 17 minuti è stata raggiunta la pressione limite di 80 bar della macchina usata per le prove senza alcuna frattura.

Quando lo stesso procedimento è stato applicato agli articoli in HDPE bio-based, dopo 13 minuti alla pressione di 70 bar, tutti i provini hanno avuto lo stesso comportamento: si sono lacerati, cioè non sono scoppiati, ma comunque si sono rotti presentando una frattura lungo il raccordo.

Quindi, come già era noto dalla teoria, la resistenza dell'HDPE è inferiore rispetto al PP, ma comunque la pressione di scoppio pari a 70 bar è molto alta e ben oltre le condizioni di utilizzo dei raccordi. Perciò, nonostante i due materiali siano diversi, da questo punto di vista anche l'HDPE bio-based è idoneo la costruzione di questo tipo di prodotti.

- Prova di resistenza alla Pressione di utilizzo

In questo caso sono state svolte due prove di durata diversa su entrambi i raccordi, ma alla stessa temperatura ambiente, la prima che fa riferimento alla normativa del polietilene ISO12201 da 100 h e serve per sapere se il raccordo possa essere omologabile e la seconda, da 1h, che sarebbe propria del PP, ricavata dalla ISO15874, applicata a entrambi i materiali e utilizzata come test di confronto. In generale, maggiore sarà il tempo di svolgimento della prova, minore sarà la pressione calcolata alla quale svolgerla.

• Prova da 100 h a T_{amb}

In questo caso non si utilizza come pressione di utilizzo la pressione nominale moltiplicata per un certo fattore di sicurezza, come è stato eseguito per le poliammidi, ma si segue la normativa indicata sopra. Questa nella realtà è utilizzata per i tubi, ma si può applicare anche ai raccordi, come affermato dalla norma stessa.

Seguendo quanto appena descritto, la formula per determinare la pressione operativa in bar (PN) è:

$$PN = \frac{20 * \sigma}{SDR - 1}$$

In essa σ indica lo stress idrostatico in MPa, mentre l'SDR rappresenta in modo approssimato il rapporto tra il diametro esterno nominale e lo spessore della parete.

Essendo una norma riferita ai tubi, si è cercato il valore di σ per un PE100 per la prova della durata di 100 h e svolta a 20°C e si è trovato 12 Mpa, mentre come valore di SDR si è ottenuto 17, considerando 10 bar come pressione nominale del raccordo. Inserendo questi due valori all'interno dell'equazione si è determinata una PN alla quale svolgere il test di 15 bar.

Purtroppo, dopo 65 h dall'inizio della prova, i raccordi avevano una perdita, che comportava una variazione di pressione continua della macchina. Dopo una verifica si è osservato che la causa non fosse la rottura del raccordo, ma la rottura della poli-fusione. Molto probabilmente questo evento è stato dovuto al fatto che la calotta è di un materiale diverso. Per risolvere il problema e ricominciare il test, come per le poliammidi, per chiudere il raccordo si è inciso un filetto e avvitato un tappo. Questa soluzione è risultata vincente, non ci sono state perdite e i raccordi hanno resistito alla pressione interna per la completa durata della prova.

- Prova da 1 h a T_{amb}

Questo test è proprio della norma relativa al PP, che impone le seguenti condizioni di svolgimento:

durata 1 h / temperatura 20° / pressione di esecuzione 33 bar

La prova è stata utilizzata per confrontare i due materiali di cui ci si sta occupando; perciò, è stata applicata su sei raccordi, tre in PP e tre in HDPE bio-based. In tutti e sei i prodotti non si è manifestata alcuna crepa, dimostrando che i due materiali, in questo caso, hanno il medesimo comportamento, nonostante le materie prime utilizzate siano diverse. Questo è un altro risultato positivo per il progetto.

- Prova di resistenza alla pressione in Temperatura

Per quanto riguarda la prova ad alta temperatura, sia per il PP che per l'HDPE esiste un test normato della durata di 165 h, inserito sempre nei riferimenti sopra riportati.

L'unica differenza è che con l'HDPE il test si deve svolgere a 80°C, mentre con il PP a 95°C. Il motivo è evidente ed è già stato illustrato: il polietilene ha un intervallo di temperature di utilizzo inferiore, essendo inferiore la temperatura di fusione. Visto che nel progetto i raccordi prodotti hanno come campo di utilizzo il giardinaggio, non è importante svolgere il test a 95°C, che l'HDPE non supererebbe, ma è sufficiente che riesca ad arrivare a termine della prova alla temperatura di 80°C, in modo tale da essere conforme alla normativa di riferimento.

Per determinare la pressione di svolgimento del test si è estratto dalla normativa il valore di σ , che varia in funzione della temperatura e della durata della prova, e il valore SDR, identico a quello individuato per il test precedente, poiché dipende dalle dimensioni del raccordo. In questo modo con l'equazione seguente è stato possibile calcolare la Pressione desiderata:

$$PN = \frac{20 \cdot \sigma}{SDR-1} = \frac{20 \cdot 5.5}{17-1} = 6.875 \cong 7 \text{ bar}$$

Per questa prova i raccordi in PP sono stati chiusi da una calotta con una poli-fusione, mentre sull'HDPE è stato inciso fin da subito un filetto ed avvitato un tappo, dopodiché si sono collegati i provini alla macchina e si è svolto il test. Tutti e sei i raccordi, tre in PP e tre in HDPE hanno superato la prova con successo.

Nel complesso tutti e tre i test svolti provano che l'HDPE bio possiede una resistenza alla pressione interna alle varie condizioni e ha, quindi, le potenzialità per sostituire il PP nei raccordi utilizzati nell'ambito del giardinaggio.

4.2.3.2. Test ad impatto: Charpy

Il test di resilienza di Charpy è stato eseguito con le stesse modalità utilizzate per le poliammidi: la prova non segue una normativa ISO, ma è stata usata per confrontare articoli di materiale diverso.

Il test è stato effettuato alla temperatura ambiente del laboratorio di 23°C con tre provini per ogni materia prima, preparati esattamente come descritto nel capitolo 4.1.2.2, cioè, torniti e tagliati a metà.

Il pendolo di resilienza è stato preparato e settato, dopodiché è stato possibile iniziare il test vero e proprio: per ogni provino il pendolo è stato lasciato cadere da 150° e l'apparecchiatura, al termine di ogni test, ha fornito il valore di energia assorbita dal provino fino a rottura e il relativo valore di resilienza.

I risultati delle prove sono riportati nella Tabella 32.

	HDPE bio-based		PP	
	ΔE [J]	Re [KJ/m ²]	ΔE [J]	Re [KJ/m ²]
Prova1	1.171	29.275	1.907	47.675
Prova2	1.172	29.3	2.203	55.075
Prova3	1.533	38.325	1.633	40.825
Media	1.3	32.3	1.9	47.9
Std.Dev.	0.2	4.3	0.2	5.8

Tabella 32: risultati ottenuti dal test di Charpy

Per ogni materiale, con l'uso di Excel si è calcolata la media dei valori e il corrispettivo errore, tramite la deviazione standard.

Osservando i dati ottenuti l'energia assorbita prima della rottura è maggiore nel caso del PP, quindi la resistenza all'impatto dell'HDPE è inferiore. Questo risultato era prevedibile anche dalle schede tecniche, l'aspetto interessante è che la differenza non è rilevante, questo particolare permette di tenere in considerazione come opzione questa materia prima rinnovabile.

4.2.3.3. Test del ritiro longitudinale

Per eseguire la seguente prova, si è presa come spunto la norma ISO2505 [56], applicata però non su provini normati, ma sul prodotto finito.

La temperatura che è stata impostata alla stufa con aerazione interna per svolgere questo test è 110 ± 2 °C e i raccordi si sono lasciati 60 min all'interno di essa. Il tempo della durata della prova è stato dettato dallo spessore del provino, sotto gli 8mm la durata è quella indicata. I pezzi presi in esame, infatti, hanno uno spessore di circa 3.5mm. La prova si è svolta su tre pezzi per ogni tipo di materia prima.

Prima di inserire i provini nella stufa si è misurata con il calibro la lunghezza totale del raccordo (L_0) e la stessa operazione si è seguita appena sono stati estratti (L).

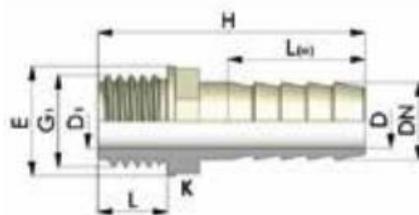


Figura 28: articolo 00130 su cui si è eseguito il test

I valori ottenuti si sono riportati nella Tabella 33.

	PP			HDPE bio		
L ₀ [mm]	67.50	67.49	67.51	67.34	67.26	67.31
L [mm]	67.36	67.38	67.33	67.11	67.00	66.94
R _L [%]	0.21	0.16	0.27	0.34	0.39	0.55

Tabella 33: illustra la lunghezza dei raccordi prima e dopo la prova e la loro variazione percentuale.

In entrambi i casi, osservando i valori iniziali e finali delle prove si nota subito che la permanenza di un'ora alle alte temperature ha comportato un ritiro del materiale: ad elevate temperature, le macromolecole aumentano la loro mobilità, migliorando la loro organizzazione e quindi la cristallinità, indicando che, nella fase di stampaggio, il ritiro del materiale non fosse stato completo. Individuato il tipo di variazione è stato possibile calcolare il Ritiro Longitudinale mediante la formula: $R_L = \frac{\Delta L}{L_0} * 100$, nella quale ΔL indica la differenza tra L_0 e L .

I risultati ottenuti sono riportati nell'ultima riga della tabella. Sulla base del valore percentuale del ritiro, si può osservare la stabilità dimensionale dei diversi materiali.

Dai valori riportati si può notare come i ritiri siano molto più evidenti nell'HDPE, il che non comporta certamente un ostacolo alla sua applicazione, ma è una caratteristica di cui si deve tenere conto durante lo stampaggio, anche adattando, se necessario, lo stampo al nuovo materiale, operazione che è possibile eseguire all'interno dell'azienda e quindi non troppo onerosa.

4.2.3.4. Prova di compressione

La prova meccanica di compressione, sfruttata per il confronto tra gli articoli 00130 in HDPE bio-based e PP, si è condotta nello stesso modo descritto per i raccordi in poliammide nel capitolo 4.1.2.4 ed alla stessa temperatura ambiente di 23°C.

Perciò, posto il raccordo in morsa dalla parte del portagomma, misurato il diametro nominale senza imporre alcun tipo di sforzo, si è potuto iniziare a imprimere uno sforzo crescente misurato con la chiave dinamometrica e, contemporaneamente, si è proceduto alla misurazione del diametro osservando quindi la deformazione del campione e la sua eventuale rottura.

La prova è stata ripetuta su quattro provini per ogni tipo di olefina, permettendo di ottenere dei dati attendibili.

Da essi, con il supporto di Excel, si sono ottenuti i grafici rappresentanti le curve sforzo-deformazione, da cui è stato possibile ricavare il modulo elastico e la deformazione percentuale.

Di seguito sono esposti i grafici con i dati rilevati e le rispettive tabelle con i valori rielaborati.

- PP

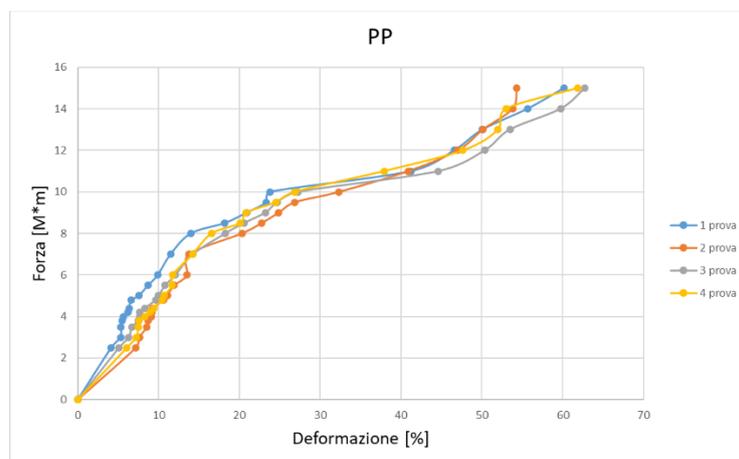


Figura 29: Grafico sforzo-deformazione dei quattro raccordi in PP su cui è stata svolta la prova

PP	
	Modulo [N×m]
Provino 1	0.58
Provino 2	0.3726
Provino 3	0.4808
Provino 4	0.4618
Media	0.46
Std. Dev.	0.08

Tabella 34: valori del modulo elastico delle quattro curve rappresentate nel grafico precedente e corrispondente media.

- HDPE bio

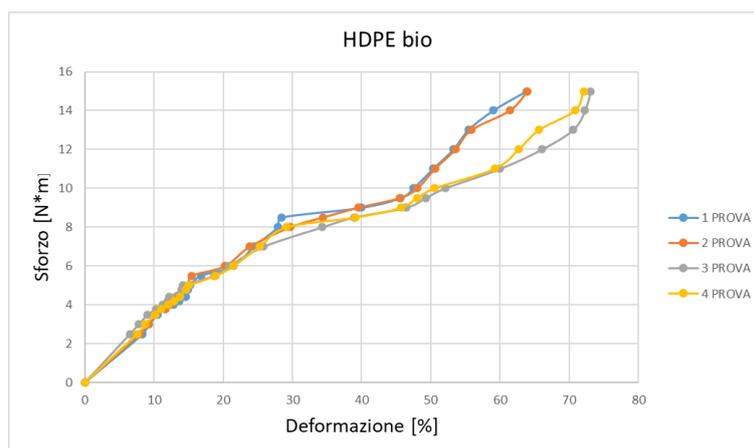


Figura 30: Grafico sforzo-deformazione dei quattro raccordi in HDPE bio-based su cui è stata svolta la prova

HDPE bio-based	
	Modulo [N×m]
Provino 1	0.3149
Provino 2	0.3291
Provino 3	0.3845
Provino 4	0.3414
Media	0.34
Std. Dev.	0.03

Tabella 35: valori del modulo elastico delle quattro curve rappresentate nel grafico 30 e rispettiva media

Tutte le prove, sia con i raccordi in HDPE che in PP, si sono concluse quando le pareti del portagomma si sono toccate perciò, in nessun caso, il provino è esploso.

I raccordi in HDPE non hanno mostrato alcuna rottura al termine della prova, però, estratti dalla morsa hanno mantenuto quasi completamente la deformazione, Figura 31a), il che significa che si è oltrepassato il punto di snervamento e si è in campo plastico. Invece, per quanto riguarda i raccordi in PP, già dopo uno sforzo pari a $10 \text{ N}\times\text{m}$, hanno iniziato a crearsi degli snervamenti evidenti, Figura 31b) e, in alcuni casi, una cricca lungo il raccordo, Figura 31c). Come esposto fin dall'introduzione e dalla descrizione delle materie prime, il modulo del PP è risultato maggiore di quello dell'HDPE, ma quest'ultimo ha una tenacità ed elasticità maggiori, perciò se l'urto è violento, come per la prova Charpy, è migliore il PP, altrimenti, come in questo caso, l'HDPE è il materiale che conviene utilizzare.



Figura 31: a) raccordo in HDPE al termine della prova; b) raccordo in PP durante la prova, quando iniziano ad esserci i primi segni di snervamento del materiale; c) cricca lungo tutto il raccordo in PP.

5. CONCLUSIONI

Terminate tutte le prove descritte, si può concludere che l'obiettivo di trovare delle materie prime da fonte rinnovabile che possano potenzialmente sostituire quelle da fonte fossile, utilizzate attualmente in azienda, è stato conseguito.

Per quanto riguarda le poliammidi, si sono studiati raccordi per impianti industriali e la PA4.10 bio-based al 70%, ottenuta da acido sebacico derivante da fonte rinnovabile, non solo rispetta tutte le caratteristiche proprie della PA6.6 utilizzata attualmente, ma permette di ottenere prodotti migliori dal punto di vista fisico-meccanico. Si stampa facilmente, resiste bene alla pressione interna, assorbe una percentuale inferiore d'acqua, è maggiormente rigida ed ha una stabilità dimensionale migliore.

È risultato altrettanto possibile utilizzare HDPE bio-based al posto del PP per raccordi destinati al giardinaggio. L'HDPE deriva al 97% da fonte rinnovabile, si stampa più facilmente, ha una tenacità maggiore e una resistenza alla pressione interna adatta a questo tipo di uso. Ha un modulo inferiore, ma comunque sufficiente per l'applicazione desiderata e, durante la cristallizzazione, ha dei ritiri diversi che, però, si possono controllare e migliorare variando le condizioni di stampaggio ed eventualmente applicando delle piccole modifiche allo stampo, che possono essere attuate senza coinvolgere professionalità esterne all'azienda.

In entrambi i casi le materie prime da fonte rinnovabile sono maggiormente sostenibili dal punto di vista ambientale, non solo perché non derivano da fonti fossili, ma anche perché la CO₂ generata dal processo produttivo è in parte compensata dall'assorbimento di anidride carbonica durante il ciclo di crescita della pianta di ricino, nel caso della PA4.10, e della canna da zucchero, nel caso dell'HDPE. L'unico problema che si riscontra nell'utilizzo di queste materie innovative risiede nel costo più elevato, se paragonato a quello delle materie attualmente in uso, che però, con il progressivo aumento della produzione di acido sebacico e di bioetanolo, è destinato a calare in un prossimo futuro. Inoltre, il costo passerebbe in secondo piano se per legge fosse necessario spostarsi obbligatoriamente verso questi tipi di materiali e sarà altrettanto irrilevante quando l'azienda inizierà a vendere prodotti eco-friendly destinati alla grande distribuzione, prodotti per cui il consumatore sarebbe disposto a spendere di più con la consapevolezza di comprare un prodotto che sia altrettanto durevole ma molto meno impattante sull'ambiente.

6. STRUMENTAZIONE

6.1. Plastometro

Nella Figura 32 è illustrata la foto dell'Extrusion Plastometer MEP2/PC utilizzato durante il progetto per determinare il MFR. Come si può dedurre dal nome, è un estrusore, che permette di determinare la velocità di estrusione di un polimero termoplastico e non igroscopico a bassi costi.



Figura 32: plastometro utilizzato per il progetto di tesi

Da questo valore è possibile poi ricavare la viscosità del polimero, da cui si parte per impostare i parametri di stampaggio della pressa ad iniezione. Infatti, tra lo stampaggio ad iniezione e l'estrusione, la differenza maggiore consiste semplicemente nel fatto che il primo è un processo discontinuo, mentre il secondo continuo.

Come già accennato nel capitolo 1.2.2, il valore del MFR è inversamente proporzionale alla viscosità: se il MFR è basso, la viscosità sarà alta cioè il Peso Molecolare (PM) sarà alto, rendendo più difficile il riempimento dello stampo, ma questo permette di ottenere prodotti con alte proprietà meccaniche. Mentre se il MFR è alto, la viscosità sarà bassa, cioè il PM sarà basso, e il polimero fuso risulterà molto fluido, facilitando la fase di stampaggio, ma con il rischio che si creino delle bave nel prodotto, che comunque avrà un minore allungamento a rottura e più elevata fragilità.

L'apparecchiatura è standardizzata e, per svolgere la prova, si fa riferimento alla norma UNI EN ISO 1133:2022 che definisce tutte le condizioni nelle quali si deve svolgere la prova, la temperatura alla quale eseguire il test e il carico da posizionare sul pistone, posizionato anch'esso come descritto dalla normativa. Per determinare il flusso si eseguono una serie di tagli con un preciso intervallo di tempo e, dopo aver pesato tutti i segmenti di polimero, si inseriscono i valori nella formula seguente:

$$M.F.R.=\frac{P \times 600}{t}$$

dove P è il peso totale in grammi dei tagli, mentre t rappresenta il tempo complessivo in secondi impiegati per i tagli.

In questo modo è possibile determinare il MFR espresso in grammi per dieci minuti [59] [60].

6.2.Brignole

L'apparecchio per le prove a pressione interna permanente su tubi in materiali plastici prende il nome di Brignole dal costruttore stesso: Renato Brignole s.r.l.

Questa macchina è composta da due pompe, una per basse pressioni e una per alte pressioni (come si può notare nella Figura 33) che alimentano un circuito sul quale sono collegati dei misuratori di pressione e dei dispositivi automatici di interruzione nel caso di rottura di un provino. Questa apparecchiatura permette di svolgere prove di resistenza alla pressione interna a breve e lungo termine con diverse temperature e pressioni, consentendo di registrare anche la durata della prova [61].



Figura 33: Brignole utilizzata durante il progetto per le prove di resistenza alla pressione interna

Come si osserva in foto, sotto al pannello di controllo è presente una vasca piena d'acqua che permette di svolgere le varie prove in sicurezza. Prima di mettere in pressione i raccordi collegati, si immergono nella vasca dotata nella parte inferiore di termoresistenze che permettono, quando lo si ritenga necessario, di aumentare la temperatura dell'acqua e mantenerla costante nel tempo, misurandola con un termometro a sonda presente nell'apparecchiatura.

Con la Brignole, perciò, si può studiare come il provino reagisca durante l'uso in condizioni estreme, mantenendo le proprietà meccaniche.

6.3. Pendolo per il test ad impatto Charpy

Il test ad impatto Charpy è una prova meccanica che si svolge con il pendolo di resilienza, quello utilizzato per questo progetto di tesi è rappresentato in Figura 34.



Figura 34: pendolo per le prove di resilienza utilizzato in laboratorio

Questa è una prova dinamica all'impatto, che permette di valutare il comportamento a frattura dei materiali in condizioni di altissima velocità di deformazione, cioè la resistenza che il materiale oppone a un urto, determinando l'energia all'impatto e la resilienza. Questa prova può essere svolta seguendo la norma UNI EN ISO 179 [62] che, con provini di dimensioni stabilite, permette una caratterizzazione delle materie prime in modo universale, oppure si può sfruttare per confrontare due prodotti costruiti con materiali diversi, come nel caso di questo progetto. Un aspetto importante è la temperatura, poiché al suo variare le proprietà dei materiali

cambiano; infatti, in polimeri amorfi o scarsamente cristallini permette anche di determinare la T_g , temperatura sotto la quale il materiale risulta molto più rigido (stato vetroso).

La prova consiste nell'applicare un carico mediante una mazza (martello) che viene lasciata cadere con un moto pendolare da un'altezza definita, come rappresentato in Figura 35.

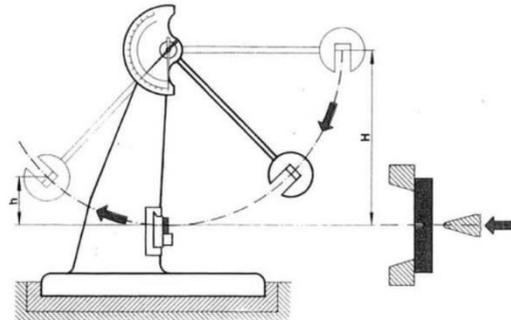


Figura 35: a sinistra è raffigurato il moto pendolare della mazza, mentre a destra la tipologia di aggraffaggio [63]

Quando il martello colpisce il campione, trasferisce parte della sua energia cinetica al provino non tornando quindi all'altezza iniziale, ma fermandosi prima. Ciò permette di determinare l'energia assorbita dal prodotto prima della rottura, cioè la tenacità, mediante la formula:

$$\Delta E = mg \times (h_i - h_f) = \text{Peso [N]} \times (h_i - h_f) [\text{m}]$$

in cui h_i è l'altezza da cui viene rilasciata la mazza, h_f è l'altezza di risalita del martello dopo aver colpito il provino, m è la massa del pendolo e g l'accelerazione di gravità.

Terminata la prova, l'apparecchiatura fornisce anche il valore di resilienza, che non è altro che l'energia assorbita per unità di area, calcolata nel modo seguente:

$$\text{Resilienza} = \frac{\Delta E}{\text{Area}} [\text{J/mm}^2]$$

in questo tipo di prova, in cui la forza è applicata a velocità elevate, si accentua il carattere fragile del materiale. Quando però il provino non si rompe e la mazza rimbalza su esso, vuol dire che si è ancora in "campo elastico", perciò si può intervenire cambiando l'altezza di partenza, la massa della mazza oppure intagliare il provino.

Le prove ad impatto possono essere di due tipi: Charpy o Izod, cambiando il tipo di aggraffaggio del provino. Nel primo caso, esso viene bloccato da entrambe le estremità e il pendolo incide al centro, nel secondo caso viene bloccato solo da una parte e il pendolo colpisce la parte libera.

Inoltre, se si segue la norma, i provini hanno dimensioni diverse e specifiche, fornendo risultati diversi e difficilmente paragonabili.

L'ultimo aspetto da considerare è che le prove per la valutazione della resistenza in condizioni statiche non sono sufficienti per caratterizzare il comportamento meccanico di un materiale perché alcuni materiali, seppure ritenuti duttili, sottoposti a prove di trazione si comportano come fragili a causa della velocità di deformazione ed alla temperatura di utilizzo. [64] [65]

6.4.Deumidificatore

Il deumidificatore risulta necessario quando si lavora con polimeri altamente igroscopici, cioè fortemente polari, che consentono all'acqua di penetrare nel materiale e legarsi chimicamente ad esso, come nel caso delle poliammidi.

La presenza di umidità nei granuli al momento dello stampaggio può portare alla formazione di difetti quali, ad esempio, bolle, sbavature, striature, che sicuramente compromettono l'aspetto finale del prodotto stampato, ma possono influire anche sulle sue proprietà fisico-meccaniche. Perché ciò non accada, è necessario rispettare il valore limite di impiego di umidità residua nel materiale fissato dai produttori ed utilizzare, se necessario, il deumidificatore per rientrare nei limiti di utilizzo.

Quello usato in azienda durante il progetto è rappresentato in Figura 36.



Figura 36: deumidificatore con setacci molecolari utilizzato in azienda.

Il deumidificatore è costituito da due parti principali: la tramoggia, dove avviene la deumidificazione del materiale e il deumidificatore vero e proprio, cioè l'apparecchiatura che consente di eliminare sia l'umidità presente nell'aria, sia quella raccolta dai granuli di polimero.

La prima parte è quella più voluminosa, cioè il corpo cilindrico, con un foro dall'alto da cui entra il materiale e una bocca di scarico nella parte inferiore per prelevare il polimero al termine del processo. È importante che la tramoggia sia ben coibentata, non tanto per evitare la dispersione di calore verso l'esterno, ma per far sì che la temperatura all'interno sia più omogenea possibile in modo che tutti i granuli estratti siano deumidificati, senza il rischio che quelli a contatto con le pareti terminino il processo ancora colmi di umidità.

Il deumidificatore aspira l'aria ricca di umidità che esce dalla tramoggia e la fa passare attraverso dei setacci molecolari, costituiti da zeoliti che, essendo fortemente igroscopiche, trattengono l'umidità, permettendo di ottenere aria secca che, prima di entrare a contatto con i granuli di polimero, passa in una camera munita di termoresistenze per scaldarsi fino a raggiungere la temperatura corretta per il polimero che si è deciso di utilizzare. Quando i setacci molecolari sono saturi di acqua devono essere rigenerati e, in azienda, questo processo viene eseguito con il calore. [66]

APPENDICE I

Vydyne® 21SPC
polyamide 66



Physical	Dry	Conditioned	Unit	Test Method
Density	1.14	--	g/cm ³	ISO 1183
Molding Shrinkage				ISO 294-4
Across Flow : 23°C, 2.00 mm	1.7	--	%	
Flow : 23°C, 2.00 mm	1.8	--	%	
Water Absorption				ISO 62
24 hr, 23°C	1.2	--	%	
Equilibrium, 23°C, 50% RH	2.4	--	%	
Outdoor Suitability (All Colors)	f2	--		UL 746C
Mechanical	Dry	Conditioned	Unit	Test Method
Tensile Modulus (23°C)	3100	1400	MPa	ISO 527-2
Tensile Stress				ISO 527-2
Yield, 23°C	82.0	55.0	MPa	
Break, 23°C	55.0	45.0	MPa	
Tensile Strain (Yield, 23°C)	5.0	25	%	ISO 527-2
Nominal Tensile Strain at Break (23°C)	25	> 50	%	ISO 527-2
Flexural Modulus (23°C)	2900	1500	MPa	ISO 178
Flexural Strength (23°C)	80.0	50.0	MPa	ISO 178
Poisson's Ratio	0.40	--		ISO 527
Impact	Dry	Conditioned	Unit	Test Method
Charpy Notched Impact Strength				ISO 179/1eA
-30°C	5.0	7.0	kJ/m ²	
23°C	6.0	20	kJ/m ²	
Charpy Unnotched Impact Strength				ISO 179/1eU
-30°C	No Break	No Break		
23°C	No Break	No Break		
Notched Izod Impact Strength				ISO 180
-30°C	5.0	7.0	kJ/m ²	
23°C	6.0	20	kJ/m ²	
Thermal	Dry	Conditioned	Unit	Test Method
Heat Deflection Temperature				
0.45 MPa, Unannealed	200	--	°C	ISO 75-2/B
1.8 MPa, Unannealed	70.0	--	°C	ISO 75-2/A
Melting Temperature	260	--	°C	ISO 11357-3
CLTE				ISO 11359-2
Flow : 23 to 55°C	1.0E-4	--	cm/cm/°C	
Transverse : 23 to 55°C	1.0E-4	--	cm/cm/°C	
RTI Elec				UL 746
0.40 mm	130	--	°C	
0.71 mm	130	--	°C	
1.5 mm	130	--	°C	
3.0 mm	130	--	°C	
RTI Imp				UL 746
0.40 mm	75.0	--	°C	
0.71 mm	75.0	--	°C	
1.5 mm	75.0	--	°C	
3.0 mm	75.0	--	°C	
RTI Str				UL 746
0.40 mm	75.0	--	°C	
0.71 mm	85.0	--	°C	
1.5 mm	85.0	--	°C	
3.0 mm	85.0	--	°C	

APPENDICE II

Distributed by 

EcoPaXX® Q150-D

DSM Engineering Materials - Polyamide 410

Tuesday, June 8, 2021

General Information				
Product Description				
Low/Medium Viscosity				
General				
Material Status	• Commercial: Active			
Availability	• Africa & Middle East • Asia Pacific	• Europe • Latin America	• North America	
Features	• Low Viscosity	• Medium Viscosity	• Renewable Resource Content	
Processing Method	• Injection Molding			
Resin ID (ISO 1043)	• PA410			
ASTM & ISO Properties ¹				
Physical	Dry	Conditioned	Unit	Test Method
Density	1.09	--	g/cm ³	ISO 1183
Molding Shrinkage				ISO 284-4
Across Flow	1.3	--	%	
Flow	1.2	--	%	
Water Absorption				ISO 62
Equilibrium, 23°C, 50% RH	2.0	--	%	
Viscosity Number	150	--	cm ³ /g	ISO 307
Biobased Content	70	--	%	ASTM D6866B
Mechanical	Dry	Conditioned	Unit	Test Method
Tensile Modulus	3100	1700	MPa	ISO 527-2
Tensile Stress (Yield)	85.0	60.0	MPa	ISO 527-2
Tensile Strain (Yield)	5.0	16	%	ISO 527-2
Nominal Tensile Strain at Break	16	> 50	%	ISO 527-2
Flexural Modulus	2900	1450	MPa	ISO 178
Flexural Stress	115	55.0	MPa	ISO 178
Impact	Dry	Conditioned	Unit	Test Method
Charpy Notched Impact Strength				ISO 179/1eA
-30°C	4.0	--	kJ/m ²	
23°C	5.0	13	kJ/m ²	
Charpy Unnotched Impact Strength				ISO 179/1eU
-30°C	No Break	No Break		
23°C	No Break	No Break		
Thermal	Dry	Conditioned	Unit	Test Method
Heat Deflection Temperature				ISO 75-2/B
0.45 MPa, Unannealed	175	--	°C	
Heat Deflection Temperature				ISO 75-2/A
1.8 MPa, Unannealed	77.0	--	°C	
Melting Temperature ²	250	--	°C	ISO 11357-3
CLTE - Flow	7.0E-5	--	cm/cm/°C	ISO 11359-2
CLTE - Transverse	9.0E-5	--	cm/cm/°C	ISO 11359-2
Flammability	Dry	Conditioned	Unit	Test Method
Glow Wire Flammability Index				IEC 60695-2-12
0.8 mm	825	--	°C	
Glow Wire Ignition Temperature				IEC 60695-2-13
0.8 mm	850	--	°C	

Notes

¹ Typical properties; these are not to be construed as specifications.

² 10°C/min

APPENDICE III



Polypropylene

BE50

Polypropylene Homopolymer for non-pressure pipes and extruded sheets

Description

BE50 is a high molecular weight, low melt flow rate polypropylene homopolymer characterised by high stiffness, high heat distortion temperature and high resistance to thermal ageing.

The product is available in natural colour.

Applications

BE50 is recommended for non-pressure pipes and fittings, extruder sheets, solid rods, filter plates and other extrusion applications.

Industrial
Non-pressure pipe systems

Sheets and profiles

Physical Properties

Property	Typical Value	Test Method
	Data should not be used for specification work	
Density	905 kg/m ³	ISO 1183
Melt Flow Rate (230 °C/2, 16 kg)	0,30 g/10min	ISO 1133
Melt Flow Rate (190 °C/5 kg)	0,45 g/10min	ISO 1133
Tensile Modulus (1 mm/min)	1.650 MPa	ISO 527-2
Tensile Strain at Yield (50 mm/min)	10 %	ISO 527-2
Tensile Stress at Yield (50 mm/min)	36 MPa	ISO 527-2
Vicat softening temperature B50, (50 N)	95 °C	ISO 306
Charpy Impact Strength, notched (23 °C)	7 kJ/m ²	ISO 179/1eA
Charpy Impact Strength, notched (-20 °C)	2 kJ/m ²	ISO 179/1eA

Processing Techniques

They will also depend on size and wall thickness of the pipe produced. The actual conditions will depend on the type of equipment used.

Extrusion

Cylinder	190 - 230 °C
Head	200 - 230 °C
Die	200 - 230 °C
Melt temperature	200 - 230 °C

Specific recommendations for processing conditions can be determined only when the application and type of equipment are known. Please contact your local Borealis representative for such particulars.

Moplen EP440G

Polypropylene, Impact Copolymer

Product Description

"Moplen" EP440G is a nucleated heterophasic copolymer especially developed for extrusion applications. "Moplen" EP440G exhibits high stiffness, very high impact properties at room and sub-zero temperatures, good dimensional stability and excellent creep and deforming resistance. The main applications of "Moplen" EP440G are thermoforming, corrugated board and extrusion blow moulding.

Product Characteristics

Status	Commercial: Active
Test Method used	ISO ASTM
Processing Method	Extrusion, Thermoforming
Typical Customer Applications	Blow Moulding Applications, Rigid Profiles and Sheet, Corrugated Board

Typical Properties	Method	Value Unit
Physical		
Density	ISO 1183	0.9 g/cm ³
Melt flow rate (MFR) (230°C/2.16Kg)	ISO 1133	1.3 g/10 min
Melt volume flow rate (230°C/2.16Kg)	ISO 1133	1.8 cm ³ /10min
Mechanical		
Tensile Modulus	ISO 527-1, -2	1450 MPa
Tensile Stress at Yield	ISO 527-1, -2	27 MPa
Tensile Strain at Break	ISO 527-1, -2	>50 %
Tensile Strain at Yield	ISO 527-1, -2	8 %
Impact		
Charpy unnotched impact strength	ISO 179	
(23 °C, Type 1, Edgewise)		No Break kJ/m ²
(0 °C, Type 1, Edgewise)		No Break kJ/m ²
(-20 °C, Type 1, Edgewise)		190 kJ/m ²
Charpy notched impact strength	ISO 179	
(23 °C, Type 1, Edgewise, Notch A)		40 kJ/m ²
(0 °C, Type 1, Edgewise, Notch A)		9 kJ/m ²
(-20 °C, Type 1, Edgewise, Notch A)		7 kJ/m ²
Ductile/Brittle transition temperature	ISO 6603-2	-55 °C
Hardness		
Ball indentation hardness (H 358/30)	ISO 2039-1	48 MPa
Thermal		
Heat deflection temperature B (0.45 MPa) Unannealed	ISO 75B-1, -2	78 °C
Vicat softening temperature	ISO 306	
(A50 (50°C/h 10N))		150 °C
(B50 (50°C/h 50N))		66 °C

Notes

Typical properties; not to be construed as specifications.

APPENDICE IV



High Density Polyethylene SHA7260

Description:

SHA7260 is a high-density polyethylene, developed for the injection molding, easy to process and with high productivity. This resin has a good melt flow with high rigidity and hardness. Its narrow molar mass distribution results in a low tendency to warpage. The minimum biobased carbon content of this grade is 94%, determined according to ASTM D6866.

Applications:

Caps, Thin wall parts, Houseware, toys

Control Properties:

Feature	Method	Units	Values
Density	ISO 1183-1	g/cm ³	0.955
Melt Flow Rate (190°C/2,16 kg)	ISO 1133	g/10 min	20

Typical Properties - Plaque¹:

Plaque Properties

Feature	Method	Units	Values
Flexural modulus Chord 0.05-0.25 % (b)	ISO 178	MPa	1210
Izod Impact Strength 23 °C (b)	ISO 180	kJ/m ²	8
Vicat Softening Temperature at 10 N (a)	ISO 306	°C	122
Deflection Temperature Under Load at 0.455 MPa (b)	ISO 75	°C	70

¹ Test specimens prepared from compression molded sheet made according to ISO 293. Plaque Thickness: a) 3 mm b) 4 mm c) 6 mm

Final Remarks:

1. The information presented in this Data Sheet reflects typical values obtained in our laboratories, but should not be considered as absolute or as warranted values. Only the properties and values mentioned on the Certificate of Quality are considered as guarantee of the product.
2. For regulatory information of the product, please refer to Regulatory Document or contact our Technical Assistance Area.
3. For information about safety, handling, individual protection, first aids and waste disposal, please refer to MSDS.
4. The mentioned values in this report can be changed at any moment without Braskem previous communication.

BIBLIOGRAFIA

- [1] V. Siracusa e I. Blanco, «Bio-Polyethylene (Bio-PE), Bio-Polypropylene (Bio-PP) and Bio-Poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET): Recent Developments in Bio-Based Polymers Analogous to Petroleum-Derived Ones for Packaging and Engineering Applications,» in *Polymers*, 2020.
- [2] «<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>,» [Online].
- [3] «Standard ASTM D6866-22, Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis». 2022.
- [4] C. Chiara, «Tesi di dottorato studio del metodo dell'assorbimento diretto della co2 per l'analisi del radiocarbonio,» 2014.
- [5] M. Carus, L. Dammer, D. Á. Puente, A. Raschka, D. O. Arendt e n.-I. GmbH, «Bio-based drop-in, smart drop-in and dedicated chemicals,» 2020.
- [6] A. Barrett, «What are Drop-In Bioplastics?,» 28 Agosto 2018.
- [7] Redazione, «Dopo bio e riciclate, le plastiche diventano bio-attributed,» *Plastix*, 2020.
- [8] Ellen Macarthur Foundation, «Enabling circular economy for chemicals with the mass balance approach,» in *A white paper*, 2019.
- [9] S. Fant, «Mass balance, il nuovo approccio del riciclo chimico a rischio greenwashing,» *EconomiaCircolare.com*, 1 Dicembre 2021.
- [10] «Cos'è il Greenwashing? Definizione, esempi e come riconoscerlo,» *ESG News*, 27 Gennaio 27 Gennaio 2022.
- [11] L. Maximilian, *Bioplastics*, 2015.
- [12] «<https://erion.it/it/news/plastica-solo-il-9-viene-riciclata-a-livello-globale/>,» [Online].
- [13] EuropeanBioplastics, «Global production capacities of bioplastics,» 2022. [Online].
- [14] B. Page, «Polyamides as Engineering Thermoplastic Materials,» in *Rapra Technology*, 2000, pp. 3-4.
- [15] «<https://www.mori2a.com/wp-content/uploads/2016/04/poliammide-pa.pdf>,» [Online].

- [16] «Wallace Hume Carothers,» *Science History Institute* , 2017.
- [17] T. Editors, «Nylon,» in *Enciclopedia Britannica*.
- [18] H. Saechtling, «Manuale delle materie plastiche 7° edizione,» 1996, pp. 389-400.
- [19] M. Marin, Tesi magistrale: caratterizzazione delle proprietà fisico-meccaniche in fusione dell'umidità residua di polimeri trattati in sistemi di deumidificazione innovativi ad alto contenuto tecnologico, 2012.
- [20] J. Pagacz, K. N. Raftopoulos, Agnieszczynska e K. Pielichowski, «Bio-polyamides based on renewable raw materials glass transition and crystallinity studies,» *Thermal Analysis and Calorimetry volume 123*, 2016.
- [21] G. Bodini e F. C. Pessani, «Presse e stampi per lo stampaggio delle materie plastiche,» Negri Bossi, 1985, pp. 128-131.
- [22] A. Flachenecker, «Sustainable reinforcement, Research shows that bio-based polyamide polymers offer a sustainable option». *Tire Technology International*.
- [23] J. Pagacz, K. N. Raftopoulos, A. Leszczynska e K. Pielichowski, «Bio-polyamides based on renewable raw materials,» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016.
- [24] DSM, «EcoPaXX PA 4.10,» Presentazione powerpoint fornitore.
- [25] «<https://www.xpolymers.it/pa410.html>,» [Online].
- [26] H. Saechtling, «Manuale delle materie plastiche 7° edizione,» 1996, p. 305.
- [27] M. Chanda, «Plastics Technology Handbook 5° edizione,» 2017, pp. 440-447.
- [28] «Polipropilene (PP): caratteristiche, tipologie, mercato,» *Plast Magazine*, 2022.
- [29] H. Saechtling, «Manuale delle materie plastiche 7° Edizione,» 1996, pp. 325-333.
- [30] «Sviluppi nel polipropilene verde,» *Polimerica*, 2019.
- [31] «Primo impianto PP di Mitsui Chemicals in Europa,» *Polimerica*, 2020.
- [32] «Braskem valuta produzione di PP bio-based negli USA,» *Polimerica*, 2023.
- [33] «<https://www.xpolymers.it/polimeri%20a%20base%20biologica.html>,» [Online].
- [34] «https://www.chimicaindustrialeessenziale.org/polimeri/polietilene/#google_vignette,» 2021. [Online].

- [35] J. Gotro, «Bio Polyethylene: Drop-in Replacement,» *Polymer Innovation Blog*, 11 Marzo 2013.
- [36] H. Saechtling, «Manuale delle materie plastiche 7° edizione,» 1996, pp. 316-323.
- [37] Wavin, «Raccordi in polietilene per condotte acqua e gas. Sistemi in pressione.,» 2015. [Online].
- [38] Moldie, «cosa considerare per lo stampaggio a iniezione del polietilene,» 2021. [Online].
- [39] H. Saechtling, «Manuale delle materie plastiche 7° edizione,» 1996, pp. 192-203.
- [40] P. Sari, «Tesi magistrale: analisi di un prodotto da stampaggio di materie plastiche,» 2020.
- [41] G. Bertacchi, «Il processo di stampaggio a iniezione,» in *Manuale dello stampaggio progettato II edizione*, 2011, p. 25.
- [42] M. Chanda, «Plastics technology handbook,» 2017, pp. 171-180.
- [43] F. Fabbriotti, *informazioni e tabelle per lo stampaggio ad iniezione dei materiali termoplastici*, Gart MP.
- [44] G. Bertacchi, «Le varie fasi e le loro interazioni,» in *Manuale dello stampaggio progettato II edizione*, 2011, pp. 32-34.
- [45] G. Bertacchi, «parametri di stampaggio,» in *Manuale dello stampaggio progettato II edizione*, 2011, pp. 413-414.
- [46] D. Martin, «Introduzione al CAE- Computer Aided Engeneering,» ptc, 2022. [Online].
- [47] L. Braschi, «Le diverse condizioni di stampaggio tra polimeri amorfi e cristallini,» 2006.
- [48] G. Bertacchi, «Manuale di stampaggio progettato II edizione,» 2011, p. 61.
- [49] G. Bertacchi, «L'evoluzione della pressione,» in *Manuale dello stampaggio progettato II edizione*, 2011, pp. 46-49.
- [50] G. Spagnoli, Ottimizzazione del processo di stampaggio ad iniezione per compositi termoplastici caricati con fibre vegetali e minerali: effetto delle fibre sul comportamento meccanico (tesi magistrale), 2014.
- [51] BUCCHI, in *Catalogo generale*, 2000, p. 41.

- [52] DSM, «Recommendations for injection molding- EcoPaXX Q150-D, PA4.10 Low/Medium Viscosity,» 2020.
- [53] F. C. P. Gianni Bodini, «caratteristiche termoplastici-poliammidi,» in *Presse e stampi per lo stampaggio delle materie plastiche*, Negri Bossi, 1985, p. 128.
- [54] *UNI EN 12201-3: sistemi di tubazioni di materia plastica per le tubazioni dell'acqua, e per scarico e fognature in pressione. Polietilene*, 2011.
- [55] *UNI EN ISO 15874-3 Sistemi di tubazioni di materie plastiche per le installazioni di acqua calda e fredda-PP: raccordi*, 2022.
- [56] *UNI EN ISO 2505:2005-tubi di materiali termoplastici-ritiro longitudinale-metodo di prova e parametri*, 2005.
- [57] *UNI EN ISO 1133-2:Determinazione dell'indice di fluidità in massa (MFR) e dell'indice di fluidità in volume (MFV) dei materiali termoplastici*, 2012.
- [58] «DAYAMAC DAYA MACHINERY "Parametro di iniezione del materiale HDPE",» 2018. [Online].
- [59] *UNI EN ISO 1133-1-Materie plastiche - Determinazione dell'indice di fluidità in massa (MFR) e dell'indice di fluidità in volume (MVR) dei materiali termoplastici - Parte 1: Metodo normalizzato*, 2022.
- [60] «Determinazione del PM medio,» in *corso di chimica dei polimeri*, 2021.
- [61] «Istruzione per la prova di resistenza alla pressione interna,» 2014.
- [62] *UNI EN ISO 179- Determinazione delle caratteristiche all'urto Charpy*, 2023.
- [63] «Chimica online.it- Pendolo di Charpy,» [Online].
- [64] «Prova di resilienza,» in *Corso di prodotti polimerici industriali con Laboratorio M*, 2021/2022.
- [65] «Prove meccaniche- prova di resilienza,» in *Corso di metallurgia con esercitazioni*, 2020.
- [66] M. Marin, «Tesi magistrale- caratterizzazione delle proprietà fisico-meccaniche in funzione dell'umidità residua di polimeri trattati in sistemi di deumidificazione innovativi ad alto contenuto tecnologico,» 2012, pp. 32-37.