

---

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

Confronto della prestazione applicativa di  
assorbitori UV in film plastici sottili per uso  
agricolo

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Michela Camerani

**RELATORE**

Prof. Massimiliano Lanzi

**CORRELATORE**

Dott. Manuele Vitali

---

Sessione III

Anno Accademico 2016-2017

---



## **ABSTRACT (ITA)**

Con il presente progetto di tesi si è voluto mettere a confronto due assorbitori UV in film di polietilene per uso agricolo. I film sono stati prodotti con un estrusore multistrato e sono stati caratterizzati, in analisi elementare per la determinazione del contenuto totale di azoto e in cromatografia liquida per la determinazione specifica del contenuto dei due assorbitori UV.

I film sono stati esposti in condizioni sperimentali diverse: esposizione in stufa a 60°C con ventilazione forzata, esposizione alla luce artificiale e conservazione a temperatura ambiente. Ad intervalli di tempo prestabiliti sui campioni sono state fatte le seguenti valutazioni: determinazione delle proprietà meccaniche, analisi spettrofotometriche (FT-IR e UV) e determinazione qualitativa della migrazione dell'additivo. Alla fine del periodo di tesi si è potuto concludere che i due UVA mostrano la stessa compatibilità con la matrice polimerica, ma presentano una diversa fotostabilità. L'UVA normalmente impiegato in questo settore infatti ha una fotostabilità leggermente superiore a quella del nuovo UVA testato.

## **ABSTRACT (ENG)**

The purpose of this project was to compare two different UV Absorbers (UVA) in polyethylene films for agricultural use. Films were produced with a multilayer extruder and they have been analytically characterized. The characterization was done with two techniques: Nitrogen determination and High Performance Liquid Chromatography. The latter technique was used to determine the amount of UVA.

Films have been exposed in different conditions: forced circulating air oven at 60°C, artificial light weathering and storage at room temperature.

The following evaluations have been made at predetermined time intervals on the samples: mechanical properties, spectrophotometric analysis (FT-IR and UV) and visual blooming. This work demonstrates that the two UV Absorbers have the same compatibility in the polymer matrix but the photostability of the UV Absorber already in use for this application is a little bit higher compared to the new one.

# INDICE

## CAPITOLO 1

### 1. INTRODUZIONE

1.1 Introduzione.....	6
1.1.1 Struttura molecolare del polietilene.....	6
1.1.2 Morfologia.....	8
1.1.3 Proprietà intrinseche.....	8
1.1.3.1 Densità.....	9
1.1.3.2 Proprietà termiche.....	9
1.1.3.3 Proprietà barriera.....	10
1.1.3.4 Proprietà dell'LDPE.....	10
1.1.4 Campi di utilizzo del polietilene.....	10
1.1.4.1 Utilizzi dell'LDPE.....	11
1.1.5 Degradazione del polietilene.....	11
1.1.5.1 Degradazione ossidativa.....	12
1.1.5.2 Meccanismo di stabilizzazione.....	13
1.1.6 Assorbitori UV.....	14
1.1.6.1 Benzotriazoli.....	15
1.2 Scopo.....	18

## CAPITOLO 2

### 2. MATERIALI E METODI

2.1 Materiali.....	19
2.1.1 Antiossidanti.....	19
2.1.2 NOR-HALS.....	20

2.1.3 Assorbitori UV.....	21
2.2 Metodi.....	21
2.2.1 Preparazione dei film.....	21
2.2.1.1 Compounding.....	21
2.2.1.2 Estrusione di film in bolla.....	24
2.2.2 Caratterizzazione dei film prodotti.....	27
2.2.3 Esposizione dei campioni.....	27
2.2.3.1 Conservazione a temperatura ambiente (storage).....	28
2.2.3.2 Esposizione in stufa.....	28
2.2.3.3 Esposizione alla luce artificiale (WOM).....	28
2.2.4 Testing.....	30
2.2.4.1 Visual Blooming.....	30
2.2.4.2 Spettroscopia UV.....	31
2.2.4.3 Spettroscopia IR.....	31
2.2.4.4 Proprietà meccaniche.....	31

## CAPITOLO 3

### DISCUSSIONE DEI DATI

3.1 Caratterizzazione dei film prodotti.....	33
3.2 Testing.....	34
3.2.1 Visual Blooming.....	34
3.2.1.1 Esposizione in stufa.....	34
3.2.1.2 Storage.....	35
3.2.2 Spettroscopia UV.....	36
3.2.2.1 Esposizione in stufa.....	39
3.2.2.2 Esposizione artificiale in WOM.....	50
3.2.3 Spettroscopia IR.....	59

3.2.3.1 Esposizione in stufa.....	62
3.2.3.2 Esposizione artificiale in WOM.....	63
3.2.4 Proprietà meccaniche.....	64
3.2.4.1 Esposizione artificiale in WOM.....	64
CAPITOLO 4	
CONCLUSIONI.....	65
BIBLIOGRAFIA.....	67

# CAPITOLO 1

## INTRODUZIONE

### 1.1 Introduzione

Nel 2015 la produzione mondiale di plastiche si è attestata sui 311 milioni di tonnellate, dato in crescita rispetto al 2013 dove si erano prodotti 299 milioni di tonnellate (1). Il settore che presenta il maggiore consumo di plastiche è quello dell'imballaggio. Si stima infatti che esso consumi il 39,5% del totale prodotto, a seguire c'è il settore delle costruzioni con un consumo del 20,1% e poi quello automobilistico (8,6%), elettronico (5,7%) ed agricolo (3,4%).

Le poliolefine sono le plastiche più trasformate e totalizzano quasi la metà dei consumi europei (47,8 milioni di tonnellate): polietilene a bassa densità (17,2%), polietilene ad alta densità (12,1%) e polipropilene (19,2%).

In ambito agricolo, il consumo annuale di plastiche è di circa 4 milioni di tonnellate ed è dato quasi esclusivamente dal polietilene. Questo settore risulta fortemente in sviluppo in quanto mostra una crescita che è maggiore del 5% annuo su scala globale (2).

#### 1.1.1 Struttura molecolare del polietilene

Il polietilene è il polimero di struttura più semplice, infatti è formato da una lunga catena costituita da atomi di carbonio, la cui tetravalenza è saturata da 2 atomi di idrogeno e la catena macromolecolare termina con gruppi metilici.

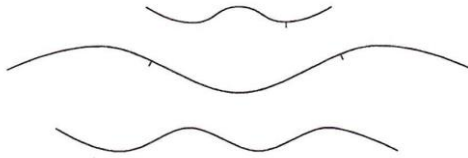
La sua formula di struttura è  $C_{2n}H_{4n+2}$  dove  $n$  rappresenta il grado di polimerizzazione.

Esistono diversi tipi di polietilene, che si differenziano per struttura, grado di cristallinità e densità.

Le principali classi di polietilene sono le seguenti:

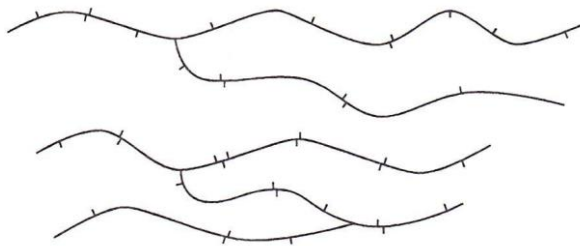
- *High Density Polyethylene* (HDPE): il polietilene ad alta densità è quello più simile al polietilene ideale, infatti esso non presenta quasi ramificazioni laterali e la sua struttura è lineare. Esso viene sintetizzato mediante il processo di catalisi di Ziegler-Natta, il quale prevede l'uso di catalizzatori a base di metalli di transizione e basse pressioni di lavoro. Tale struttura fa sì che si possa ottenere un

alto grado di cristallinità e la sua densità ha un valore compreso tra 0,94 e 0,97 g/cm<sup>3</sup> (3);



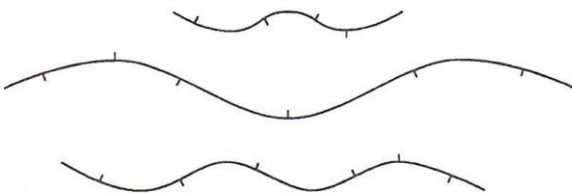
**Figura 1 Schematizzazione della struttura molecolare dell'HDPE**

- *Low Density Polyethylene (LDPE)*: il polietilene a bassa densità è chiamato così perché presenta un certo numero di ramificazioni laterali lunghe che ostacolano il processo di cristallizzazione abbassando di conseguenza il livello di densità del polimero. L'LDPE si ottiene mediante reazione di polimerizzazione radicalica che prevede la presenza di iniziatori radicalici e l'uso di alte temperature ed alte pressioni. Tipicamente il valore di densità dell'LDPE si trova in un range tra 0,90-0,94 g/cm<sup>3</sup>;



**Figura 2 Schematizzazione della struttura molecolare dell'LDPE**

- *Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)*: questa tipologia di polietilene è costituita dalla catena principale sulla quale è presente una distribuzione statistica di gruppi alchilici tutti uguali;

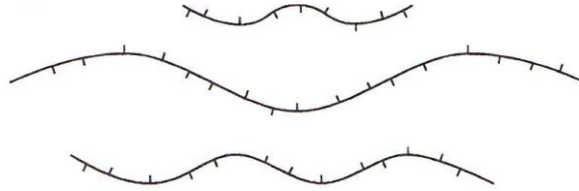


**Figura 3 Schematizzazione della struttura molecolare dell'LLDPE**

- *Ultralow Density Polyethylene (ULDPE)*: l'ULDPE è una forma speciale di polietilene a bassa densità. È caratterizzato da un'elevata concentrazione di



piccole catene laterali, le quali inibiscono il processo di cristallizzazione e perciò il polimero si presenta completamente amorfo. La sintesi di questo tipo di polietilene viene fatta mediante polimerizzazione con catalizzatori metallocenici.



**Figura 4 Schematizzazione della struttura molecolare dell'ULDPE**

### **1.1.2 Morfologia**

Il polietilene appartiene alla classe di polimeri semicristallini come la maggior parte delle poliolefine. Questa tipologia di materiale presenta due fasi diverse: una amorfa ed una cristallina. La fase cristallina è costituita da segmenti di catena molecolare che sono organizzati in una struttura tridimensionale regolare, mentre nella zona amorfa le catene sono disposte in maniera disordinata.

La fase ordinata è costituita da cristalli chiamati cristalliti; in questa fase le catene molecolari sono impaccate in uno schema regolare. Tra le regioni cristalline e non-cristalline non c'è discontinuità perché normalmente i segmenti molecolari delle fasi non-cristalline, dette anche fasi amorfe, sono continui con quelli delle zone cristalline.

Le proprietà fisiche che presentano i prodotti a base di polietilene dipendono dalle frazioni volumetriche della fase cristallina e quella non cristallina e dalla loro orientazione.

### **1.1.3 Proprietà intrinseche**

Le diverse tipologie di polietilene presentano una vasta gamma di proprietà. Le proprietà specifiche dipendono dalla morfologia e dalla struttura molecolare del materiale. Ogni variante del polietilene ha le sue proprietà, ma esistono anche proprietà che sono comuni a tutti i tipi di polietilene.

Una delle caratteristiche principali dei prodotti a base di polietilene è l'inerzia chimica. La sua inerzia chimica e la sua eccellente resistenza elettrica derivano dalla natura covalente dei suoi legami carbonio-carbonio e carbonio-idrogeno.

Il polietilene viene scelto come materiale di produzione per una grande varietà di oggetti, in quanto oltre ad essere inerte, è un prodotto economico e di facile produzione. Questo materiale è ampiamente usato in campo alimentare come involucri per alimenti, in campo agricolo e anche nel settore delle tubazioni.

Le proprietà fisiche del polietilene solido dipendono dalla sua natura semicristallina.

### **1.1.3.1 Densità**

La densità è una delle caratteristiche più importanti di questo materiale polimerico, in quanto, dopo una sua valutazione, molte delle proprietà fisiche del materiale possono essere approssimativamente predette. La relazione esistente tra certe proprietà meccaniche e la densità del polimero deriva dalla natura semicristallina di quest'ultimo. Infatti, maggiore sarà la concentrazione di fase cristallina, maggiore sarà la densità del materiale.

I fattori che governano la densità del polietilene sono gli stessi che influenzano il grado di cristallinità, perciò la densità è legata al peso molecolare caratteristico, al contenuto di ramificazioni laterali e alle condizioni operative impiegate durante la fase di produzione. Quando tutti gli altri fattori rimangono costanti, la densità aumenta se diminuisce il contenuto di ramificazioni, il peso molecolare o la velocità di cristallizzazione, o se aumenta il grado di orientazione. Di questi fattori, la concentrazione di ramificazioni è quello più impattante, seguito dal peso molecolare e dal grado di orientazione; quello meno influente è la velocità di cristallizzazione.

### **1.1.3.2 Proprietà termiche**

A differenza dei polimeri completamente amorfi, i materiali semicristallini presentano due temperature caratteristiche: la temperatura di transizione vetrosa (presente anche per i polimeri completamente amorfi) e la temperatura di fusione. Tuttavia i materiali semicristallini differiscono dai solidi cristallini in quanto non presentano una fusione ad una temperatura precisa, bensì fondono in un intervallo di temperatura.

La temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) è quella alla quale avviene il passaggio da uno stato vetroso ad uno stato gommoso. Per il polietilene questo passaggio di fase avviene ad una temperatura di circa  $-85^{\circ}\text{C}$  (4), mentre il suo range di temperatura di fusione varia a seconda della tipologia di materiale: per l'LDPE il range è  $98-115^{\circ}\text{C}$ , mentre per l'HDPE è  $125-132^{\circ}\text{C}$ .

### **1.1.3.3 Proprietà barriera**

Il polietilene presenta buone proprietà di barriera a gas e liquidi: esso manifesta una permeabilità all'acqua che è così bassa che si può anche dire che tale polimero sia impermeabile ad essa, mentre è permeabile ai gas. Queste proprietà barriera giocano un ruolo fondamentale per le sue applicazioni. La sua permeabilità può essere vista come un fattore positivo o negativo a seconda delle circostanze di utilizzo del materiale. Se, per esempio, è richiesto che il contenuto di un imballaggio rimanga incontaminato, allora la permeabilità del polietilene è uno svantaggio; se si desidera che dei prodotti gassosi fuoriescano, allora l'alta permeabilità del polimero si presenta come un vantaggio.

### **1.1.3.4 Proprietà dell'LDPE**

Generalmente i materiali a base di polietilene a bassa densità sono traslucidi. L'LDPE è abbastanza flessibile; i campioni mostrano elevata resilienza e raramente subiscono una deformazione permanente, a meno che non siano sottoposti ad un elevato stress meccanico. Come per le altre tipologie di polietilene, l'LDPE non presenta odore a meno che non sia alterato chimicamente per degradazione o altri processi di alterazione chimica.

### **1.1.4 Campi di utilizzo del polietilene**

Il polietilene, grazie alle sue varie proprietà e per le diverse forme in cui si può presentare, ricopre un vasto campo di utilizzo. La chiave della sua adattabilità è legata alla sua morfologia semicristallina, la quale può essere controllata manipolando le variabili di processo.

Proprietà come la durezza, la lucidità, e altre caratteristiche possono essere controllate alterando: il peso molecolare del polietilene, il tipo di co-monomero con il

quale viene fatto reagire, le condizioni operative durante il processo di produzione, ecc.

#### **1.1.4.1 Utilizzi dell'LDPE**

Come è già stato detto, la presenza di catene laterali di lunghezze diverse, riduce la cristallinità e di conseguenza abbassa la densità del polietilene, portando ad avere un materiale più flessibile, ma con un basso range di temperatura di fusione. Lunghe catene laterali invece conferiscono buone proprietà di processo tra le quali vi è una bassa viscosità.

La principale forma di utilizzo dell'LDPE è il film prodotto per soffiaggio. Essendo un polimero con basso grado di cristallizzazione, il film si presenta piuttosto trasparente e relativamente resistente. Tuttavia la sua deformabilità lo rende un materiale non adatto per applicazioni nelle quali il materiale è sottoposto per tempi prolungati a stress.

Uno dei campi di utilizzo di film a base di LDPE è quello del packaging per prodotti alimentari, anche grazie alla sua impermeabilità all'acqua. Altre applicazioni includono sacchetti per la spazzatura, coperture per il terreno, teli di copertura per le serre e tubi per il trasporto dell'acqua.

#### **1.1.5 Degradazione del polietilene**

La degradazione del polietilene ha luogo quando, a causa di reazioni chimiche sulla catena macromolecolare, si hanno dei cambiamenti significativi delle proprietà del materiale. La degradazione porta ad avere diversi effetti tra cui vi sono cambiamento della viscosità del fuso, sviluppo di colore in tutti gli stati di aggregazione, infragilimento e perdita di trasparenza nel solido. Questi fenomeni possono essere causati da molteplici fattori: termici, chimici, biologici, meccanici e fotochimici. Molto spesso la degradazione ha inizio a causa della presenza di ossigeno, il quale fa scaturire una serie di reazioni autocatalitiche lungo la catena macromolecolare.

I manufatti plastici che prevedono un utilizzo in ambiente esterno devono includere un sistema di protezione, non solo dall'ossigeno presente nell'aria, ma anche dalla radiazione ultravioletta.

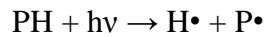
### 1.1.5.1 Degradazione ossidativa

La degradazione ossidativa del polietilene consiste di quattro stadi: iniziazione, propagazione, ramificazione e terminazione:

- Iniziazione: il primo fenomeno che dà inizio a questo processo è la formazione di specie radicaliche. I radicali possono essere generati dall'estrazione di un atomo di idrogeno attaccato alla catena macromolecolare oppure a causa della rottura della catena principale, la quale genera dei radicali terminali.

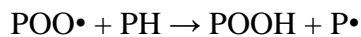
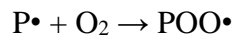
I radicali che si generano in questo primo passaggio, sono poi in grado di dare un'elevata gamma di reazioni secondarie.

L'estrazione di un atomo di idrogeno può essere operata da un agente chimico oppure da radiazioni luminose.



Perché questo avvenga, la radiazione deve essere assorbita da opportuni cromofori. Sebbene il polietilene non dovrebbe contenere cromofori che assorbano la radiazione attinica, esso presenta comunque una certa quantità di gruppi idroperossido, generati durante la polimerizzazione e successiva lavorazione del polimero i quali, assorbendo la luce ad una specifica lunghezza d'onda, danno luogo all'inizio del processo foto-ossidativo. Tipici cromofori possono essere anche: gruppi carbonilici già generati durante il processo foto-ossidativo, legami carbonio-carbonio insaturi presenti come difetti sulla catena macromolecolare, coloranti, pigmenti, residui catalitici e molecole antiossidanti. Il cromoforo, assorbendo la radiazione UV, passa ad uno stato eccitato e in seguito decade al suo stato fondamentale rilasciando l'energia assorbita.

- Propagazione: è il processo nel quale radicali alchilici sono convertiti a idroperossidi. Questo stadio prevede due reazioni consecutive:

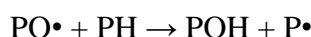
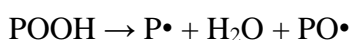
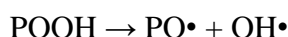


Il radicale alchilico reagisce rapidamente con l'ossigeno molecolare formando perossidi radicali, che successivamente estraggono atomi di idrogeno dalle catene polimeriche adiacenti, formando un idroperossido e un altro radicale alchilico. Questa seconda reazione è più lenta della precedente e di conseguenza è lo stadio limitante del processo di autossidazione.

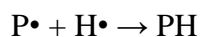
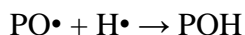
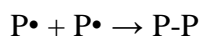
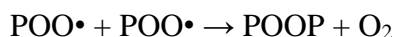
La propagazione è un passaggio autocatalitico in quanto, nella seconda reazione, si rigenera un radicale alchilico.

- Ramificazione: questo stadio consiste di numerose reazioni che portano alla formazione di due nuove specie radicaliche per ogni idroperossido.

Gli idroperossidi possono rompersi omoliticamente generando alcossi e idrossi radicali, i quali a loro volta possono estrarre atomi di idrogeno dalla catena polimerica e formare alcoli, acqua e ulteriori radicali che contribuiscono alla propagazione.



- Terminazione: questo passaggio avviene nel momento in cui una specie radicalica reagisce con un atomo di idrogeno o con un altro radicale. Queste reazioni avvengono in maggiore quantità quando la concentrazione di ossigeno molecolare scarseggia, come ad esempio durante la lavorazione del polimero.



### 1.1.5.2 Meccanismo di stabilizzazione

La stabilizzazione del polietilene consiste generalmente nel rallentamento del processo di autossidazione, che può essere attuato secondo diverse strategie come l'accoppiamento di specie radicaliche e la decomposizione di idroperossidi (5). Il primo tipo di stabilizzazione può essere fatto introducendo molecole che fungono da donatori di idrogeno, quali ammine aromatiche o fenoli stericamente impediti che quenchano i radicali, oppure inserendo molecole che agiscono da catturatori di radicali, come gli stabilizzanti luce basati sulle ammine stericamente impediti (HALS). La decomposizione di idroperossidi invece può essere attuata inserendo composti del fosforo trivalente o composti organici dello zolfo (solfuri, dialchiliditiocarbammati, ecc), i quali sono in grado di decomporre gli idroperossidi formati durante il processo degradativo.

In linea di principio tutte queste classi di stabilizzanti prevengono la degradazione puramente termica, ad es. nelle condizioni di lavorazione del polimero, o combinata termica e foto-chimica nelle condizioni di uso del manufatto polimerico. In realtà ogni classe di additivi si comporta diversamente nelle varie condizioni applicative, per cui l'adeguata scelta del pacchetto stabilizzante deve essere effettuata conoscendo bene le condizioni a cui il manufatto plastico che lo contiene è sottoposto nelle varie fasi del suo utilizzo.

Per ridurre gli effetti degradativi causati dalla luce ultravioletta, oltre alle strategie sopra menzionate, esistono altre due possibilità, entrambe di tipo preventivo (prima cioè della generazione di radicali). Si possono usare molecole (di solito complessi metallo-organici a base Nickel), in grado di quenchare gli stati eccitati dei cromofori per effetto dell'assorbimento della radiazione attinica, oppure si utilizzano degli agenti schermanti. La funzione di queste molecole è quella di evitare che la radiazione colpisca la catena polimerica e per far ciò sono loro stesse che interagiscono con tale radiazione.

Gli schermanti di radiazioni UV possono essere di due tipi: riflettori ed assorbitori. Un esempio di molecola che funge da riflettore è il biossido di titanio, mentre un esempio di assorbitore è il carbon black, ma esistono anche diverse molecole organiche (assorbitori UV), che sono caratterizzate dalla presenza di anelli aromatici condensati.

Quando la radiazione incidente viene assorbita, generalmente viene dissipata come calore, fluorescenza o mediante riarrangiamenti molecolari.

### **1.1.6 Assorbitori UV**

Gli UVA sono composti incolore o quasi incolore, caratterizzati da un alto coefficiente di estinzione nell'intervallo tra 290 e 400 nm, che è l'intervallo di lunghezza d'onda della radiazione ultravioletta solare che raggiunge la superficie terrestre. Disciolti nella matrice polimerica, essi assorbono la frazione UV della luce solare e competono con l'assorbimento del substrato specifico. Attraverso l'assorbimento della luce, queste molecole vengono attivate ad uno stato eccitato che, tramite rapidi processi intramolecolari, viene disattivato e ritorna al suo stato fondamentale (6). Di conseguenza l'energia che raggiunge la matrice polimerica

non può avviare le reazioni foto-ossidative che darebbero inizio al processo di degradazione.

Gli UVA correntemente usati hanno un legame idrogeno intramolecolare come, per esempio, o-idrossibenzofenone, 2-(2-idrossifenil)benzotriazolo, 2-(2-idrossifenil)-1,3,5-triazina.

L'efficienza di un UVA in un substrato che non assorbe luce nell'ultravioletto, per esempio LDPE, polipropilene (PP) o polimetilmetacrilato (PMMA), dipende dalla concentrazione dell'assorbitore UV usato e dallo spessore del polimero considerato, in accordo con la legge di Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

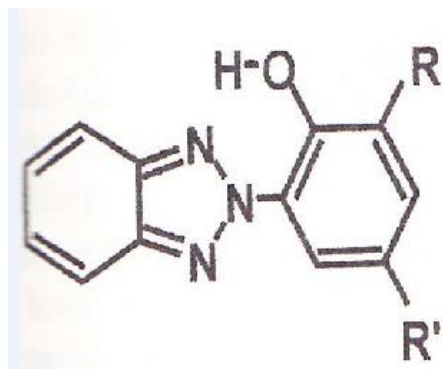
dove  $\varepsilon$  è il coefficiente di assorbimento molare,  $l$  è il cammino ottico e  $C$  è la concentrazione.  $A$  è direttamente proporzionale al cammino ottico  $l$ .

Per proteggere efficacemente gli strati superficiali e gli articoli di basso spessore (fibre e film), occorre quindi sempre abbinare agli assorbitori UV un sistema stabilizzante di altro tipo.

#### 1.1.6.1 Benzotriazoli

La famiglia dei benzotriazoli è una di quelle più impiegate per la stabilizzazione alla luce ultravioletta. Tuttavia questa classe di molecole presenta qualche svantaggio: i benzotriazoli sono poco compatibili con le poliolefine ed inoltre sono abbastanza volatili.

La loro formula generica è mostrata in figura 5.



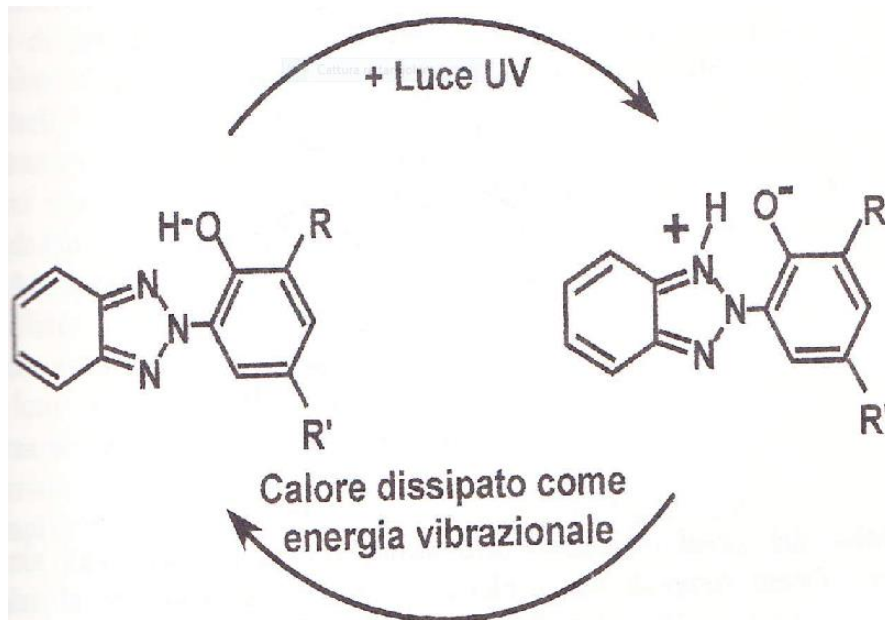
**Figura 5** Struttura generale dei benzotriazoli

Per questa classe di stabilizzanti, il meccanismo di assorbimento comporta il trasferimento del protone nello stato di singoletto eccitato, seguito da velocissimi processi disattivanti senza irraggiamento, provocati dalle vibrazioni e dalle rotazioni interne della molecola. In accordo a tutti questi meccanismi, l'energia



assorbita viene rilasciata nell'ambiente come calore. L'UVA rimane intatto fino a che è possibile il trasferimento del protone intramolecolare.

Tale meccanismo viene mostrato nella figura 6. (7)



**Figura 6 Meccanismo di funzionamento dei benzotriazoli**

Un tipico spettro di assorbimento di un generico benzotriazolo è mostrato in figura 7, insieme a quello di alcune altre classi di stabilizzanti. I benzotriazoli si caratterizzano per un'elevata schermatura nell'intero intervallo della luce ultravioletta e pertanto sono preferiti, fatto salvo per i limiti precedentemente citati, quando si vuole limitare il più possibile la trasmissione dell'UV. D'altro canto l'elevato assorbimento in prossimità del visibile può rendere il manufatto colorato di giallo (coda di assorbimento nella regione del blu), tuttavia questo fenomeno è trascurabile se la sezione è sottile e alle concentrazioni praticamente utilizzabili di benzotriazolo, per cui questa classe di assorbitori UV è largamente impiegata nei film sottili di polietilene.

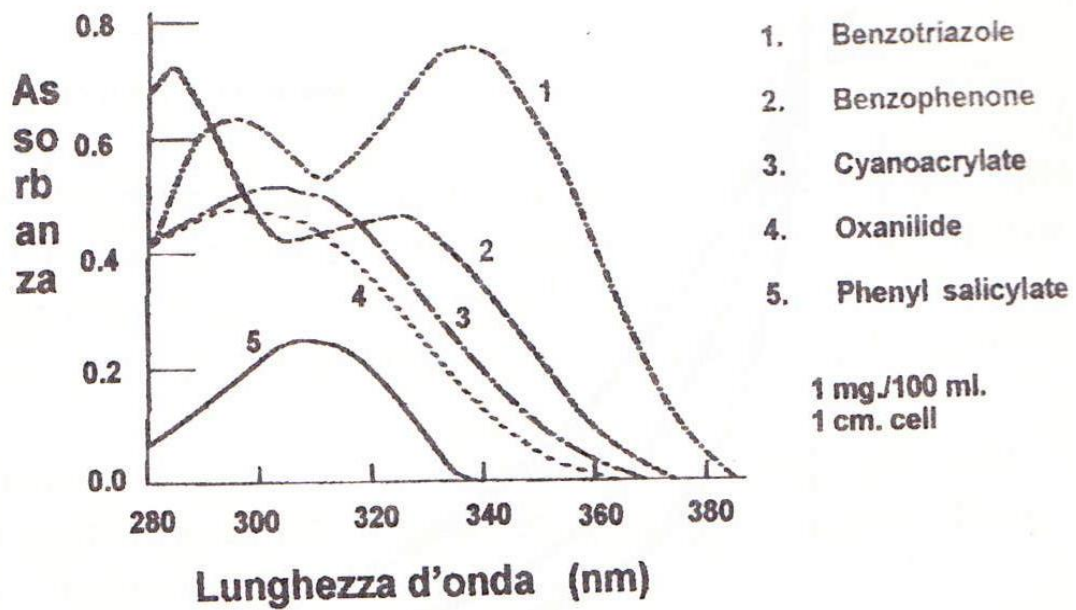


Figura 7 Spettri di assorbimento di diversi tipi di assorbitori UV

## 1.2 Scopo

Il progetto è stato svolto presso lo stabilimento di BASF Italia a Pontecchio Marconi. Con il presente lavoro si è voluto mettere a confronto le prestazioni di due differenti assorbitori UV, appartenenti alla stessa famiglia dei benzotriazoli, all'interno di film sottili costituiti da polietilene a bassa densità.

Questi film plastici trovano utilizzo nel settore agricolo come coperture delle serre. Generalmente, all'interno delle serre gli agricoltori introducono i cosiddetti insetti impollinatori, api e bombi, i quali vengono utilizzati per l'impollinazione di diverse piante come pomodori, fragole, ecc. Tuttavia, per essere attivi, questi insetti hanno bisogno che il telo ricoprente la serra lasci passare la radiazione di lunghezza d'onda della luce ultravioletta tra 360 e 400 nm, che permette loro di orientarsi. Se ciò non accade, essi non sono attivi come impollinatori, con grave danno per la produttività della coltura (8). I sistemi stabilizzanti per le coperture plastiche in polietilene delle serre richiedono generalmente la combinazione di una HALS che funge da catturatore di radicali e di un assorbitore UV che protegge sia la matrice polimerica che l'HALS stessa. Si parla infatti di miscele sinergiche tra HALS e UVA.

Uno dei due assorbitori è già in uso in questo campo di applicazione, ma presenta proprio il sopra citato problema per gli insetti, mentre l'altro presenta un range di assorbimento spostato verso lunghezze d'onda inferiori e di conseguenza è in grado di lasciar passare maggiormente la radiazione necessaria agli insetti. Per questo motivo, si sono volute verificare le proprietà applicative di quest'ultimo per stabilire se anch'esso può essere proficuamente impiegato nell'applicazione agricola come sinergista di stabilizzazione, mitigando tuttavia il problema che si verifica quando si utilizzano gli insetti impollinatori.



**Figura 8** Scatola contenente insetti impollinatori

## CAPITOLO 2

### MATERIALI E METODI

#### 2.1 Materiali

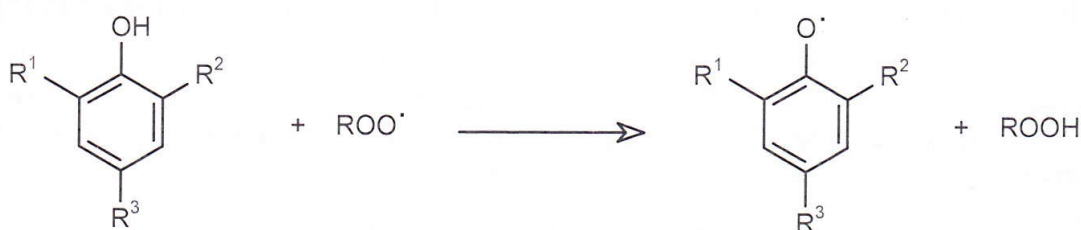
I film utilizzati come campioni per questo progetto sono stati prodotti a partire da formulazioni contenenti:

- Polietilene a bassa densità (LDPE);
- Antiossidante;
- NOR-HALS;
- Assorbitore UV.

##### 2.1.1 Antiossidanti

In tutte le formulazioni preparate è stato messa all'interno una certa quantità di antiossidante costituito da un fenolo stericamente impedito e un fosfito per proteggere il polimero dalla degradazione durante la trasformazione in film.

Gli antiossidanti a base di fenoli stericamente impediti agiscono come donatori di idrogeno prevenendo quindi la sua estrazione dalla catena polimerica. La reazione chiave è la formazione di idroperossidi tramite estrazione di idrogeno da parte del gruppo fenolico, con la formazione di un fenossil-radiale (5).



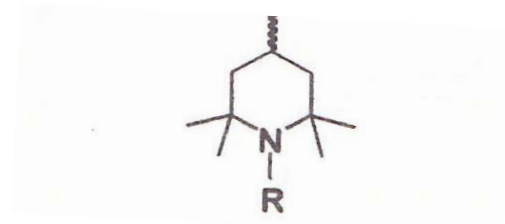
**Figura 9 Meccanismo d'azione dei fenoli stericamente impediti**

La stabilità del radicale formatosi è data dall'ingombro sterico dei sostituenti presenti in posizione 2 e 6, in quanto essi impediscono la reazione del fenossil-radiale con il polimero e prevengono la sua dimerizzazione.

I fosfiti invece agiscono come decompositori di idroperossidi. Questi devono competere in maniera efficace con la termolisi dell'idroperossido. Quest'ultimo è ridotto a gruppo alcolico, mentre il de-compositore di idroperossido viene ossidato stechiometricamente.

### 2.1.2 NOR-HALS

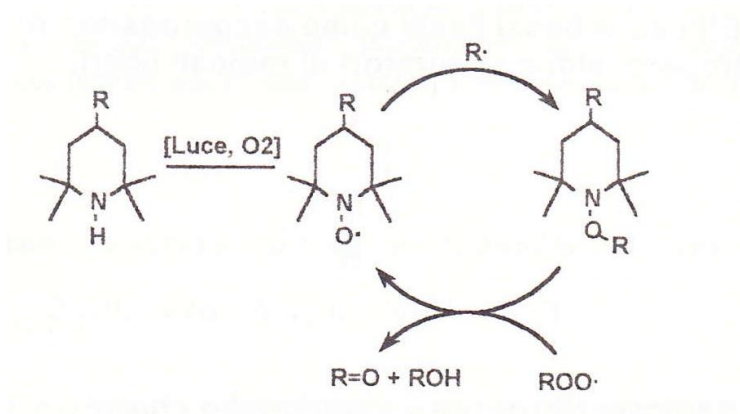
Le ammine stericamente impedite (HALS) rappresentano uno degli sviluppi più importanti nel campo della stabilizzazione alla luce dei polimeri.



**Figura 10** Struttura generale di una HALS

R può essere uno di questi gruppi funzionali: H, alchil, acil, alcossi, OH, O·.

Esse sono particolarmente efficaci come stabilizzanti alla luce perché sono in grado di catturare (da cui il nome di “scavengers”) speci radicaliche attive centrate sia al carbonio che all'ossigeno, con un meccanismo di rigenerazione (ciclo di Denisov (9) ).



**Figura 11** Meccanismo di stabilizzazione delle HALS

Tuttavia le HALS presentano uno svantaggio, infatti esse possono essere disattivate da derivati acidi di alcuni prodotti, per esempio da composti contenenti zolfo o alogeni. Si può ipotizzare che il composto acido neutralizzi l'azoto basico della piridina, che costituisce il corpo centrale della HALS, inibendo la sua azione di protezione. Per ridurre

questo problema si è pensato di rendere l'ammina ancora più ingombrata con un gruppo alchilico sull'azoto, infatti le HALS terziarie sono generalmente meno interagenti di quelle secondarie e le prestazioni sono migliori. Negli anni '90 sono stati introdotti nuovi stabilizzanti che presentano una resistenza chimica ulteriormente migliorata. Questa nuova generazione di additivi è costituita da stabilizzanti a base di alcossi-ammine ed è denominata NOR-HALS.

Questo tipo di additivi presenta diversi vantaggi perché offre un'ottima resistenza chimica, un'efficienza di stabilizzazione superiore ed inoltre hanno una reattività molto bassa.

Nel presente studio è stato utilizzato uno stabilizzante NOR-HALS che ha fornito al film plastico la durabilità necessaria per seguire il comportamento degli assorbitori UV che sono stati l'oggetto principale della ricerca.

### **2.1.3 Assorbitori UV**

Per tale progetto sono stati impiegati due differenti assorbitori UV che verranno denominati: UVA-1 e UVA-2. Entrambi appartengono alla classe dei benzotriazoli e l'UVA-1 non è solitamente utilizzato nei manufatti di applicazione agricola, mentre UVA-2 è un prodotto già impiegato in questo settore.

## **2.2 Metodi**

### **2.2.1 Preparazione dei film**

#### **2.2.1.1 Compounding**

La prima fase della lavorazione, detta di compounding, prevede la preparazione di mescole ad alta concentrazione di additivo, chiamate masterbatch. Per preparare tali mescole sono stati miscelati gli additivi in polvere col polimero. Queste mescole sono state poi estruse in modo tale da ottenere dei granuli chiamati appunto masterbatch.

**Tabella 1** Composizione dei masterbatch

<b>Numero masterbatch</b>	<b>LDPE (% in peso)</b>	<b>AOX (% in peso)</b>	<b>UVA-1 (% in peso)</b>	<b>UVA-2 (% in peso)</b>	<b>NOR-HALS (% in peso)</b>
1	89.5	0.5	-	-	10.0
2	94.5	0.5	5.0	-	-
3	94.5	0.5	-	5.0	-
4	95.0	5.0	-	-	-

Per l'estrusione è stato usato un estrusore bivate corotante. Esso consiste di una tramoggia per il carico della mescola, che viene convogliata in un cilindro riscaldato contenente due viti senza fine che ruotano nel medesimo verso. L'azione combinata della temperatura e della frizione meccanica porta alla fusione della mescola i cui componenti in questo modo, si mescolano intimamente. La parte terminale del cilindro è costituita da una testa che convoglia il fuso polimerico formulato in un ugello circolare che quindi dà al masterbatch la caratteristica forma di "spaghetto".



**Figura 12 Estrusore bivate corotante**

Il fuso in uscita si presenta come uno spaghetti e per raffreddarlo esso viene fatto passare in un bagno d'acqua e poi asciugato attraverso un soffio d'aria compressa. Infine gli spaghetti raffreddati vengono tagliati in granuli tramite l'uso di una taglierina.



**Figura 13 Estrusore usato per la produzione dei masterbatch**



### 2.2.1.2 Estrusione di film in bolla

Nella fase successiva i masterbatch sono stati miscelati con polimero vergine sotto forma di granuli in modo tale da ottenere una composizione del film con la concentrazione desiderata. La piccola differenza in concentrazione % in peso per le formulazioni a bassa concentrazione di UVA è impostata per avere la stessa concentrazione molare dei due additivi, in modo da avere la stessa quantità di cromofori nel film.

**Tabella 2 Composizione delle formulazioni**

<b>Numero Formulazione (LT)</b>	<b>LDPE (% in peso)</b>	<b>AOX (% in peso)</b>	<b>UVA-1 (% in peso)</b>	<b>UVA-2 (% in peso)</b>	<b>NOR-HALS (% in peso)</b>
173893	93.580	5.924	0.0960	-	0.400
173894	89.500	9.800	0.300	-	0.400
173897	93.700	5.810	-	0.0900	0.400
173898	89.500	9.800	-	0.300	0.400

Ognuna delle quattro formulazioni è stata messa all'interno di un miscelatore lento, in modo tale da essere il più omogenea possibile. Dopo aver effettuato questa operazione, è stato possibile passare alla fase di filmatura.

Le formulazioni riportate in tabella 2 sono state poi estruse attraverso un estrusore a bolla, con il quale sono stati prodotti i film plastici.

I film sono stati prodotti utilizzando un estrusore multistrato costituito da cinque estrusori monovite: quelli più esterni vanno a formare lo strato interno ed esterno del film, mentre i tre estrusori centrali vanno a costituire lo strato centrale. I film prodotti sono costituiti quindi da 5 strati tutti aventi la stessa composizione. Ogni estrusore è costituito da una tramoggia in cui viene caricata la miscela che viene convogliata all'interno di un cilindro riscaldato contenente una sola vite rotante. Anche in questo caso l'azione combinata

della temperatura e della frizione meccanica fa sì che le mescole fondano. Ognuno di questi estrusori convoglia il fuso polimerico ad un'unica testa di uscita.



**Figura 14 Estrusore in bolla multistrato**

Il polimero fuso, che fuoriesce dalla testa, subisce un'immediata espansione per insufflaggio di aria che avviene per mezzo di un condotto realizzato nella testa di estrusione. Il tubolare viene contemporaneamente trainato dall'alto per mezzo di una coppia di rulli che garantiscono la tenuta dell'aria all'interno della bolla; il tubolare viene quindi schiacciato e avvolto sui rulli di avvolgimento.

La zona di transizione dallo stato fluido allo stato solido è definita linea di gelo (*freeze line*) ed è ben visibile anche ad occhio nudo in quanto si ha una brusca diminuzione della trasparenza del film (10).



**Figura 15 Estrusione in bolla**

Le condizioni operative descritte in tabella 3 hanno permesso la produzione di film di spessore 180  $\mu\text{m}$  e larghezza del piatto 31,4 cm.

**Tabella 3 Condizioni operative della macchina**

	Tramoggia	Estrusori				Adattatore	Tubo flessibile	Testa	
	Temperatura zona 1	Temperatura zona 2	Temperatura zona 3	Temperatura zona 4	Temperatura zona 5	Temperatura zona 6	Temperatura zona 7	Temperatura zona 8	Temperatura zona 9
Estrusore A ESTERNO	30 °C	190 °C	200 °C	200 °C	200 °C	210 °C	210 °C	210 °C	210 °C
Estrusore B INTERMEDIO	30 °C	190 °C	200 °C	200 °C		210 °C	210 °C	210 °C	
Estrusore C CENTRALE	30 °C	190 °C	200 °C	200 °C	200 °C	210 °C	210 °C	210 °C	210 °C
Estrusore D INTERMEDIO	30 °C	190 °C	200 °C	200 °C		210 °C	210 °C	210 °C	
Estrusore E INTERNO	30 °C	190 °C	200 °C	200 °C	200 °C	210 °C	210 °C	210 °C	

Lo spessore totale è dato dalla somma degli spessori dei diversi strati:

**Tabella 4 Spessori teorici degli strati costituenti i film**

<b>Strato del film</b>	<b>Spessore teorico (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Strato esterno del film	45
Strato intermedio del film tubolare	20
Strato centrale del film	50
Strato intermedio del film tubolare	20
Strato interno del film	45

### **2.2.2 Caratterizzazione dei film prodotti**

Il corretto dosaggio degli additivi nelle diverse formulazioni è stato verificato con una combinazione di due tecniche analitiche:

- tramite analisi elementare, eseguita con analizzatore di azoto *Thermo Flash 4000*. Questa tipologia di analisi permette di determinare l'azoto totale presente nel campione, dato dalla somma dell'elemento presente nell'assorbitore UV e di quello presente nella NOR-HALS.
- In cromatografia liquida è stato invece valutato il dosaggio dei singoli assorbitori UV.

### **2.2.3 Esposizione dei campioni**

Si è deciso di effettuare tre tipi di esposizioni diverse per questi film:

- Conservazione a temperatura ambiente (storage);
- Esposizione in stufa;
- Esposizione alla luce artificiale (WOM).

### 2.2.3.1 Conservazione a temperatura ambiente (storage)

Questo tipo di esposizione è fatta per valutare l'eventuale essudazione dell'additivo nel film a temperatura ambiente ( $23\text{ °C} \pm 2$ ) in assenza di luce.

Anche per questa esposizione i campioni sono stati tagliati con uno stampo di dimensioni  $110 \times 50\text{ mm}$  e sono stati esposti solo i due campioni aventi una concentrazione maggiore di UVA-1 e UVA-2 (LT 173894 e LT 173898).

### 2.2.3.2 Esposizione in stufa

L'esposizione in stufa è volta principalmente a determinare la compatibilità e la volatilità degli additivi in assenza di altri fattori, quali l'irraggiamento luminoso. L'alta temperatura, infatti, accelera la migrazione di un additivo incompatibile e la ventilazione all'interno della stufa favorisce la sua volatilizzazione e induce ulteriore migrazione dall'interno della matrice (11).

I campioni sono stati tagliati con uno stampo di dimensioni  $110 \times 50\text{ mm}$  ed esposti in stufa con ventilazione forzata a  $60\text{ °C}$ .

### 2.2.3.3 Esposizione alla luce artificiale (WOM)

L'esposizione alla luce artificiale è denominata "esposizione WOM". La sigla "WOM" sta per Weather-OMeter ed è il nome commerciale di un apparecchio Atlas in grado di riprodurre l'irraggiamento solare e simulare alcune condizioni climatiche in modo tale da



indurre un invecchiamento accelerato dei campioni esposti in esso. Nell'esposizione al WOM coesistono inevitabilmente gli effetti dovuti all'irraggiamento luminoso e alla temperatura relativamente elevata che si viene a creare per effetto della lampada, cosicché possono innescarsi anche fenomeni di degradazione termica, oltreché fotochimica e di migrazione/volatilizzazione come per un'esposizione in stufa.

**Figura 16 WOM Atlas Ci4000**

Il WOM consiste di una camera con al centro una lampada ad arco di Xenon, associata a diverse combinazioni di filtri, che riproduce lo spettro della radiazione solare. I campioni sono montati su un cestello circolare girevole ad una certa distanza dalla sorgente luminosa.

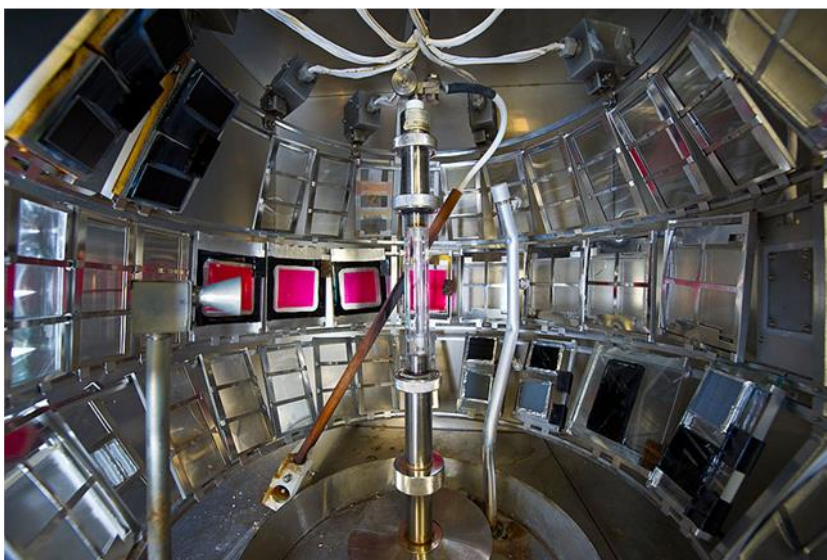


Figura 17 Camera interna del WOM con al centro la lampada e intorno diversi campioni esposti

Temperatura e umidità sono controllate elettronicamente e cicli di pioggia e/o luce/buio sono programmabili.

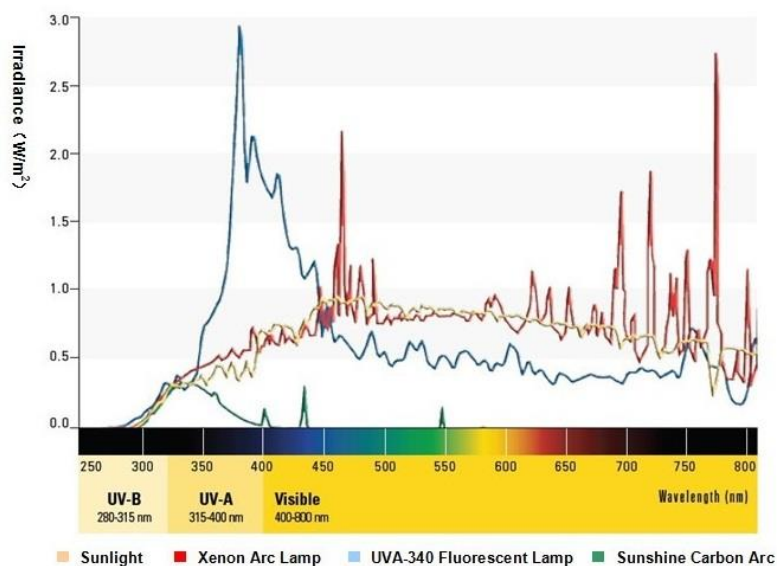


Figura 18 Grafico della radiazione solare confrontata con gli spettri di altre lampade

Dalla figura 18 si può evincere che la lampada che meglio riesce a simulare la radiazione solare è quella allo Xenon impiegata nel WOM (12).

I campioni sui quali sono state fatte le analisi spettrofotometriche (analisi FTIR e spettroscopia UV) sono stati tagliati con uno stampo di dimensioni 7 x 25 mm, mentre quelli su cui sono state fatte le prove meccaniche sono state tagliate con uno stampo di dimensioni 70 x 50 mm. Tali campioni sono stati montati sui rispettivi portacampioni (*frames*) su un supporto in cartoncino bianco e montati all'interno del WOM.

L'esposizione avviene secondo la norma ASTM G155 ciclo 1 modificato, che presenta le seguenti condizioni operative:

- Lampada allo Xenon con filtro al boro-silicato;
- Filtri in Boro-S;
- Irraggiamento di 0,35 W/(m<sup>2</sup>nm) a 340 nm;
- Irraggiamento UV di 40 W/m<sup>2</sup>;
- Irraggiamento totale di 1000 W/m<sup>2</sup>;
- Temperatura del black panel di 63±3°C;
- Temperatura di bulbo secco di 42±4°C;
- Umidità relativa del 50±10%;
- Irraggiamento continuo.

#### **2.2.4 Testing**

I metodi usati per la caratterizzazione dei film di polietilene prodotti sono diversi in quanto sono numerose le caratteristiche che si possono valutare. A causa della stretta relazione che c'è tra caratteristiche molecolari, morfologia e proprietà del prodotto finale, una determinata tecnica può dare informazioni su più aspetti riguardanti il prodotto esaminato.

##### **2.2.4.1 Visual Blooming**

Questa valutazione è di tipo visivo ed ha lo scopo di verificare se vi è essudazione da parte dell'additivo nel film plastico. È basata su una valutazione soggettiva da parte di personale esperto del livello di essudamento con una scala da 0 (niente blooming) a 3 (massimo blooming).

#### **2.2.4.2 Spettroscopia UV**

Questa tecnica generalmente è usata per stabilire la quantità di un additivo che assorbe nell'ultravioletto.

La spettroscopia UV è stata impiegata per valutare le variazioni di trasmittanza nel tempo, come effetto della perdita degli UVA a causa della incompatibilità e volatilità. Lo strumento utilizzato è *Perkin Elmer UV/Vis Spectrometer Lambda 20*.

Anche per questo tipo di analisi gli spettri sono stati acquisiti a tempi prestabiliti ed è stata valutata la luce trasmessa in due intervalli di lunghezza d'onda: da 280 a 400 nm, cioè nell'intero intervallo di lunghezza d'onda della radiazione ultravioletta attinica e da 360 a 400 nm per mettere in evidenza le differenze tra UVA-1 e UVA-2.

#### **2.2.4.3 Spettroscopia IR**

Nello specifico del presente lavoro di tesi, la spettroscopia infrarossa viene usata sia per identificare qualitativamente gli additivi presenti nel manufatto che per valutare il picco di incremento carbonile, tipico effetto derivante dal processo foto-ossidativo e quindi indice dell'invecchiamento del materiale. Per questo tipo di analisi si è usato lo strumento *Perkin Elmer Spectrum 100*.

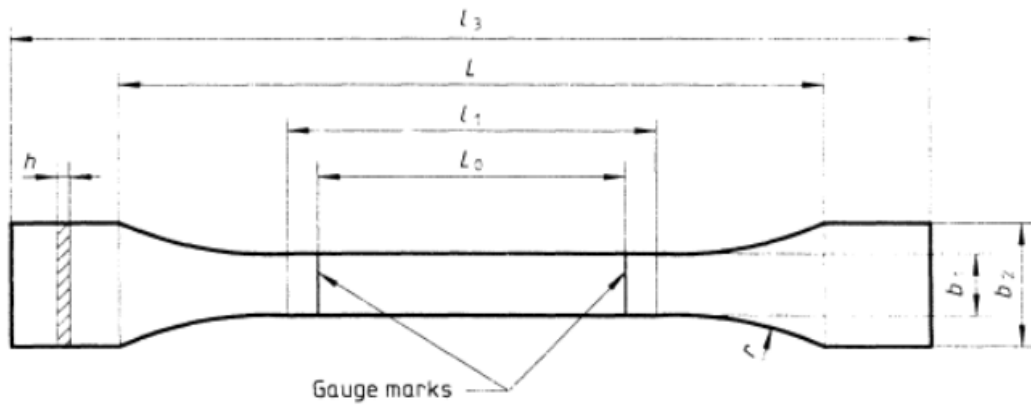
Il segnale del carbonile si trova intorno a  $1710\text{ cm}^{-1}$  e rappresenta la combinazione di tutti i gruppi funzionali contenenti un C=O che si formano sulla catena polimerica per effetto dell'auto-ossidazione.

#### **2.2.4.4 Proprietà meccaniche**

Le proprietà meccaniche dei campioni sono state valutate con il dinamometro *Zwick Roell Z1.0*. Il metodo usato per la determinazione delle proprietà meccaniche di questi campioni ha come norma di riferimento la ISO 527-3.

Sui campioni è stato valutato l'allungamento a rottura residuo a diversi tempi di esposizione. Per ogni campione sono stati tirati cinque provini e il risultato ottenuto è una media dei valori misurati. I provini sono stati tagliati nella forma a osso di cane (Figura 19).





**Figura 19** Provino a osso di cane

- $b_1 = 3 \text{ mm}$ ;
- $b_2 = 6.5 \text{ mm}$ ;
- $l_1 = 20 \text{ mm}$ ;
- $L = 30 \text{ mm}$ ;
- $l_3 = 50 \text{ mm}$ ;

Il metodo utilizzato per tirare i provini è quello definito standard e presenta i seguenti parametri:

- Velocità di trazione: 100 mm/min;
- Distanza degli afferraggi: 30 mm;
- Taglio del provino: trasversale al senso di filatura.

## CAPITOLO 3

### DISCUSSIONE DEI DATI

#### 3.1 Caratterizzazione dei film prodotti

Sui film prodotti si è eseguita la determinazione della quantità di azoto totale data dalla presenza della NOR-HALS e dall'UVA. Lo scopo di questa analisi era quello di verificare il corretto dosaggio delle formulazioni. I dati ottenuti da questa misura sono riportati in tabella 5:

**Tabella 5 Confronto della % di azoto teorica con i valori ottenuti dall'analisi**

<b>LT</b>	<b>ppm N teorico</b>	<b>ppm N sperimentale</b>
173893	745	741
173894	1010	980
173897	737	731
173898	1010	1004

Dai dati sopra riportati si può stabilire che le formulazioni per ottenere i film sono state correttamente dosate, perché lo scostamento dal valore teorico è all'interno dell'incertezza di misura con questa tecnica, che è di 50 ppm di azoto.

Tuttavia, poiché il progetto ha lo scopo di confrontare i due assorbitori UV, si è effettuata anche un'analisi HPLC per verificare il loro corretto dosaggio specifico nei campioni. I risultati sono riportati in tabella 6.

**Tabella 6 Confronto della % di UVA teorica con i valori ottenuti dall'analisi**

<b>LT</b>	<b>% UVA-1 teorica</b>	<b>% UVA-1</b>	<b>% UVA-2 teorica</b>	<b>% UVA-2</b>
173893	0.096	0.090	-	-
173894	0.300	0.270	-	-
173897	-	-	0.090	0.100
173898	-	-	0.300	0.370

Anche in questo caso, dai dati ottenuti si può sostenere che il dosaggio dei due assorbitori UV nelle formulazioni è stato fatto correttamente, ad eccezione del campione 173898 in cui si è riscontrato un leggero sovradosaggio.

### 3.2 Testing

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti nelle diverse analisi effettuate sui film esposti, volte a valutare le caratteristiche prestazionali dei due assorbitori UV.

#### 3.2.1 Visual Blooming

La valutazione della migrazione dell'additivo in superficie per effetto di un'eventuale incompatibilità è stata fatta per i campioni aventi alta concentrazione di UVA e solo per quelli esposti in stufa e per lo storage.

##### 3.2.1.1 Esposizione in stufa

I due campioni su cui è stata fatta la valutazione sono LT 173894 e LT 173898. Tale valutazione inizialmente è stata fatta settimanalmente, poi, dato che i campioni non presentavano cambiamenti, si è deciso di allungare il periodo tra una valutazione e l'altra.

**Tabella 7** Valutazione del blooming

	<b>Time:</b>	<b>Time:</b>	<b>Time:</b>	<b>Time:</b>	<b>Time:</b>	<b>Time:</b>	<b>Time:</b>	<b>Time:</b>	<b>Time:</b>
	<b>Hours</b>	<b>Hours</b>	<b>Hours</b>	<b>Hours</b>	<b>Hours</b>	<b>Hours</b>	<b>Hours</b>	<b>Hours</b>	<b>Hours</b>
	0	690	808	1144	2656	3357	3712	4384	5392
<b>LT</b>	<b>Visual Blooming</b>	<b>Visual Blooming</b>	<b>Visual Blooming</b>	<b>Visual Blooming</b>	<b>Visual Blooming</b>	<b>Visual Blooming</b>	<b>Visual Blooming</b>	<b>Visual Blooming</b>	<b>Visual Blooming</b>
<b>173894</b>	0	0	0-1	1	1	0-1	1	0-1	0
<b>173898</b>	0	0	0-1	1	1	0-1	0-1	0-1	0

In tabella 7 è riportata una selezione delle valutazioni del blooming in corrispondenza dei cambiamenti. In entrambi i campioni si rileva una lieve migrazione di qualche additivo in superficie. Poiché la NOR-HALS è un additivo ad alto peso molecolare ed è utilizzato ad

una concentrazione bassa rispetto ai normali utilizzi, la migrazione può essere attribuita senza alcun dubbio all'UVA presente nella formulazione. D'altronde è noto dalla letteratura che la compatibilità dei benzotriazoli è limitata in poliolefine. Entrambi i campioni hanno presentato questo effetto all'incirca nello stesso momento. Dai dati riportati nella tabella 7 si osserva che l'andamento della valutazione è simile per entrambi gli LT, con un ritorno ad un blooming nullo o trascurabile dopo un certo tempo di esposizione. Questo fenomeno è interpretabile con la volatilizzazione dell'additivo sulla superficie del film, favorito dalla ventilazione forzata presente all'interno della stufa.

### 3.2.1.2 Storage

Gli stessi due campioni sono stati valutati anche conservandoli a temperatura ambiente al buio. Tale valutazione è stata fatta settimanalmente per tutto il tempo di esposizione, i campioni non hanno mai presentato migrazione dell'additivo in superficie, come si evince dalla tabella 8.

**Tabella 8 Valutazione del blooming**

	Time:	Time:	Time:	Time:	Time:	Time:	Time:	Time:
	Hours	Hours	Hours	Hours	Hours	Hours	Hours	Hours
	0	840	1512	2184	3024	3864	4536	4704
LT	Visual Blooming	Visual Blooming	Visual Blooming	Visual Blooming	Visual Blooming	Visual Blooming	Visual Blooming	Visual Blooming
173894	0	0	0	0	0	0	0	0
173898	0	0	0	0	0	0	0	0

L'assenza di blooming per questi campioni è motivata da una cinetica di migrazione più lenta di quella mostrata nell'esposizione in stufa a 60°C; di conseguenza non è stato possibile apprezzare visivamente la migrazione nei tempi dell'esperimento. Un'eventuale minima migrazione si sarebbe potuta indirettamente accertare, costruendo delle curve di trasmittanza in funzione del tempo anche per i film dello storage, se queste avessero evidenziato un apprezzabile aumento della trasmittanza con l'esposizione, ma questa misura non è stata eseguita nell'ambito del presente lavoro di tesi.

### 3.2.2 Spettroscopia UV

L'analisi allo spettrofotometro UV è stata essenziale per osservare l'effettiva presenza dell'assorbitore all'interno del film plastico. L'acquisizione di questi spettri è stata fatta per i campioni esposti in stufa e per quelli esposti nel WOM.

Il range di lunghezza d'onda nel quale si sono acquisiti gli spettri va da 200 a 500 nm; i due assorbitori UV utilizzati hanno due massimi di assorbimento che cadono rispettivamente a:

- UVA-1 a 264 nm e a 343 nm,
- UVA-2 a 269 nm e a 352 nm.

Nelle figure 20 e 21 sono riportati gli spettri in trasmittanza per i due UVA al tempo zero, dove si può osservare la differenza di concentrazione tra le due formulazioni impiegate.

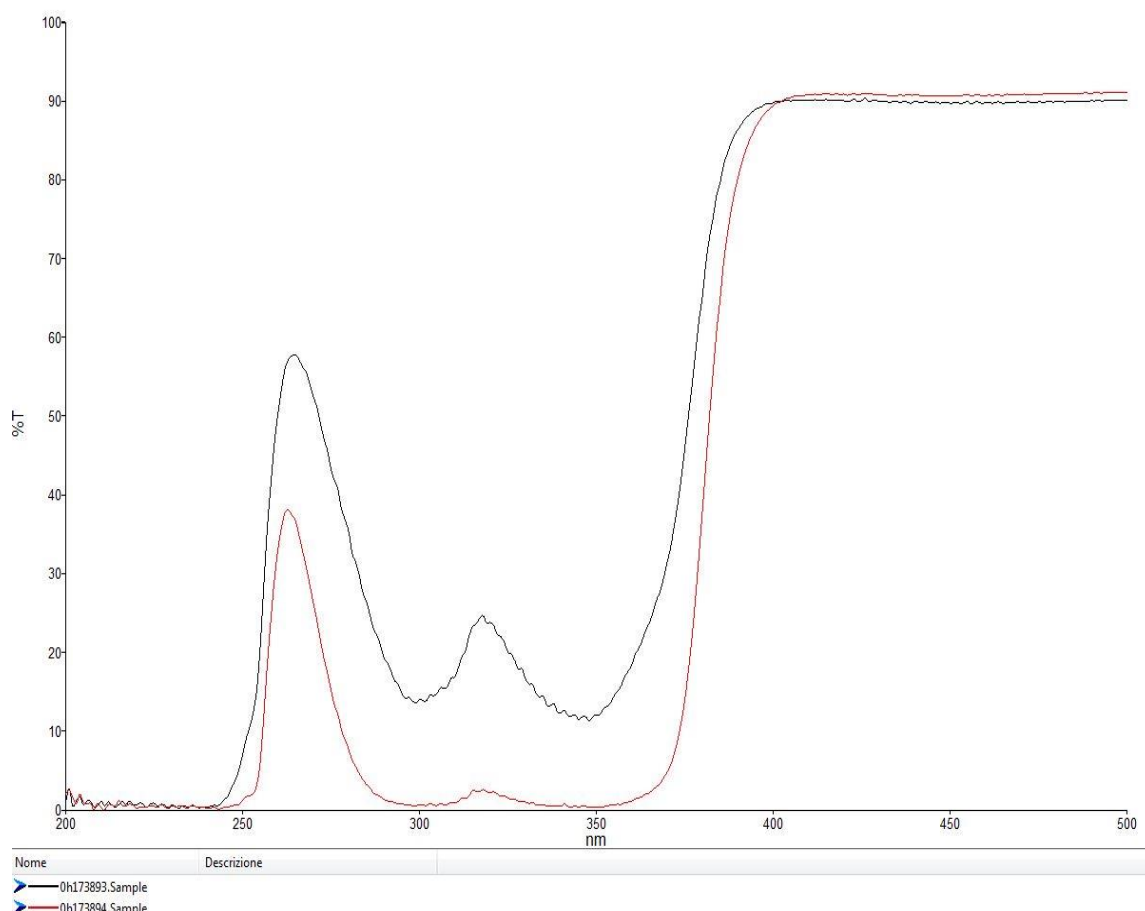
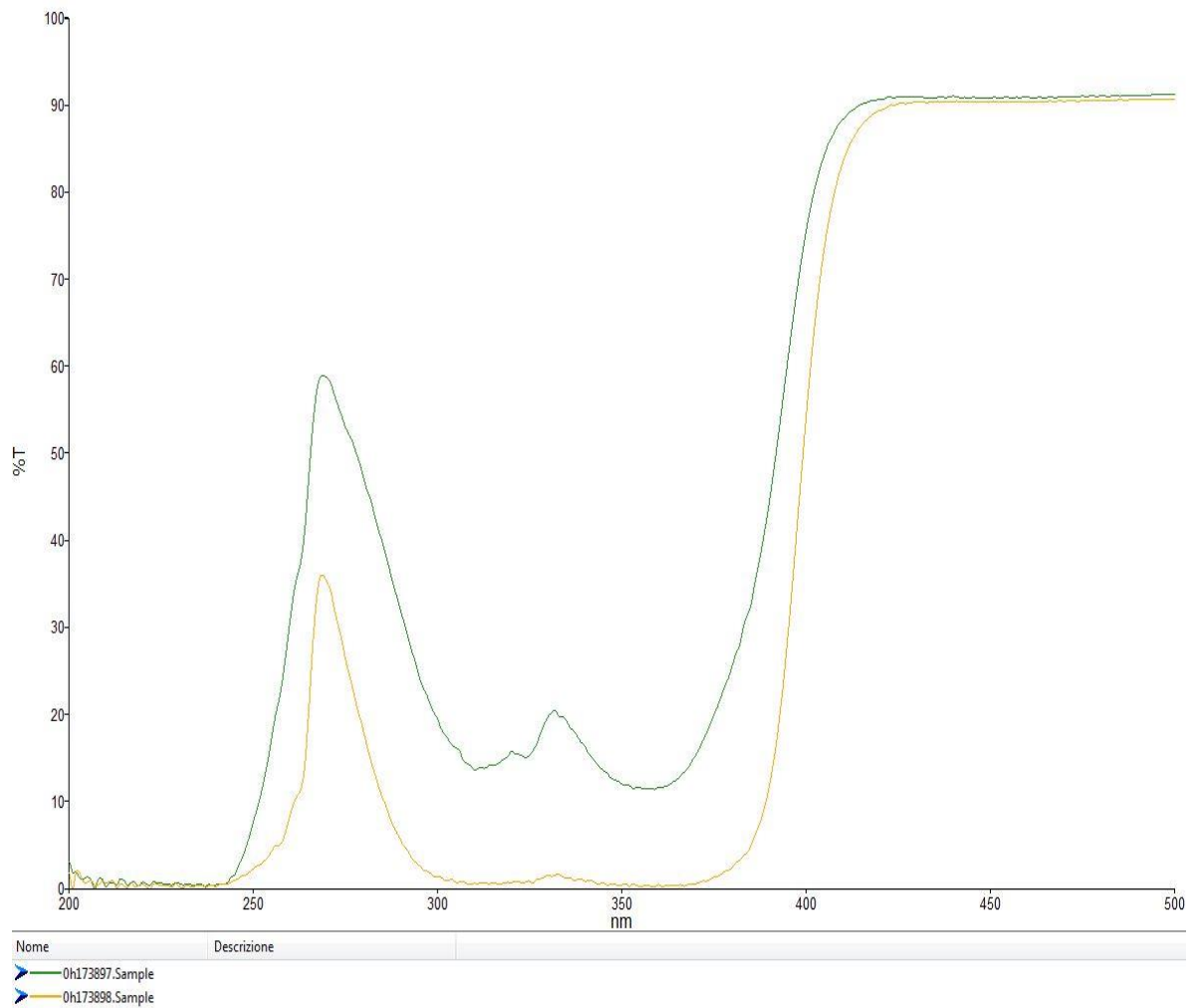
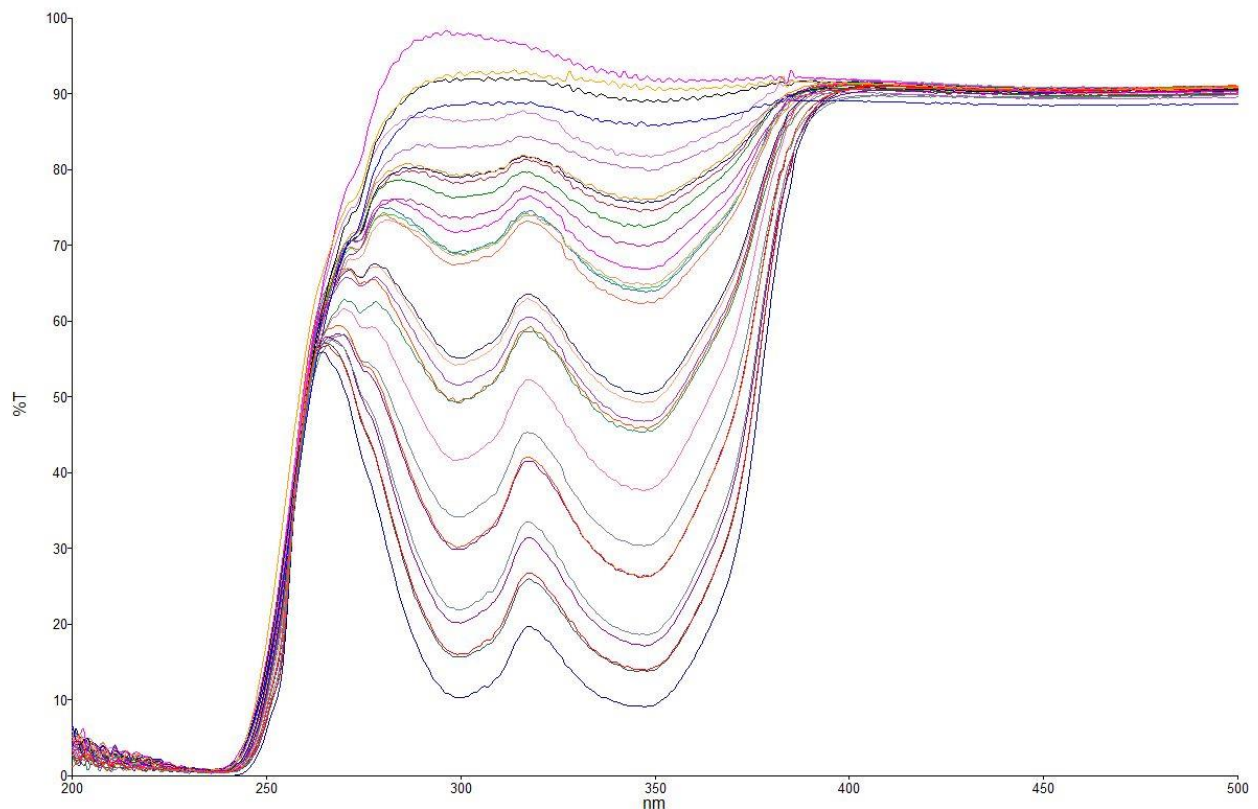


Figura 20 Spettri UV per i due campioni contenenti UVA-1



**Figura 21 Spettri UV per i due campioni contenenti UVA-2**

L'esposizione prolungata porta all'esaurimento dell'UVA con conseguente perdita dell'effetto schermante che esso dà al film. Questo effetto è ben visibile nell'esempio riportato in figura 22.



**Figura 22 Andamento della trasmittanza dell'LT 173893 esposto in stufa da 0 ore (curva inferiore) a 4400 ore (curva superiore)**

I calcoli della percentuale di luce trasmessa (%T) sono stati effettuati in due range di lunghezza d'onda:

- tra 280 e 400 nm;
- tra 360 e 400 nm.

Il primo copre l'intero intervallo di luce ultravioletta dello spettro solare; il secondo si focalizza nella frazione di luce UV vicina al visibile, dove si manifestano le maggiori differenze tra i due UVA e che corrisponde al campo di interesse applicativo (visione degli insetti impollinatori), legato al presente studio.

### 3.2.2.1 Esposizione in stufa

L'acquisizione degli spettri e i rispettivi calcoli sono stati fatti a intervalli settimanali. In figura 23 e 24 è possibile vedere l'andamento della trasmittanza negli intervalli di lunghezza d'onda prescelti di tutti e quattro i campioni esposti:

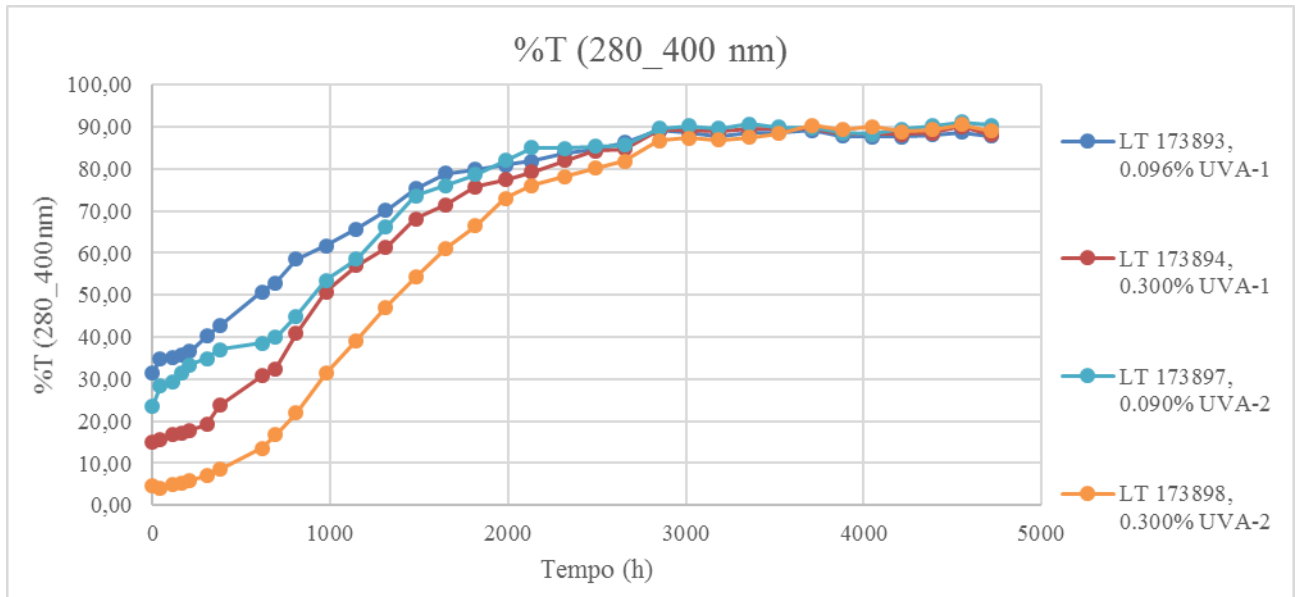


Figura 23 Andamento della %T nell'intervallo tra 280-400 nm

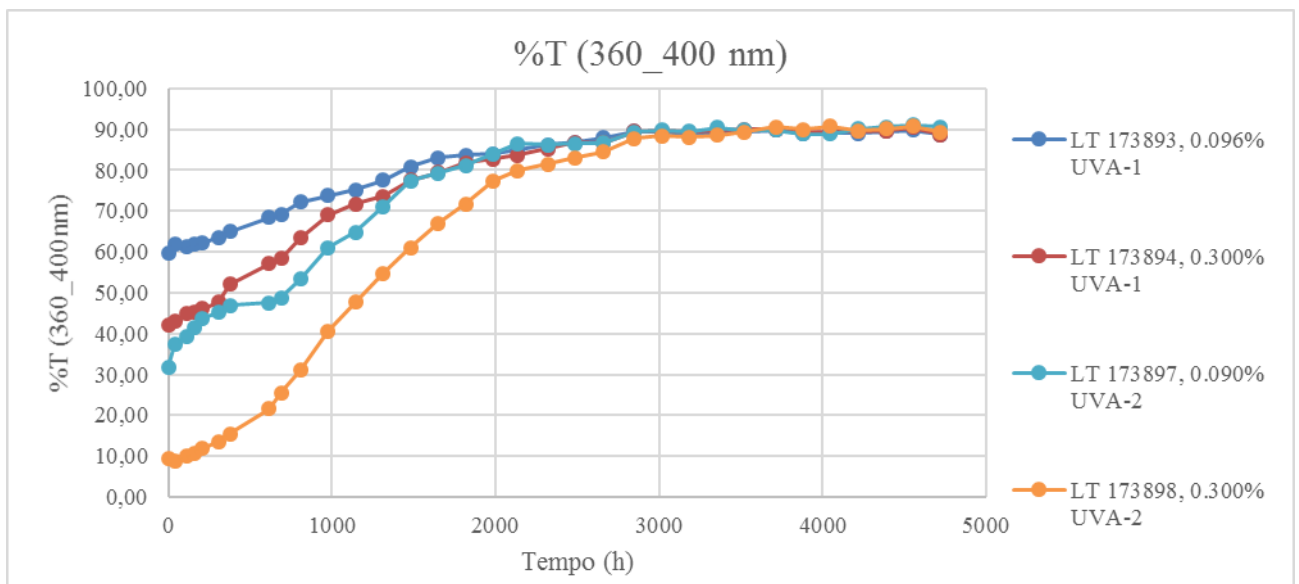
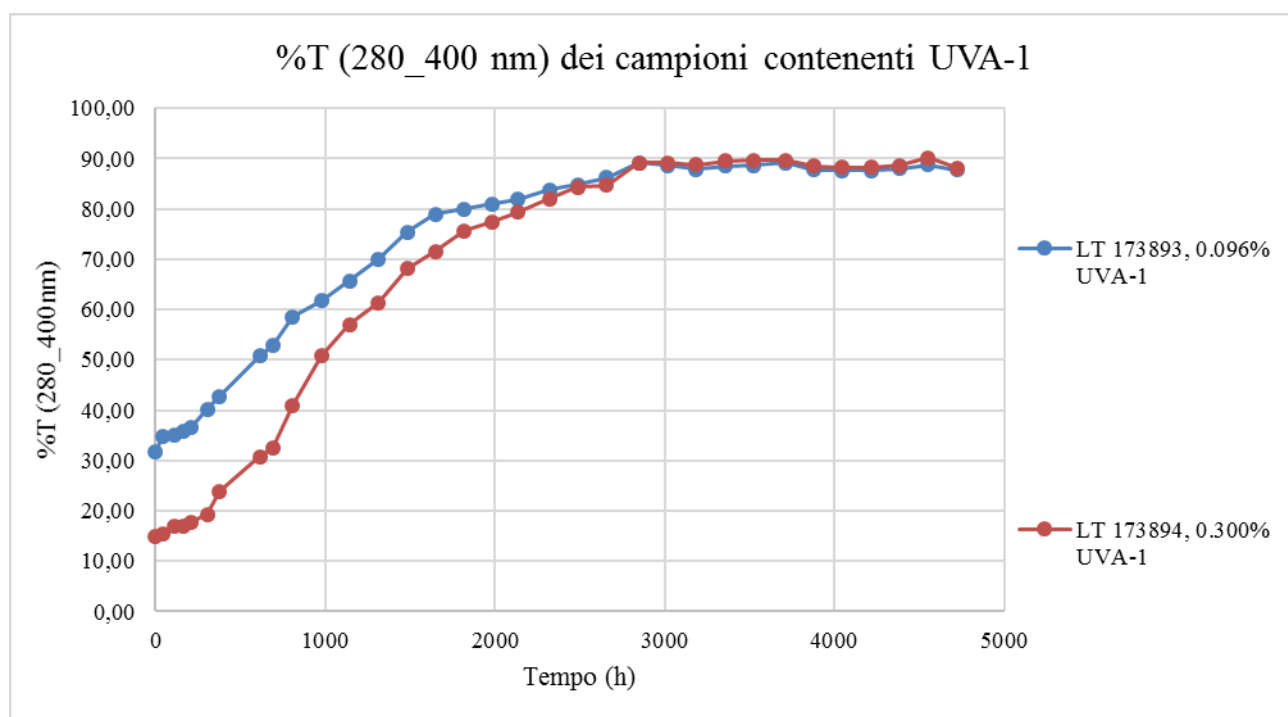


Figura 24 Andamento della %T nell'intervallo tra 360-400 nm

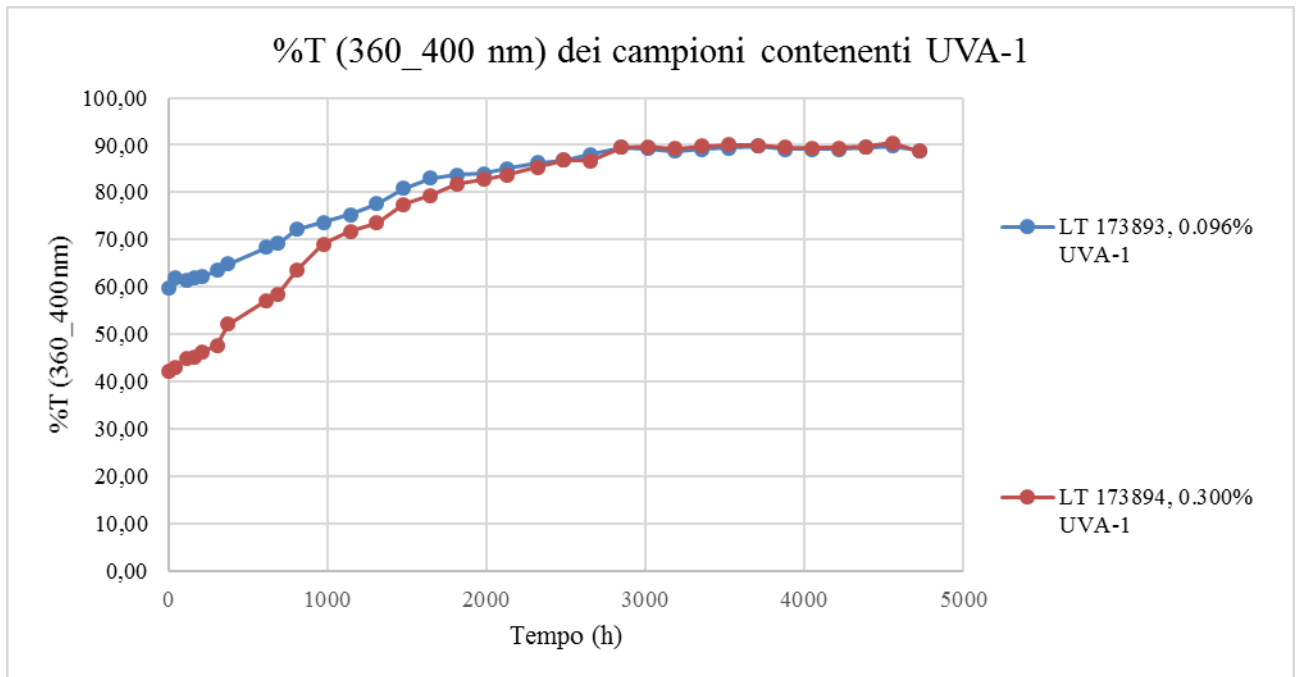


Per quanto riguarda la trasmittanza al tempo 0, vi sono delle differenze, dovute principalmente ai differenti dosaggi. La trasmittanza iniziale di UVA-2 ad alta concentrazione è sensibilmente inferiore anche a causa del sovradosaggio discusso precedentemente. Inoltre le differenze tra UVA-1 e UVA-2 nella figura 24 sono più marcate, a causa della sensibile differenza negli spettri dei due UVA nella regione 360-400nm (vedi figure 20 e 21).

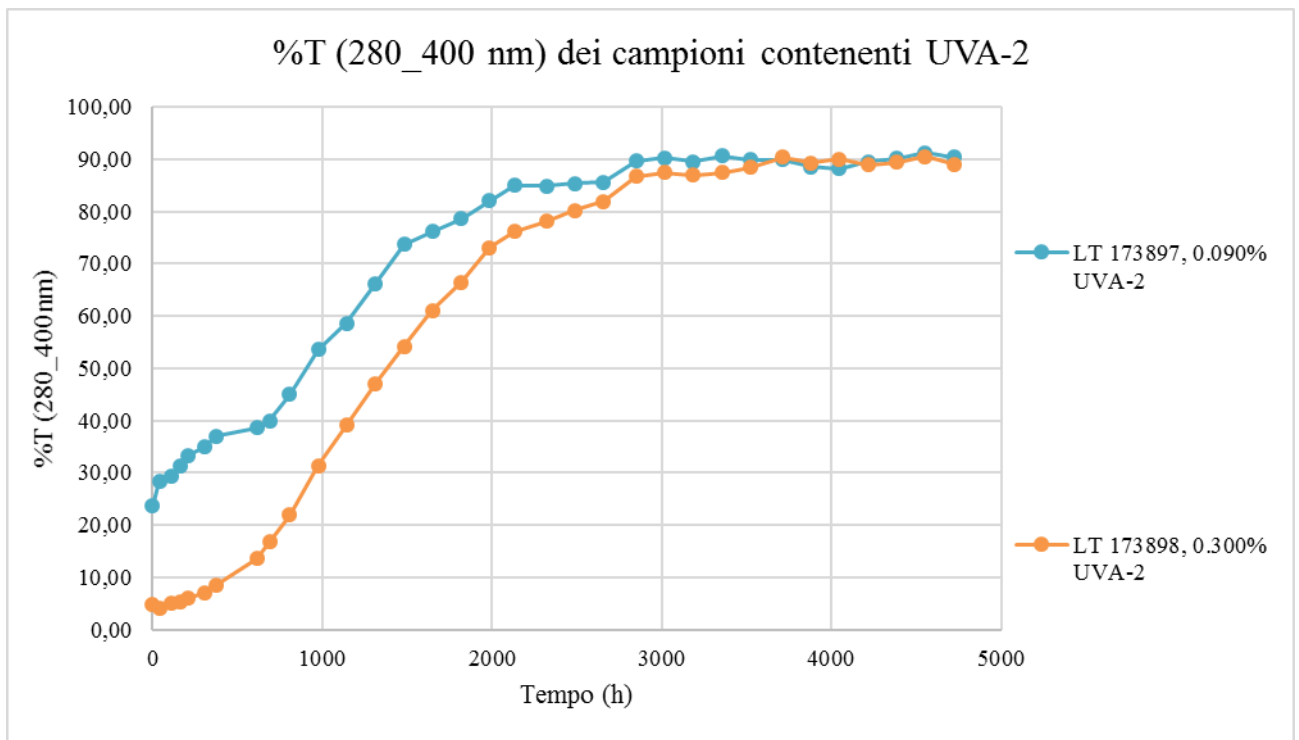
Anche per questo tipo di analisi si sono messi a confronto, in entrambi gli intervalli di lunghezza d'onda, i campioni aventi lo stesso UVA, ma a concentrazioni diverse e di seguito sono riportati i risultati (figure 25-32).



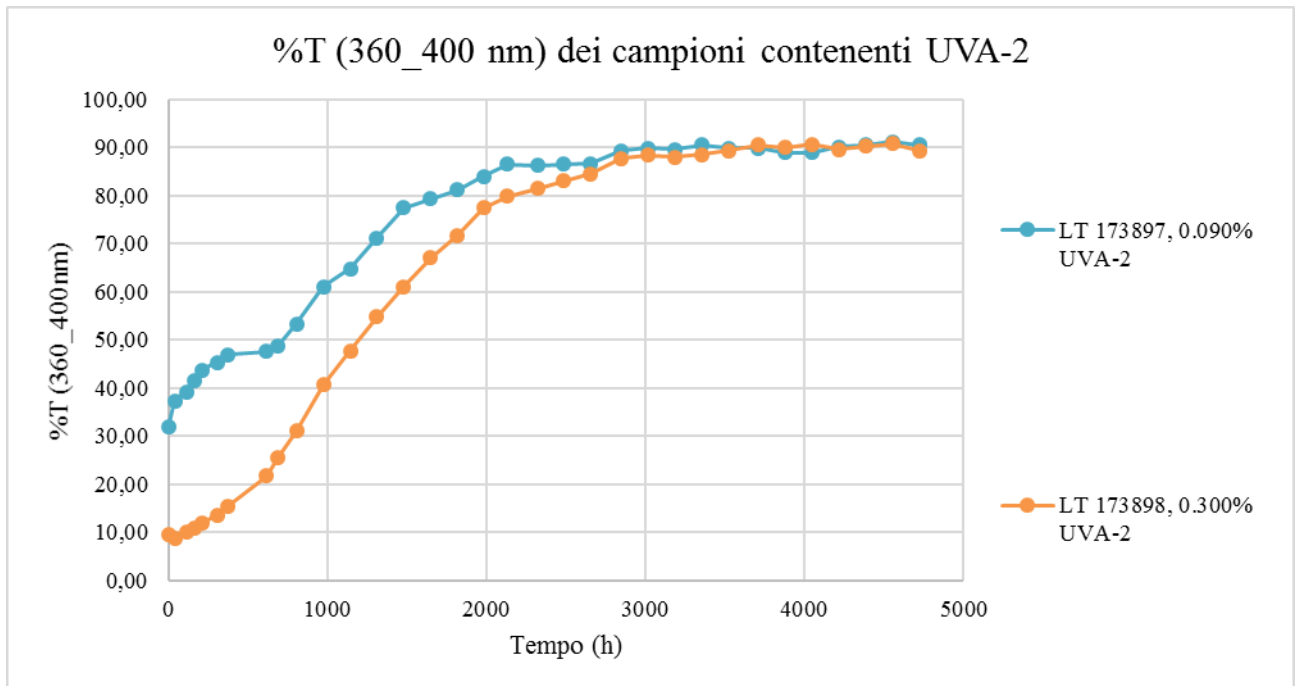
**Figura 25** Andamento della %T (280\_400 nm) dei campioni contenenti UVA-1



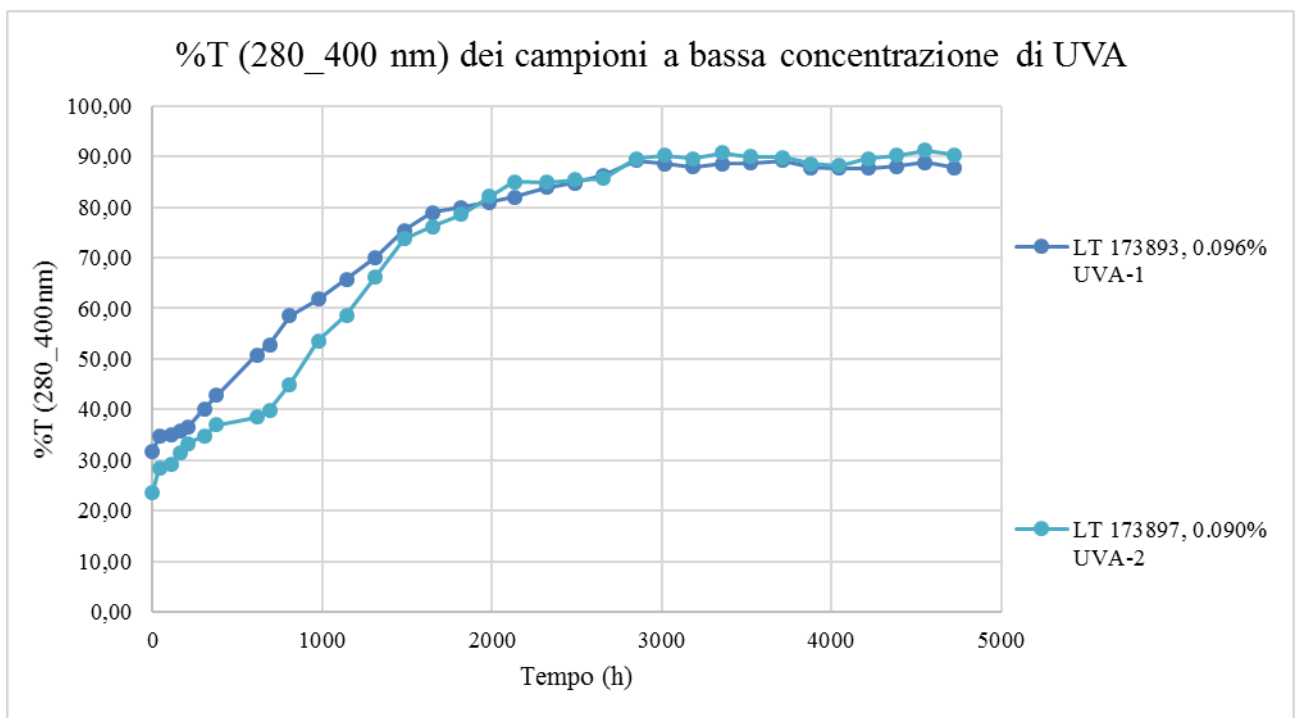
**Figura 26** Andamento della %T (360\_400 nm) dei campioni contenenti UVA-1



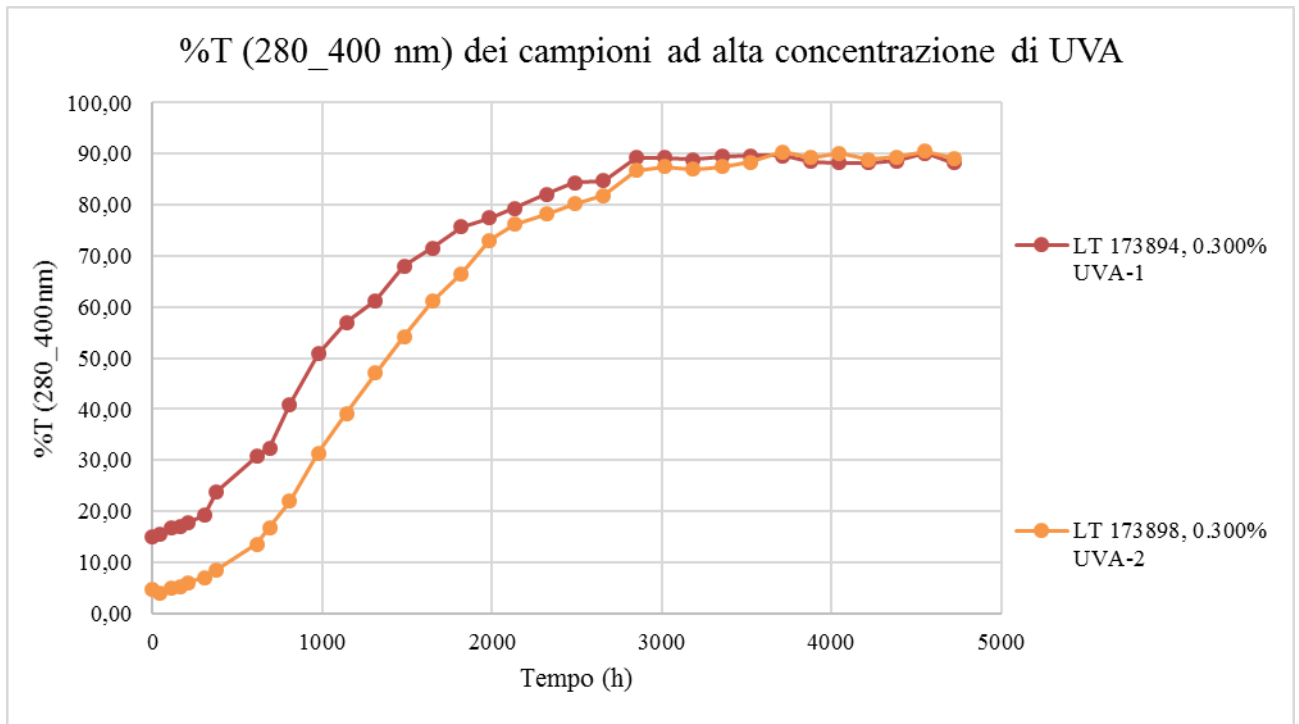
**Figura 27** Andamento della %T (280\_400 nm) dei campioni contenenti UVA-2



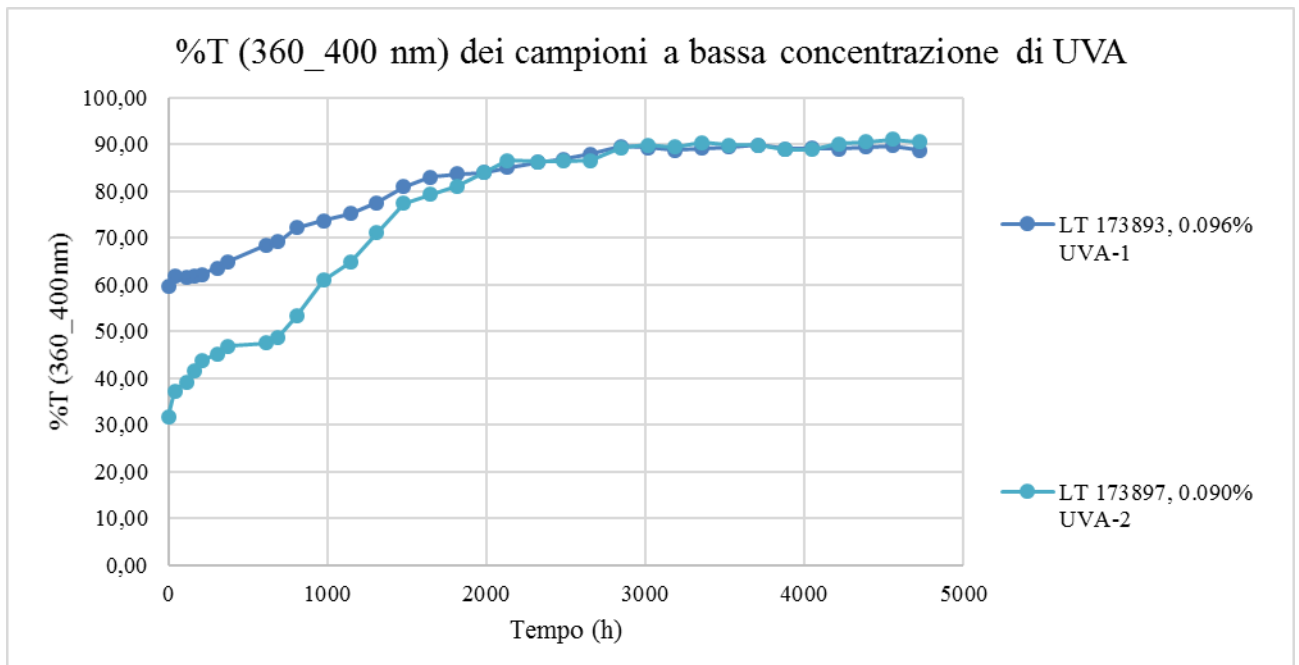
**Figura 28** Andamento della %T (360\_400 nm) dei campioni contenenti UVA-2



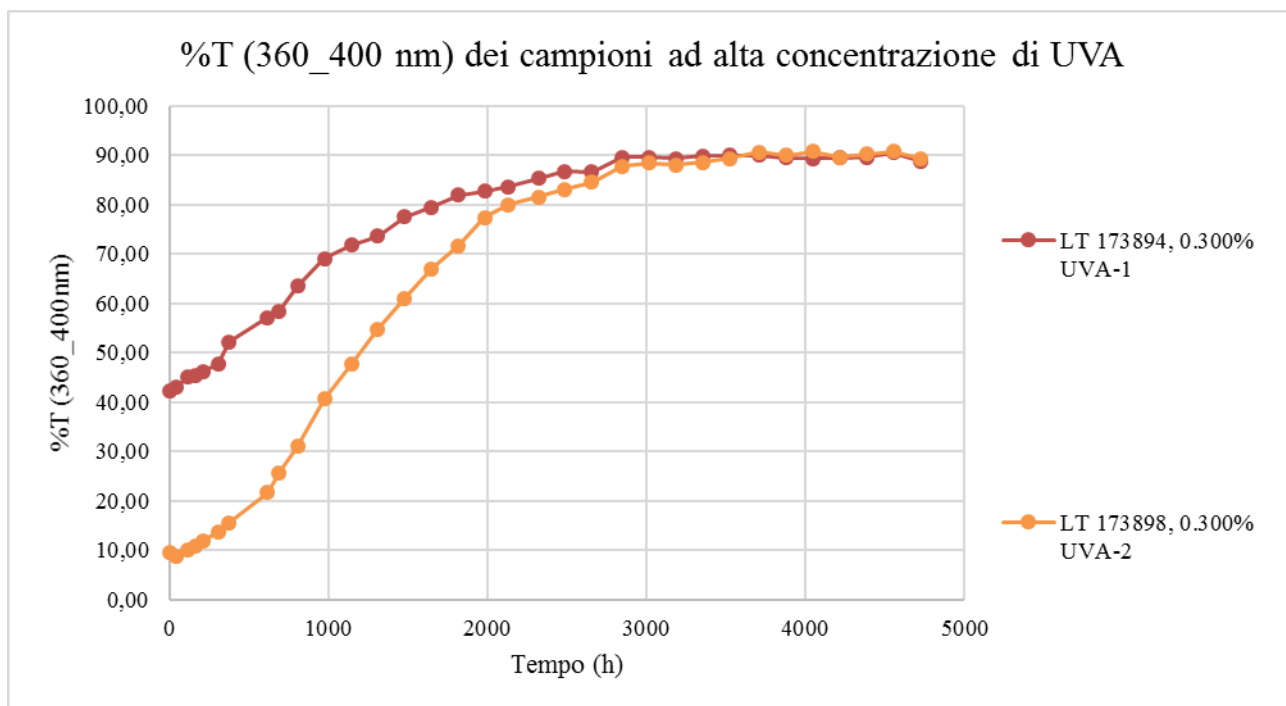
**Figura 29** Andamento della %T (280\_400 nm) dei campioni a bassa concentrazione di UVA



**Figura 30** Andamento della %T (280\_400 nm) dei campioni ad alta concentrazione di UVA



**Figura 31** Andamento della %T (360\_400 nm) dei campioni a bassa concentrazione di UVA



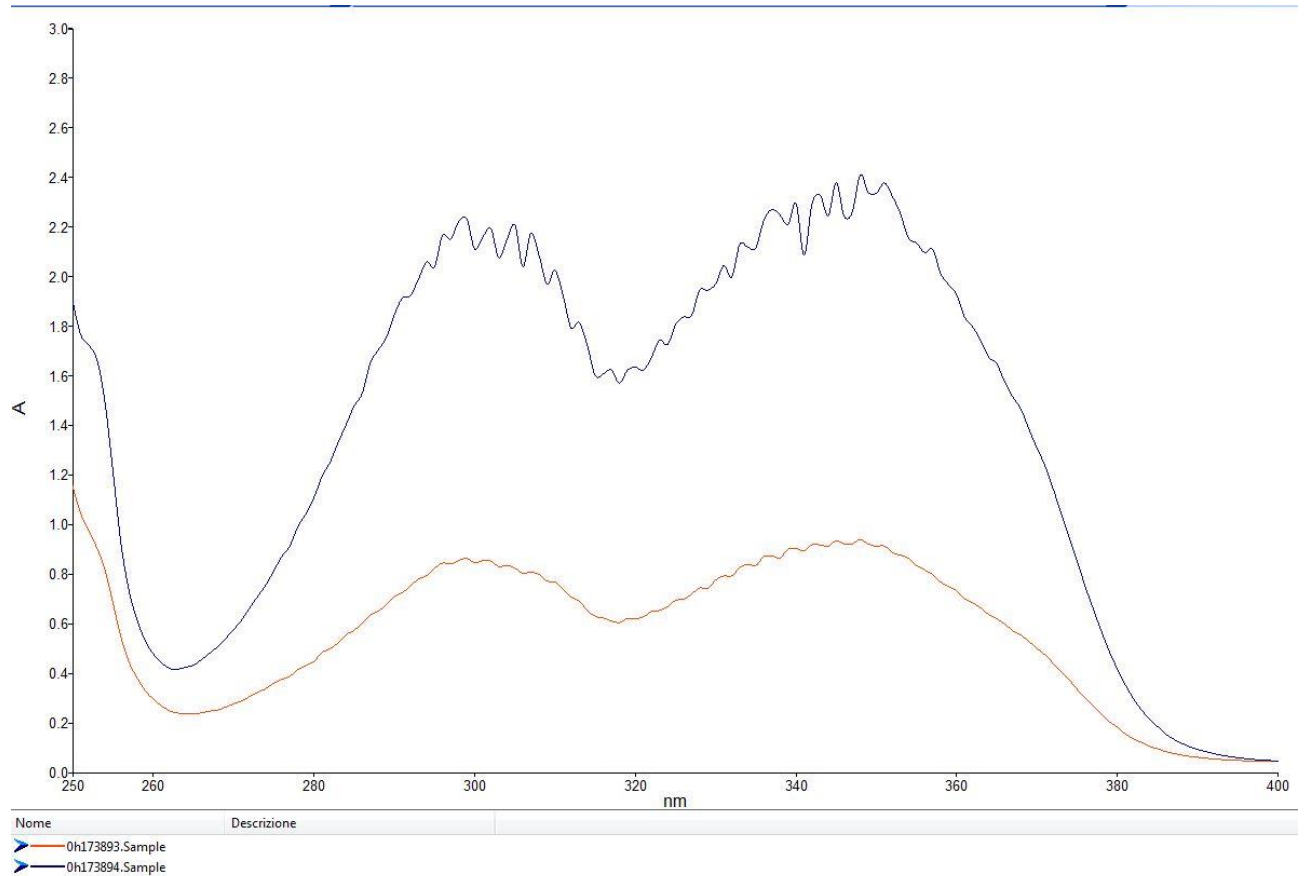
**Figura 32 Andamento della %T (360\_400 nm) dei campioni ad alta concentrazione di UVA**

Tutti i grafici mostrano che si verifica un aumento della trasmittanza del film nel tempo per effetto della progressiva scomparsa degli UVA. Questa scomparsa è interpretabile come volatilizzazione di tali sostanze dovuta al calore. È interessante notare che l'aumento di trasmittanza è più veloce nelle formulazioni ad elevata concentrazione di UVA-1 o UVA-2, per cui dopo un certo tempo, la trasmittanza di tutti i film è simile. In altre parole, un'elevata concentrazione iniziale di assorbitore UV non si traduce in un maggiore assorbimento dopo lungo tempo di esposizione in stufa. D'altronde è stato osservato che i film contenenti le concentrazioni elevate di UVA danno luogo al fenomeno del blooming per esposizione in stufa a 60°C. Si può quindi ipotizzare che l'accumulo iniziale di additivo sulla superficie del film acceleri la sua volatilizzazione rispetto ai film contenenti le basse concentrazioni di UVA.

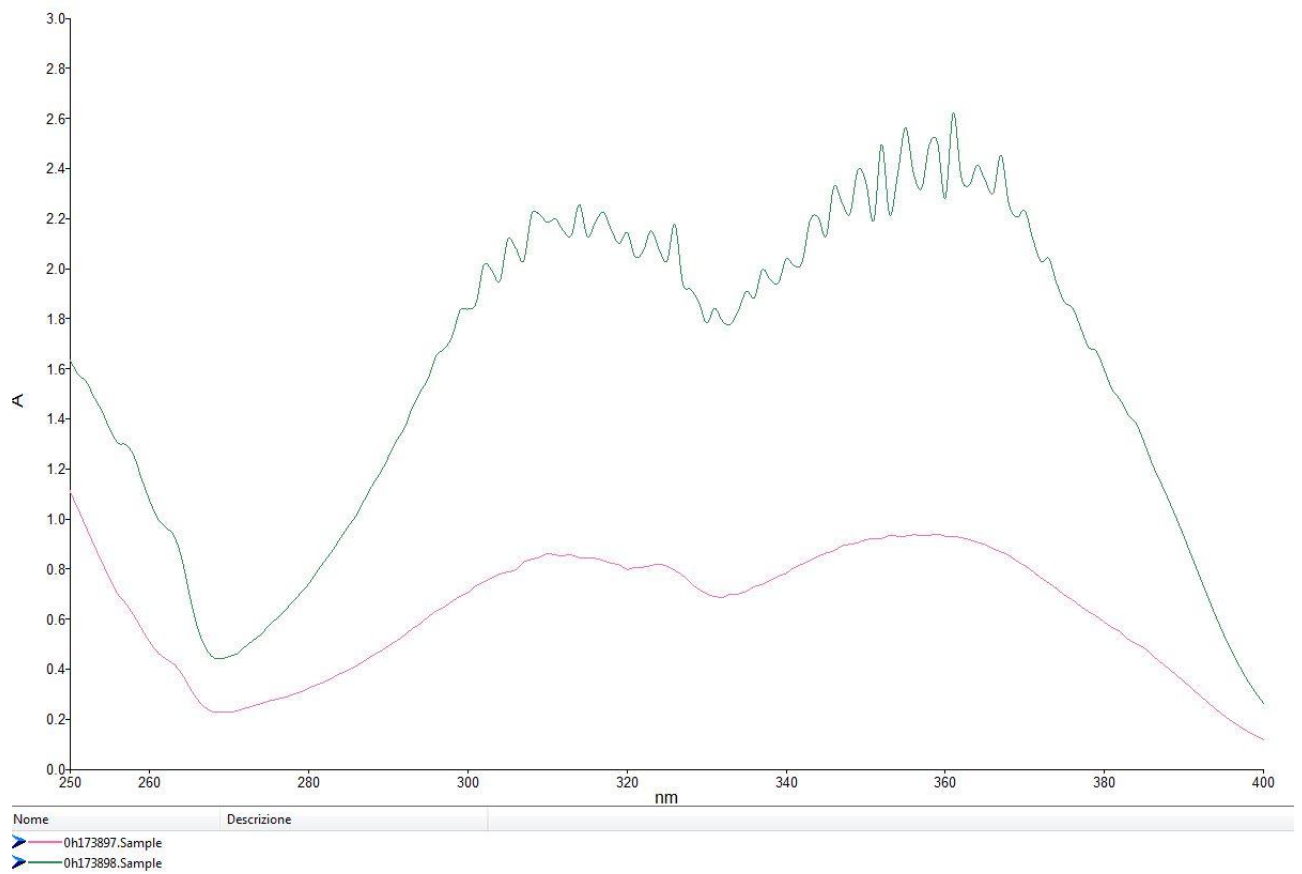
Poiché i due UVA hanno spettri differenti, il confronto diretto dei valori di trasmittanza in intervalli fissi non è equilibrato, perciò si è deciso di confrontare l'assorbanza (A) dei due additivi. Noto il valore di assorbanza iniziale, si è valutata la variazione di essa durante l'esposizione e si è considerata l'assorbanza relativa percentuale:

$$A\% (t) = [A(t)/A(t_0)]*100$$

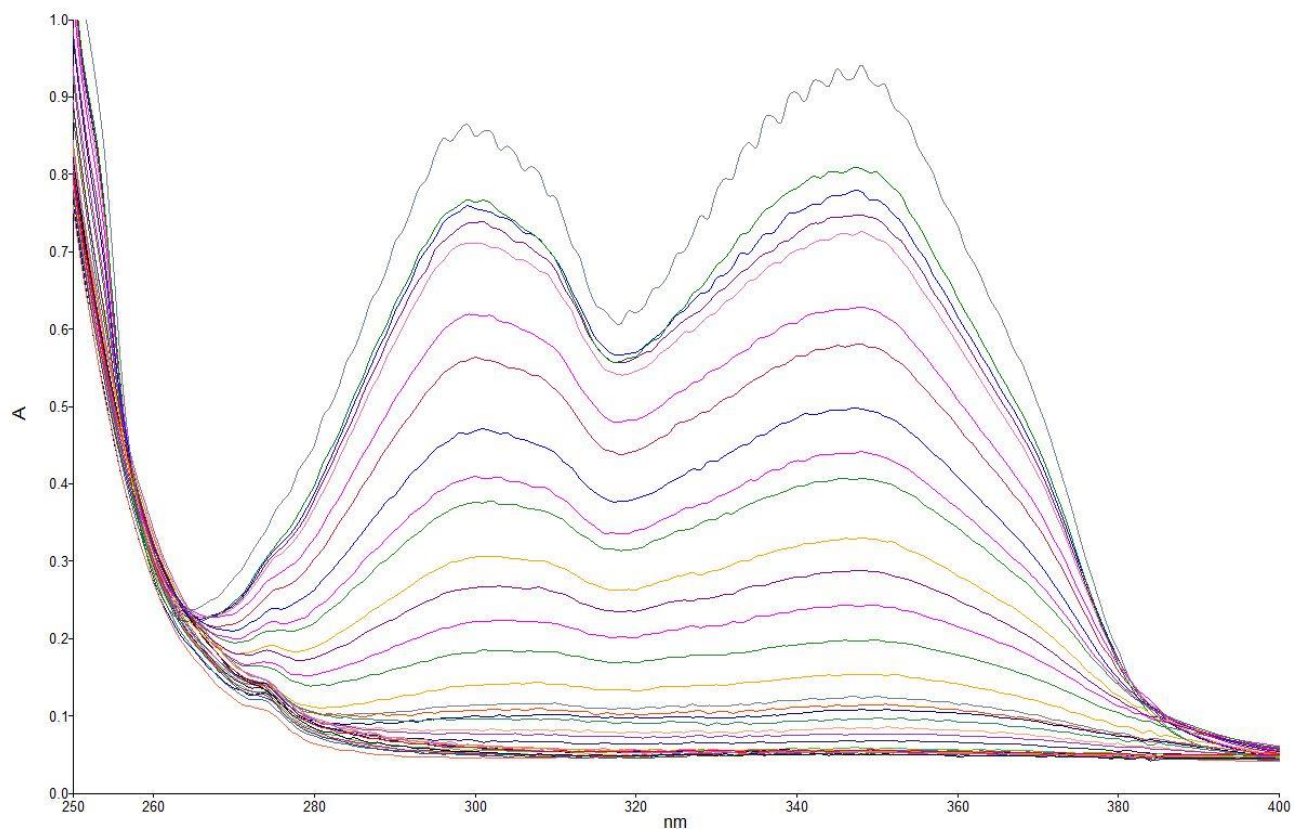
In questo modo le differenze iniziali di A sono normalizzate; inoltre può essere ricavata un'indicazione della persistenza dell'UVA, indipendentemente dal suo spettro. Le figure 33 e 34 mostrano gli spettri UV in assorbanza al tempo zero dei due diversi UVA e da esse si può osservare la differenza di concentrazione tra le due formulazioni impiegate.



**Figura 33 Spettri UV per i due campioni contenenti UVA-1**



**Figura 34 Spettri UV per i due campioni contenenti UVA-2**



**Figura 35 Andamento dell'assorbanza dell'LT 173893 da 0 ore (curva superiore) a 4400 ore (curva inferiore)**

L'andamento di A nello spettro è opposto rispetto a T, pertanto con l'avanzare del tempo di esposizione, i picchi di assorbimento si abbassano sempre di più divenendo meno intensi. A prolungate ore di esposizione, il picco è praticamente assente.



Di seguito vengono riportati i dati relativi all'andamento dell'assorbanza nel tempo (figura 36):

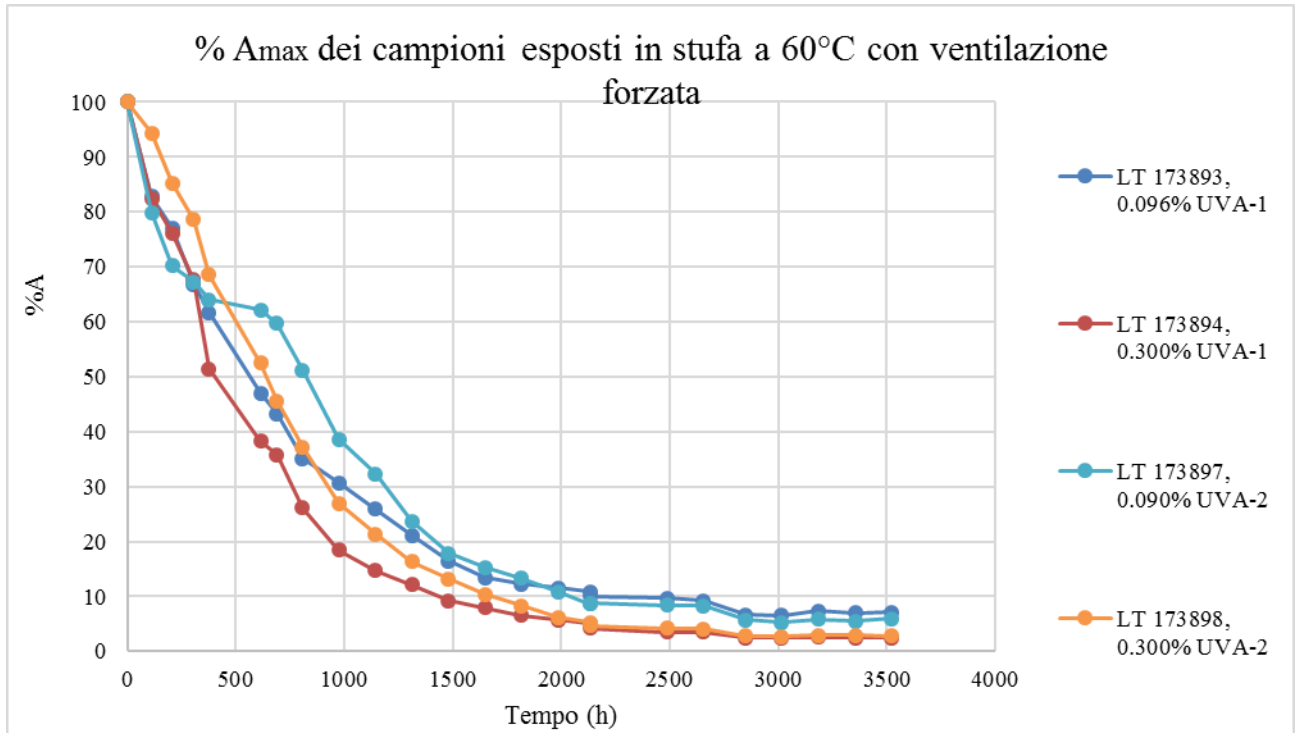


Figura 36 % A<sub>max</sub> dei campioni esposti in stufa a 60°C con ventilazione forzata

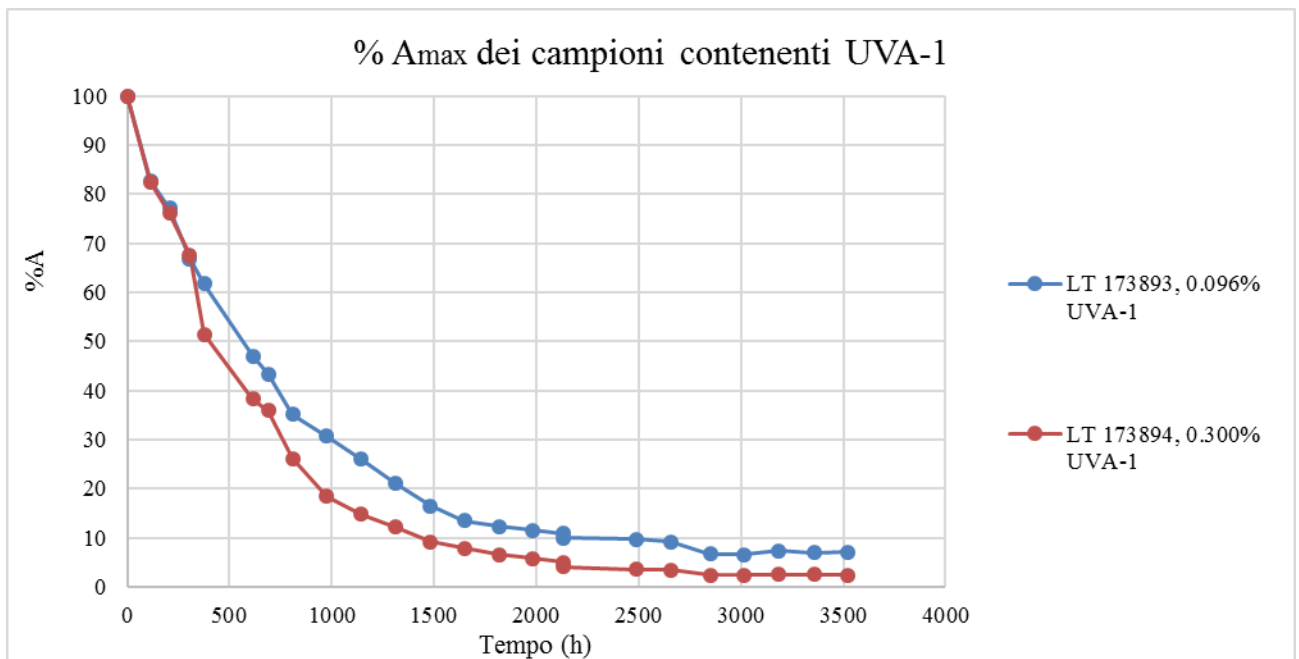
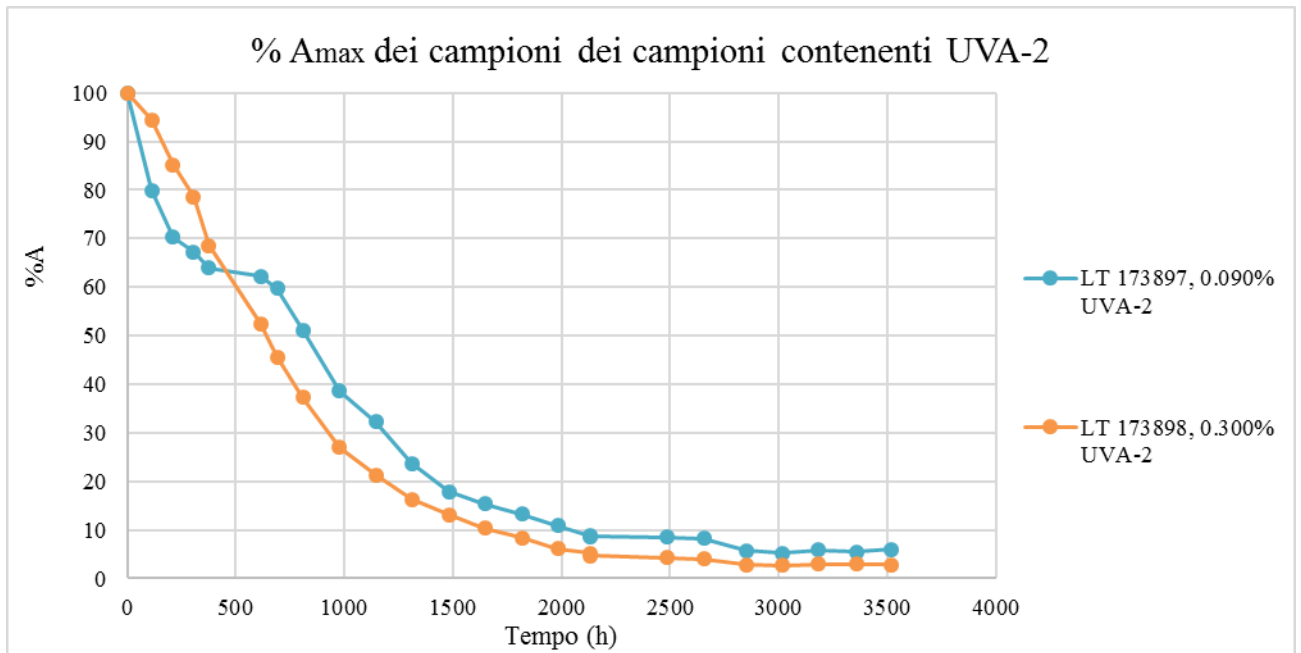
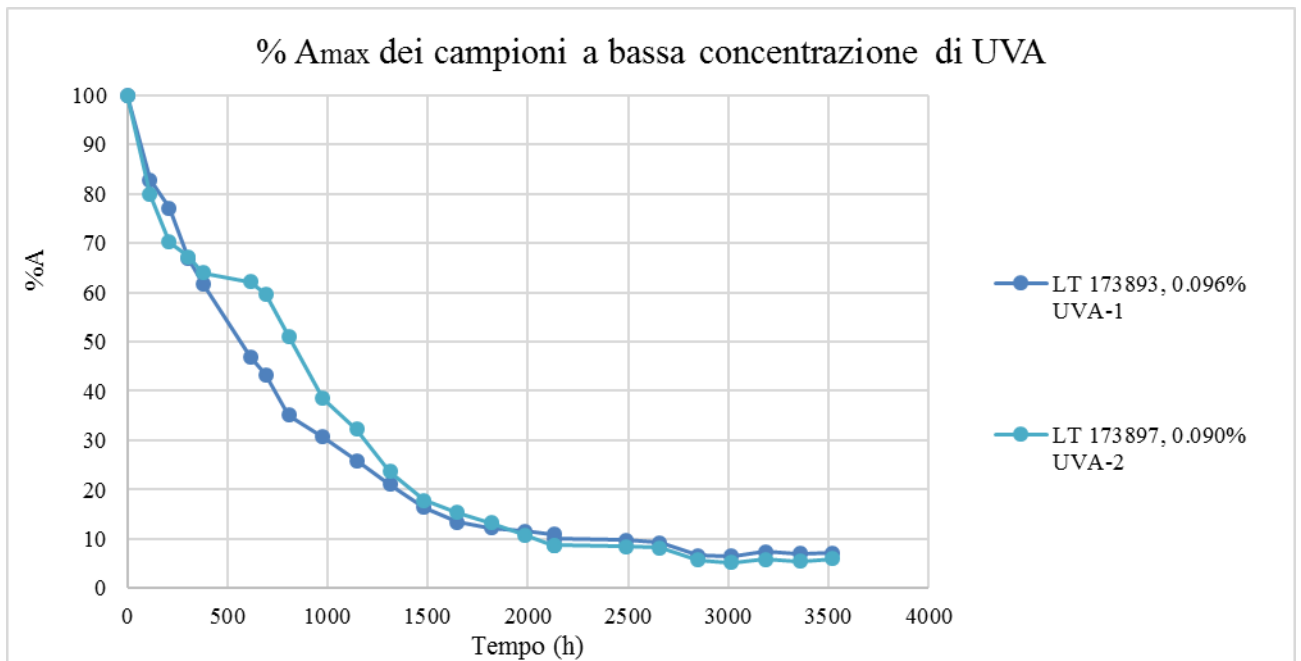


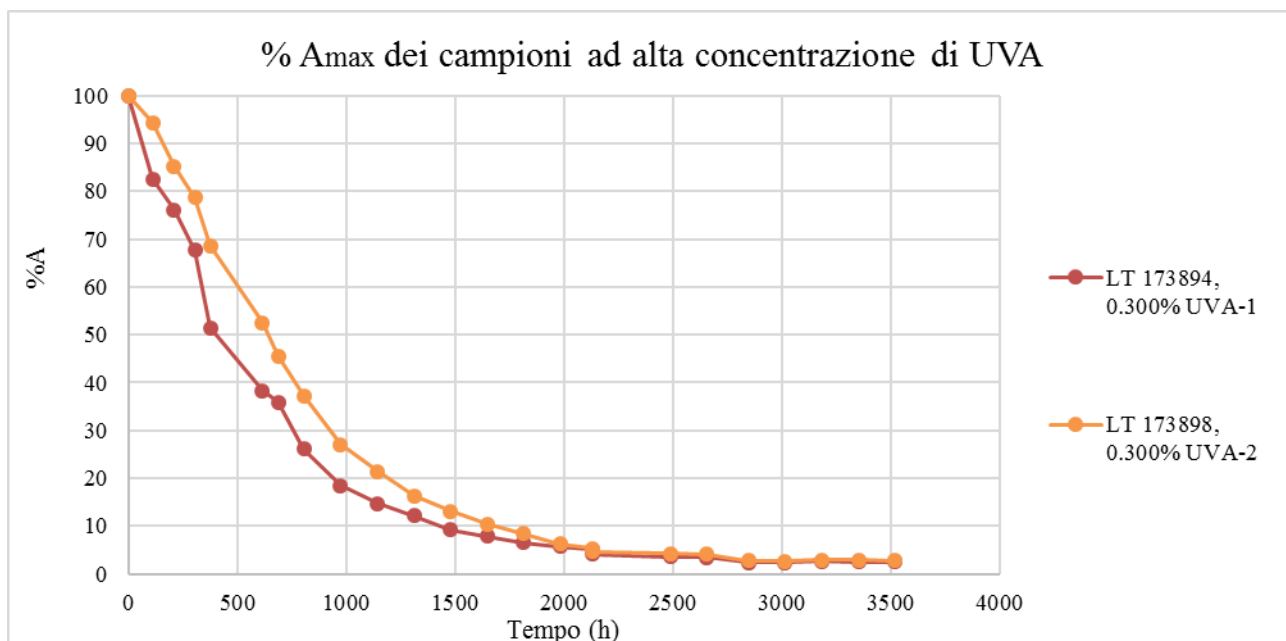
Figura 37 % A<sub>max</sub> dei campioni contenenti UVA-1



**Figura 38 % A<sub>max</sub> dei campioni contenenti UVA-2**



**Figura 39 % A<sub>max</sub> dei campioni a bassa concentrazione di UVA**



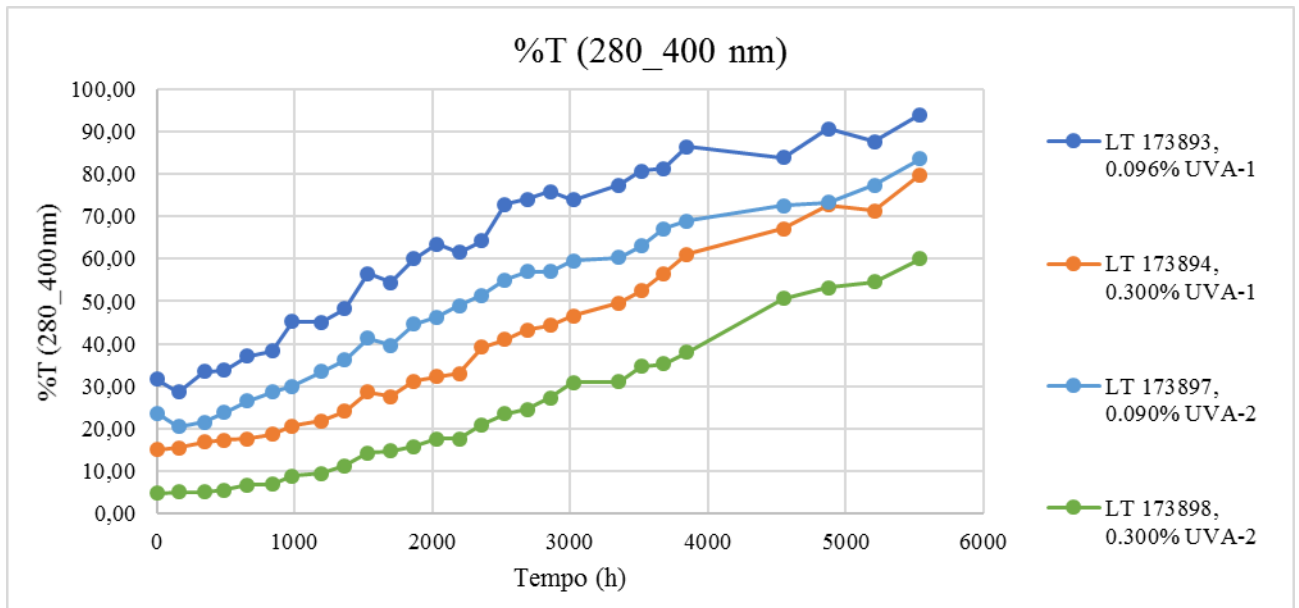
**Figura 40 % A<sub>max</sub> dei campioni ad alta concentrazione di UVA**

Analogamente ai grafici di trasmittanza sono state separate le formulazioni contenenti UVA-1 e UVA-2 (figure 37 e 38) e le formulazioni a bassa ed alta concentrazione di UVA (figure 39 e 40).

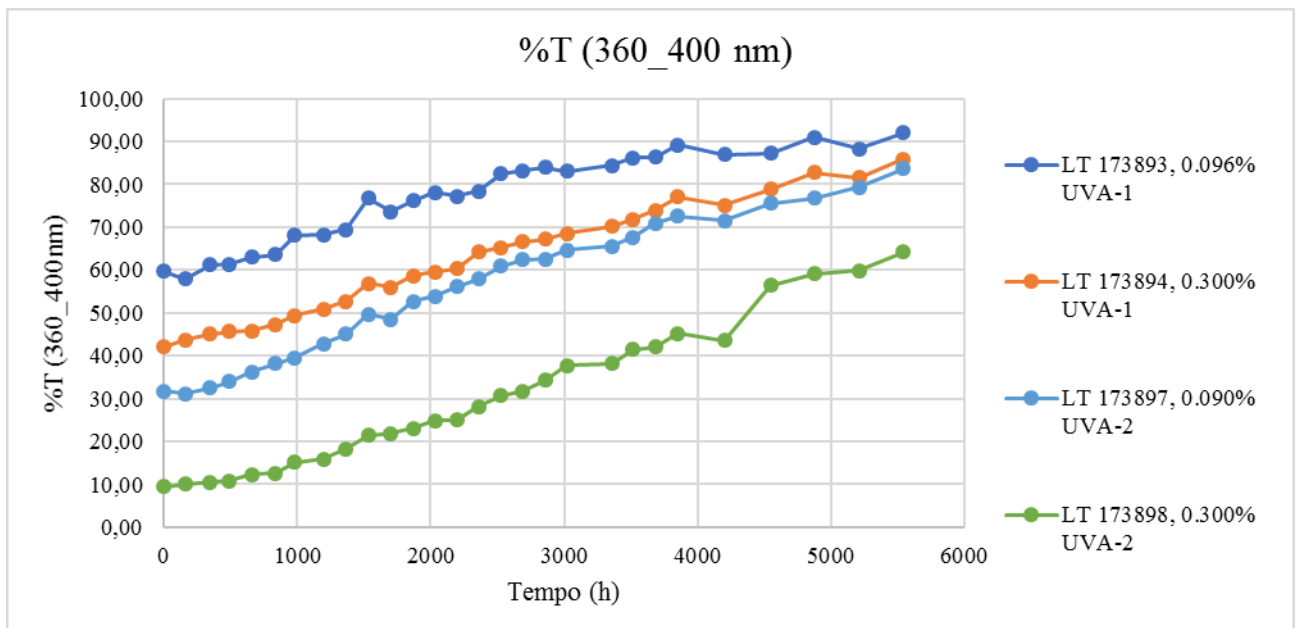
Da questi dati si può osservare che per i campioni a concentrazioni più elevate di UVA, l'assorbanza cala più velocemente. Questo può essere interpretato come una somma di due fattori che sono la compatibilità dell'UVA con la matrice polimerica e la loro volatilità. Infatti si è visto che ad alte concentrazioni di additivo si ha migrazione di esso in superficie e, a causa della temperatura presente in stufa, successiva volatilizzazione che causa una sua rapida scomparsa dal film.

### 3.2.2.2 Esposizione artificiale in WOM

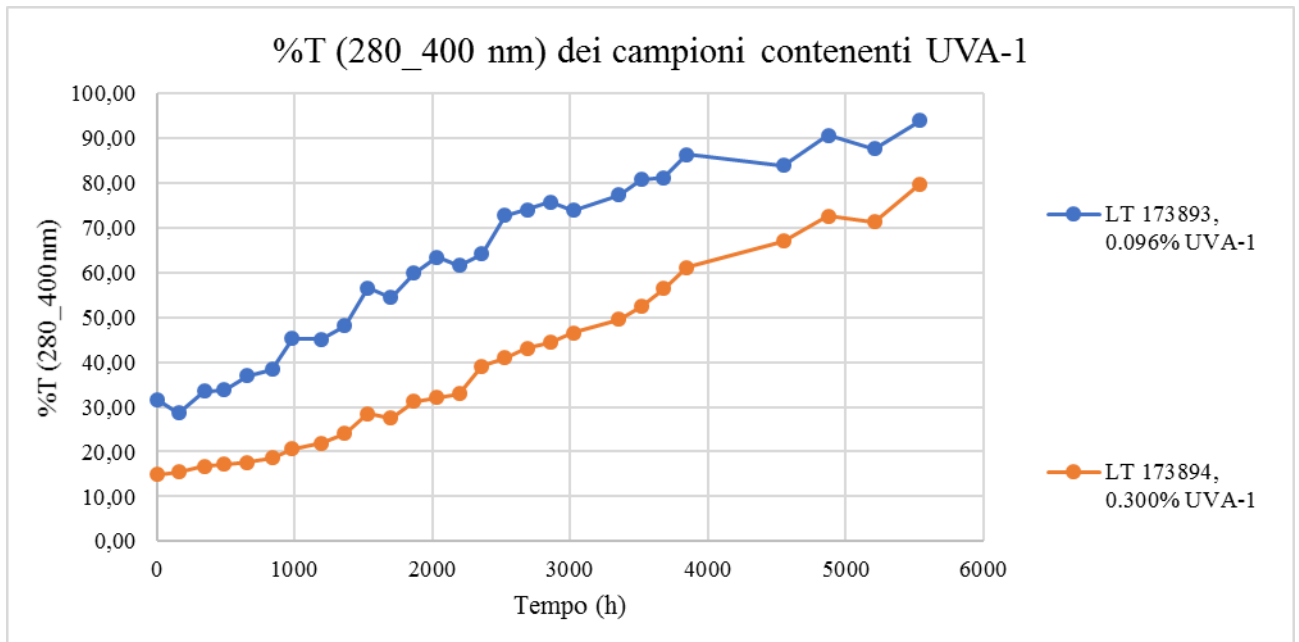
Le analisi dei campioni esposti al WOM per valutare la percentuale di luce trasmessa, inizialmente sono state fatte a cadenza settimanale, poi intorno alle 4000 ore di esposizione gli scarichi sono stati fatti ogni due settimane. Per i campioni esposti al WOM si sono eseguiti gli stessi confronti fatti per i campioni esposti in stufa e di seguito vengono riportati i grafici che riportano gli andamenti di %T (figure 41-50).



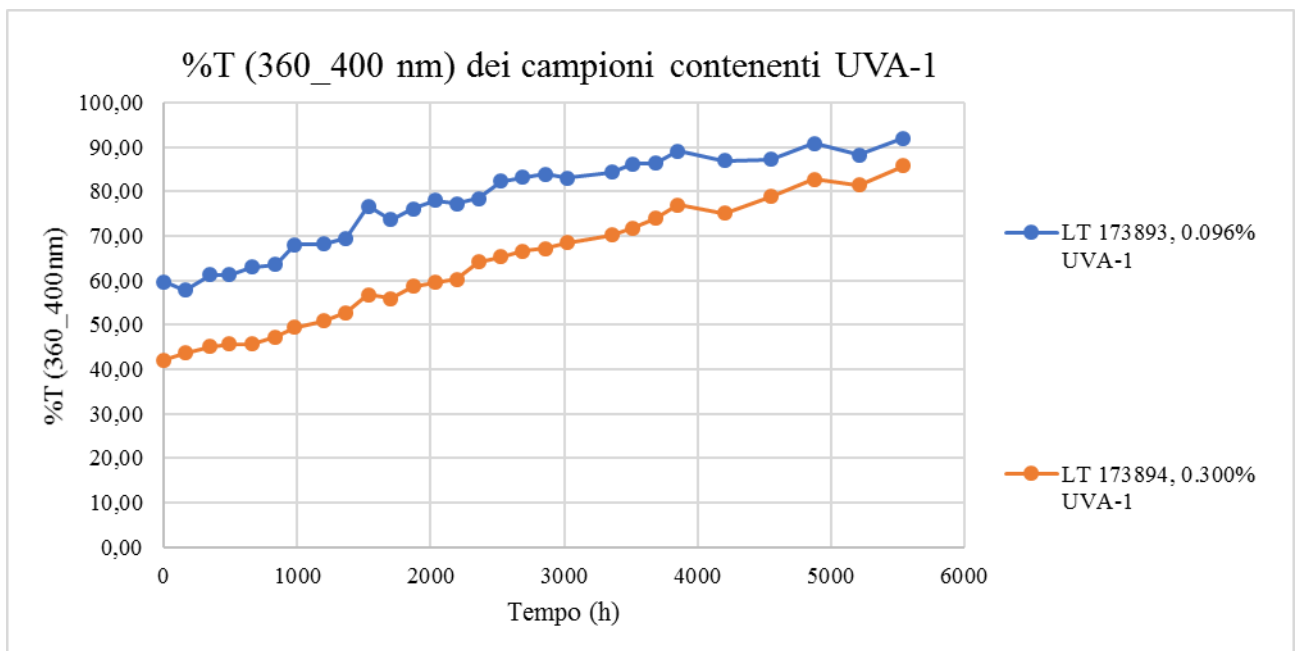
**Figura 41 Andamento della %T nell'intervallo tra 280-400 nm**



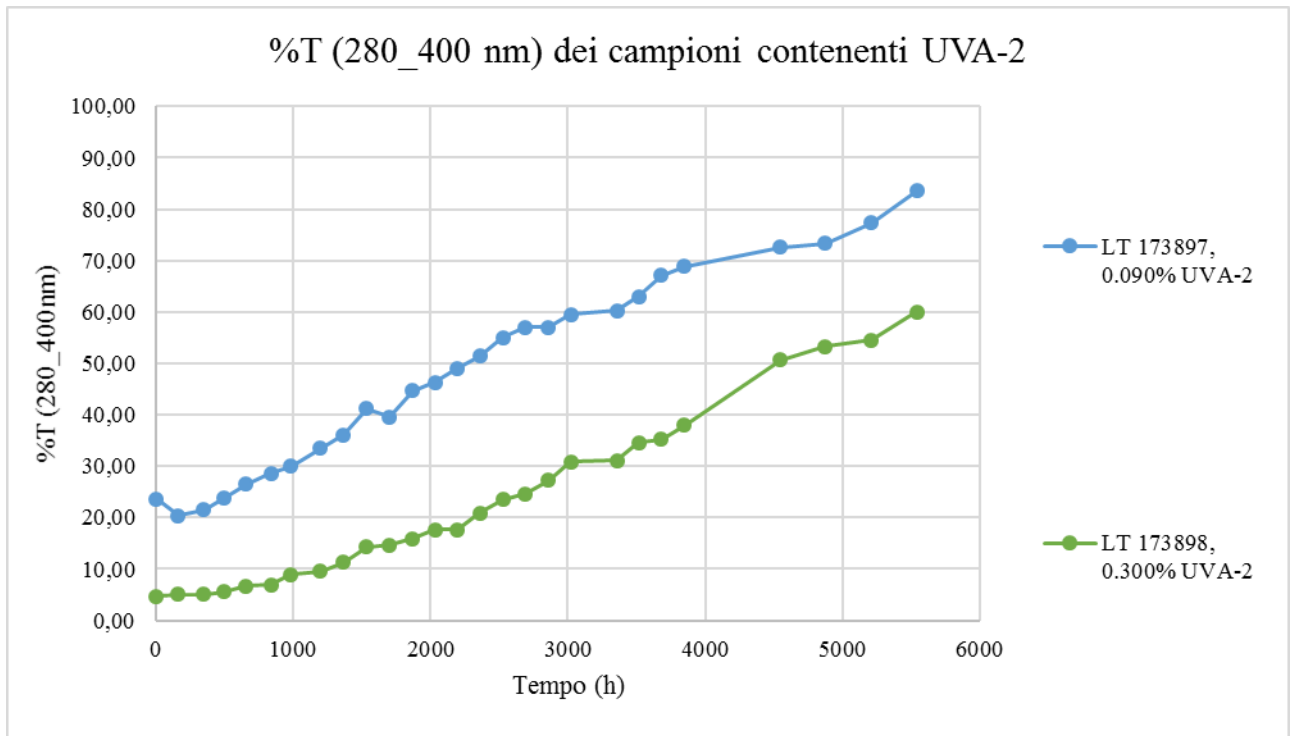
**Figura 42 Andamento della %T nell'intervallo tra 360-400 nm**



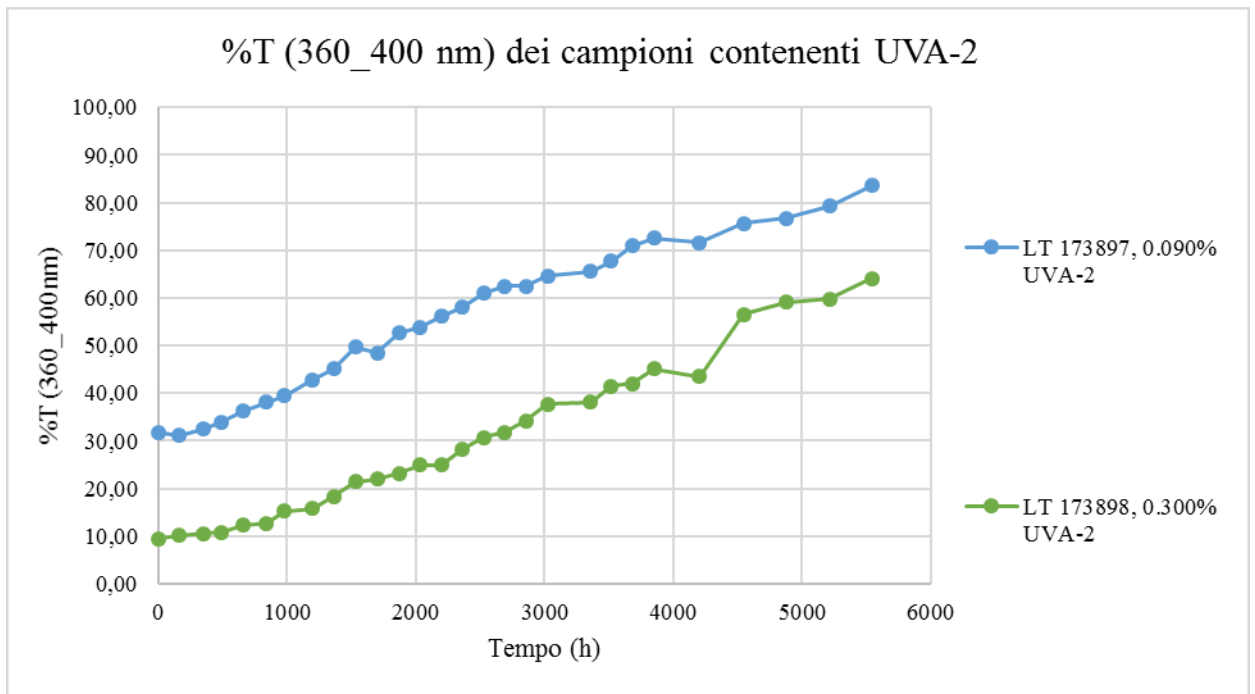
**Figura 43 Andamento della %T (280\_400 nm) dei campioni contenenti UVA-1**



**Figura 44 Andamento della %T (360\_400 nm) dei campioni contenenti UVA-1**

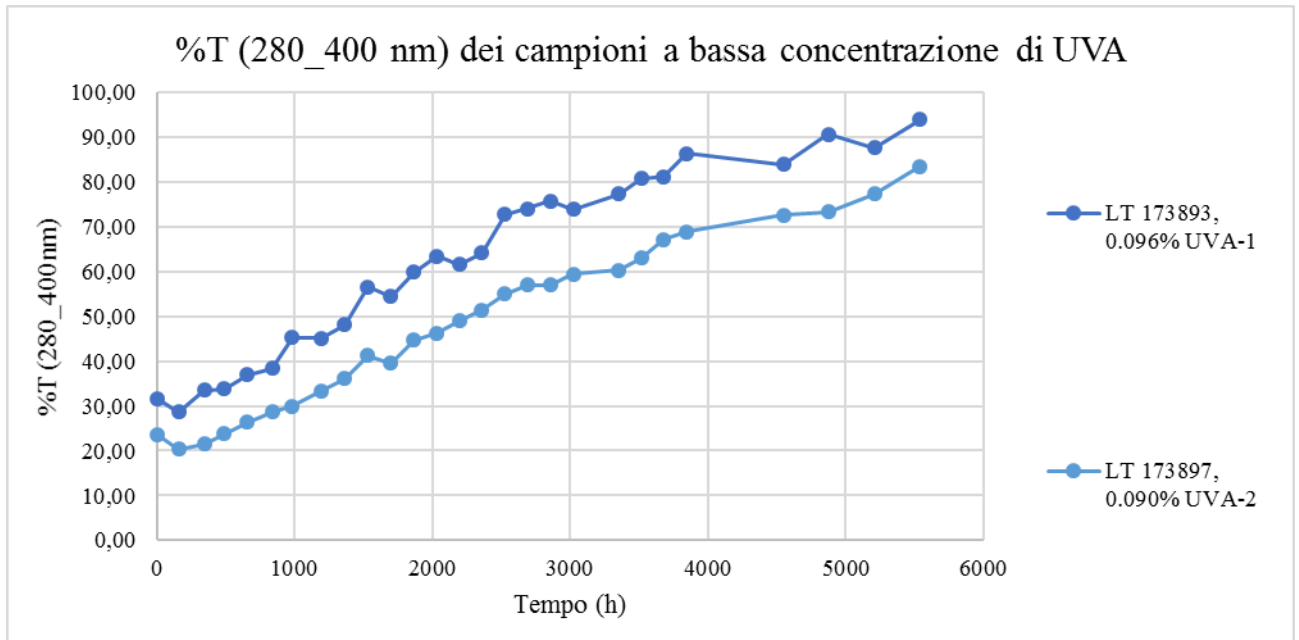


**Figura 45 Andamento della %T (280\_400 nm) dei campioni contenenti UVA-2**

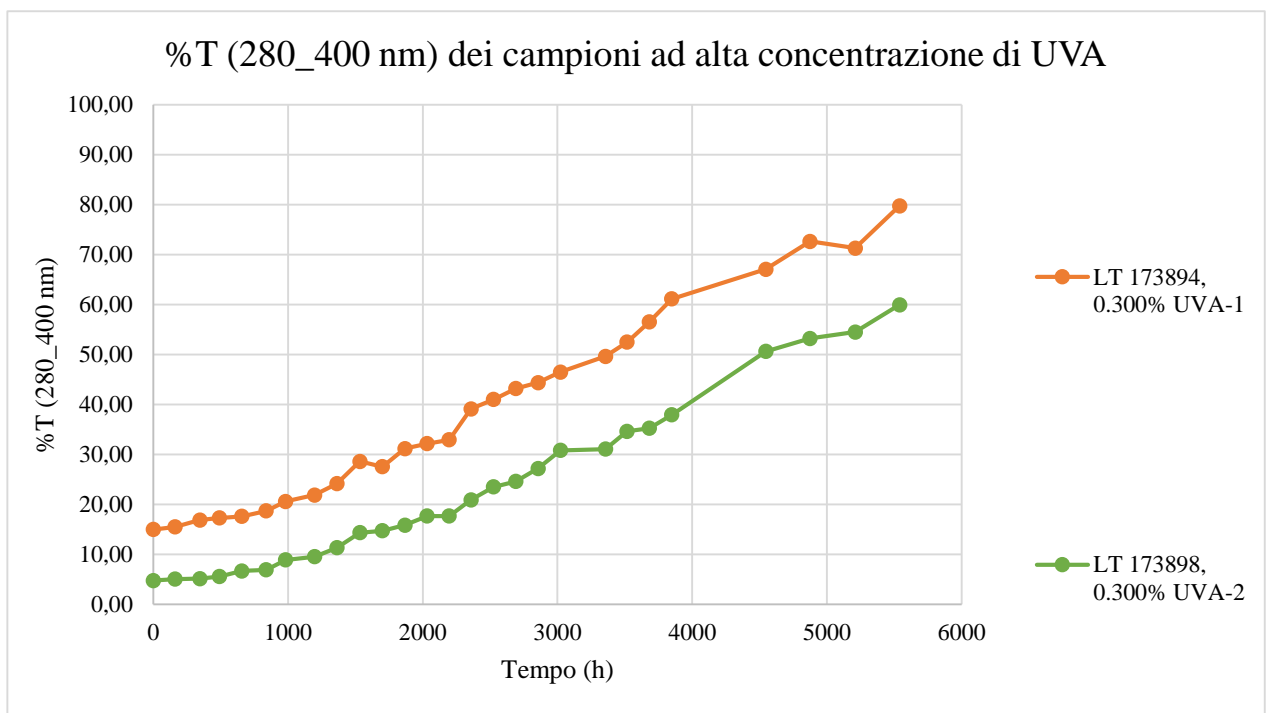


**Figura 46 Andamento della %T (360\_400 nm) dei campioni contenenti UVA-2**

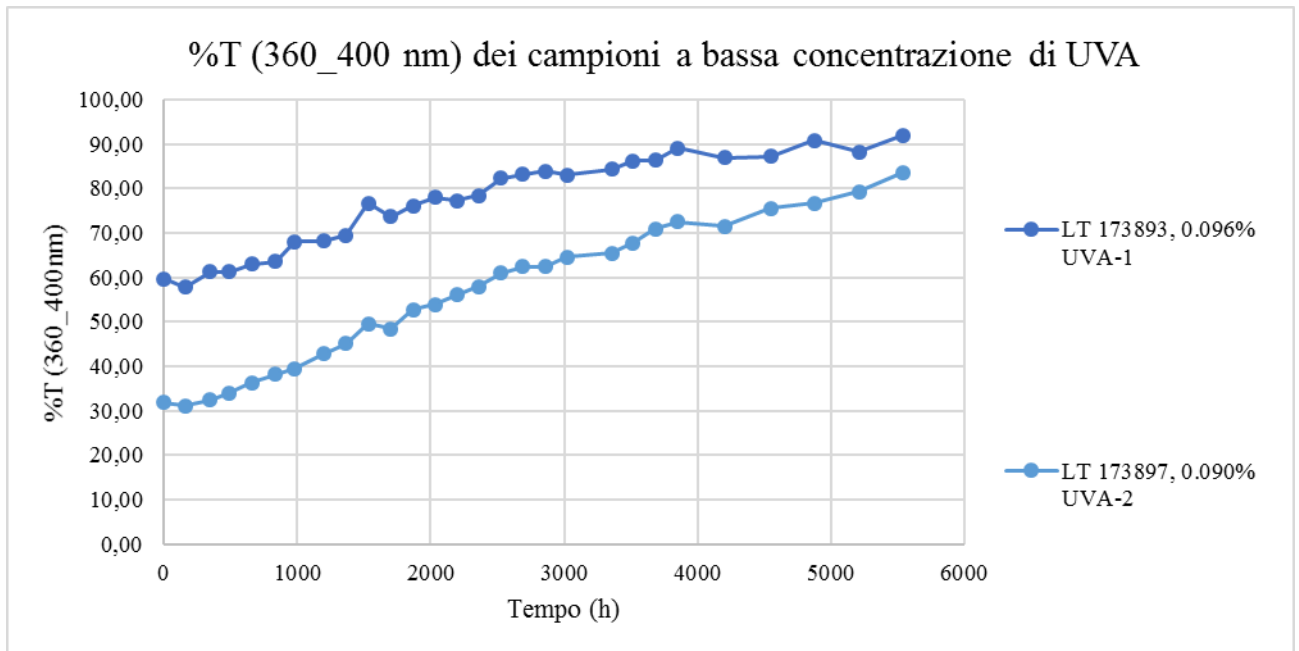
Quello che si può subito notare è che a differenza dei campioni esposti in stufa, per quelli esposti al WOM la differenza di trasmittanza tra i due livelli di concentrazione di entrambi gli assorbitori è osservata per tutto il tempo di esposizione. Inoltre la crescita della trasmittanza nel tempo ha un andamento diverso e più regolare.



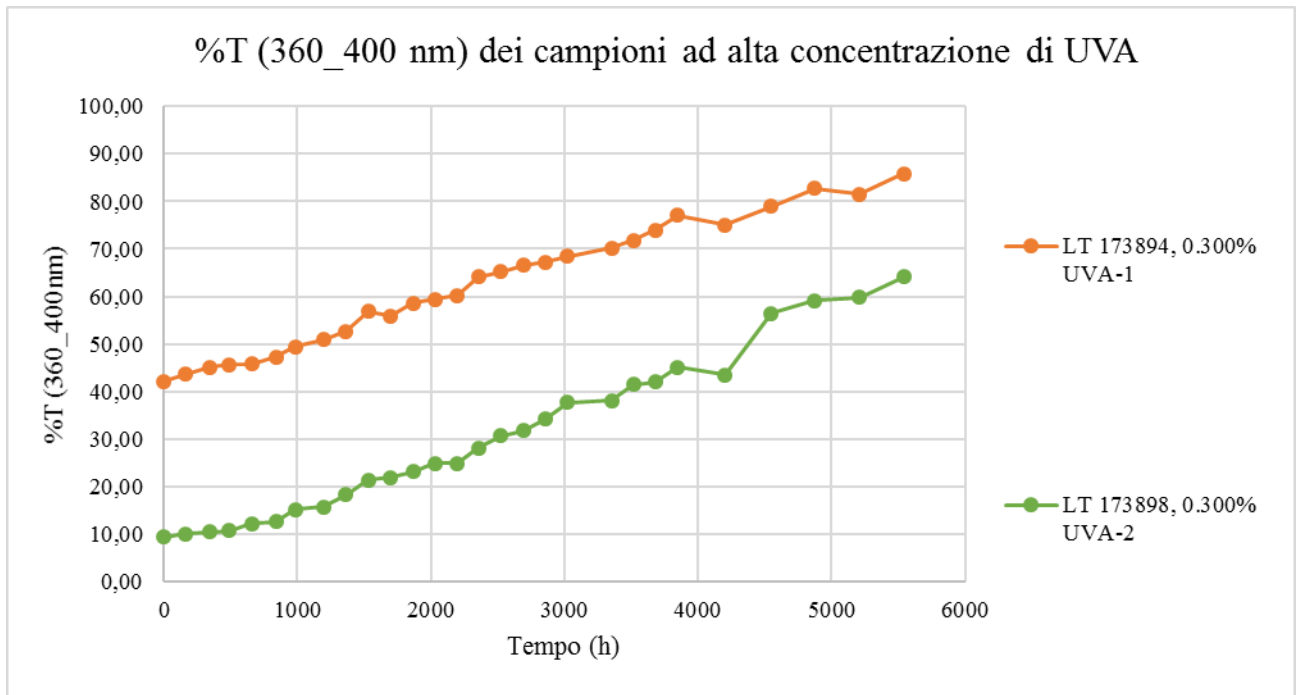
**Figura 47** Andamento della %T (280\_400 nm) dei campioni a bassa concentrazione di UVA



**Figura 48** Andamento della %T (280\_400 nm) dei campioni ad alta concentrazione di UVA



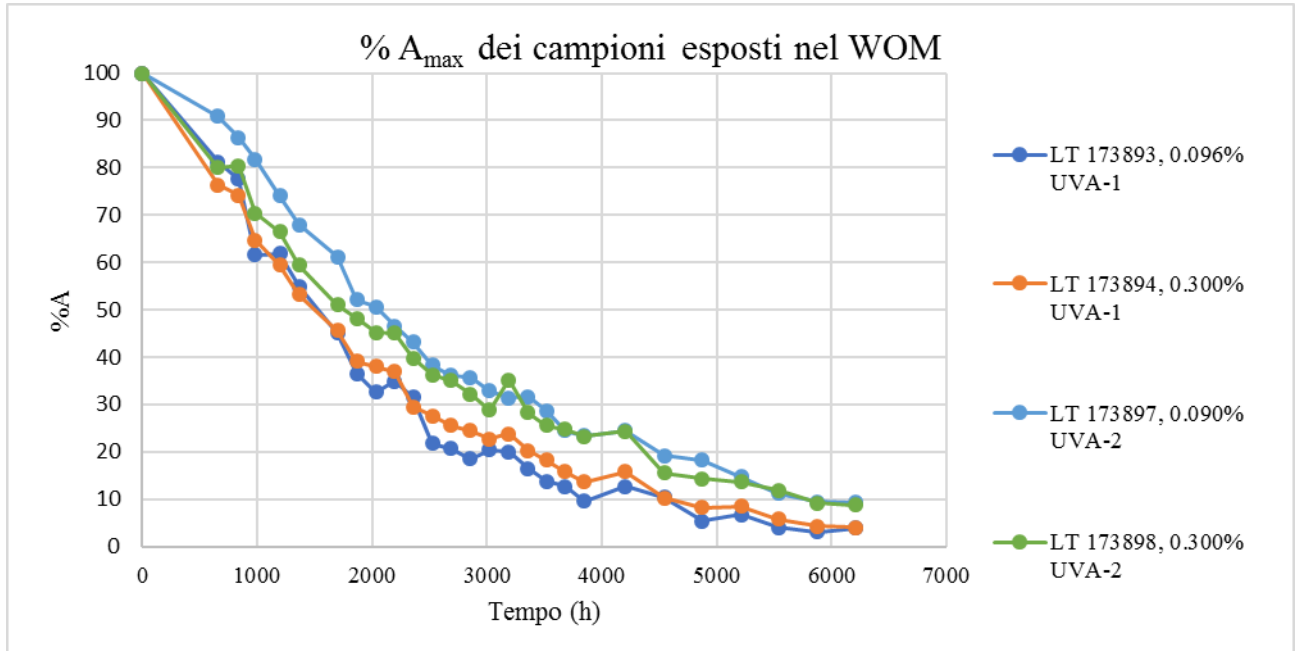
**Figura 49** Andamento della %T (360\_400 nm) dei campioni a bassa concentrazione di UVA



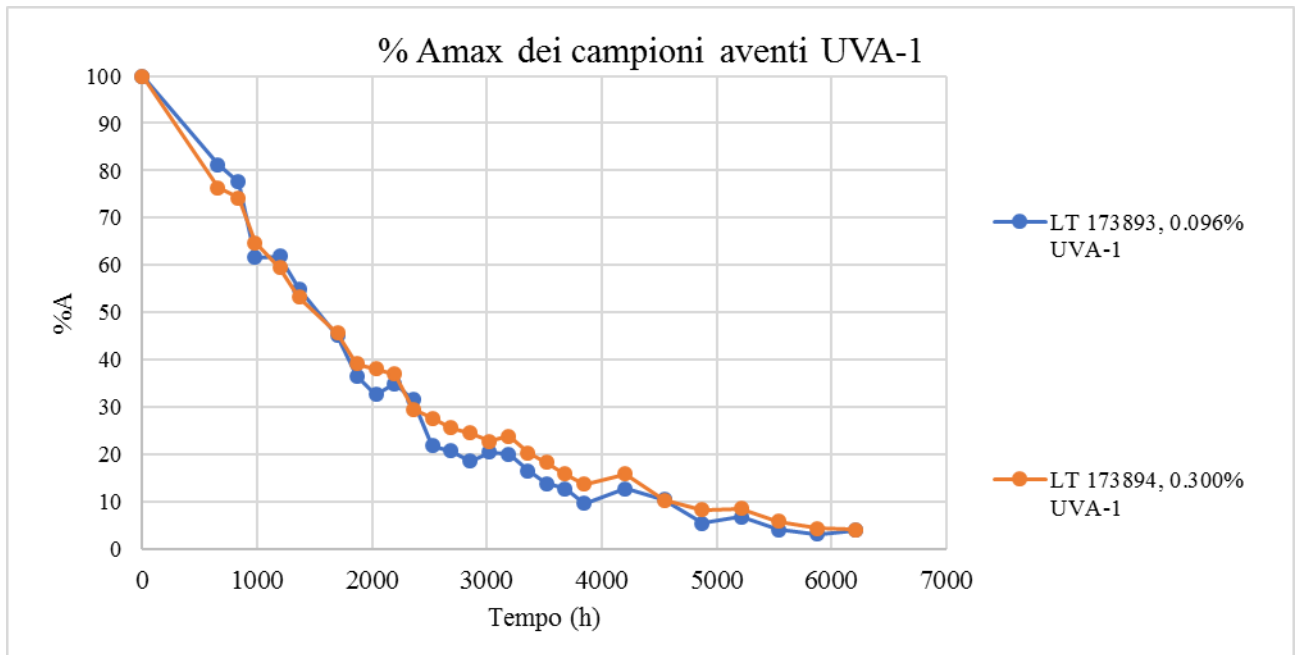
**Figura 50** Andamento della %T (360\_400 nm) dei campioni ad alta concentrazione di UVA



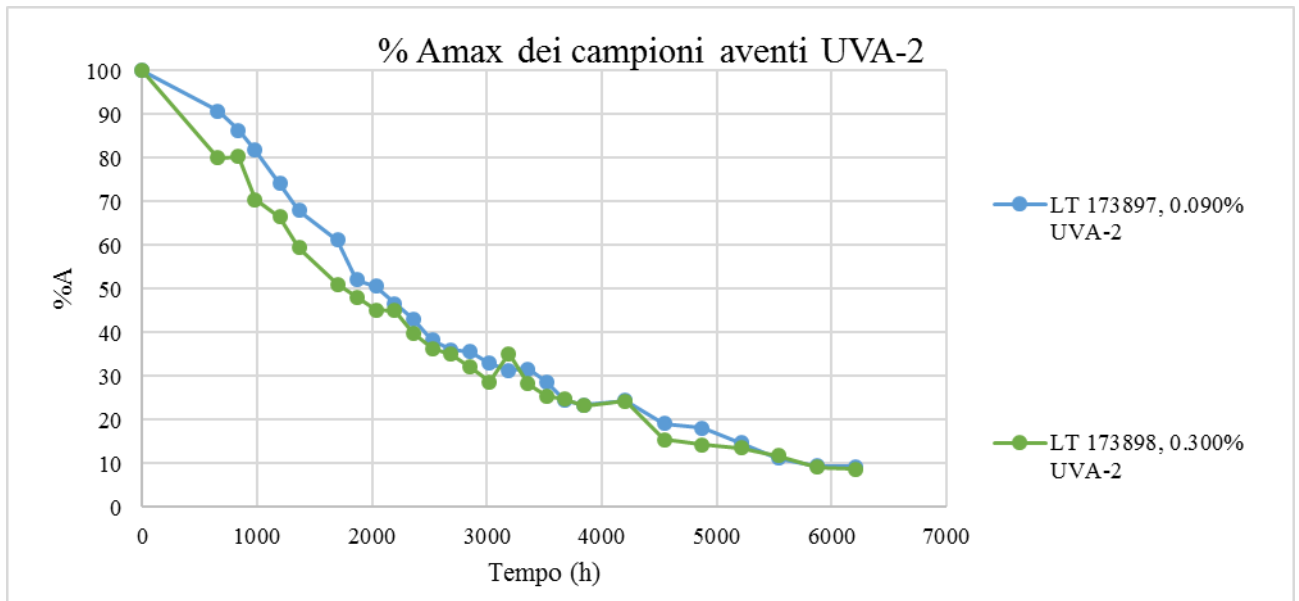
La stessa operazione di normalizzazione rispetto alla  $\lambda_{\max}$  di assorbimento è stata fatta anche per questo tipo di esposizione, perciò di seguito si riportano i dati relativi all'andamento nel tempo dell'assorbanza massima percentuale (figure 51-55).



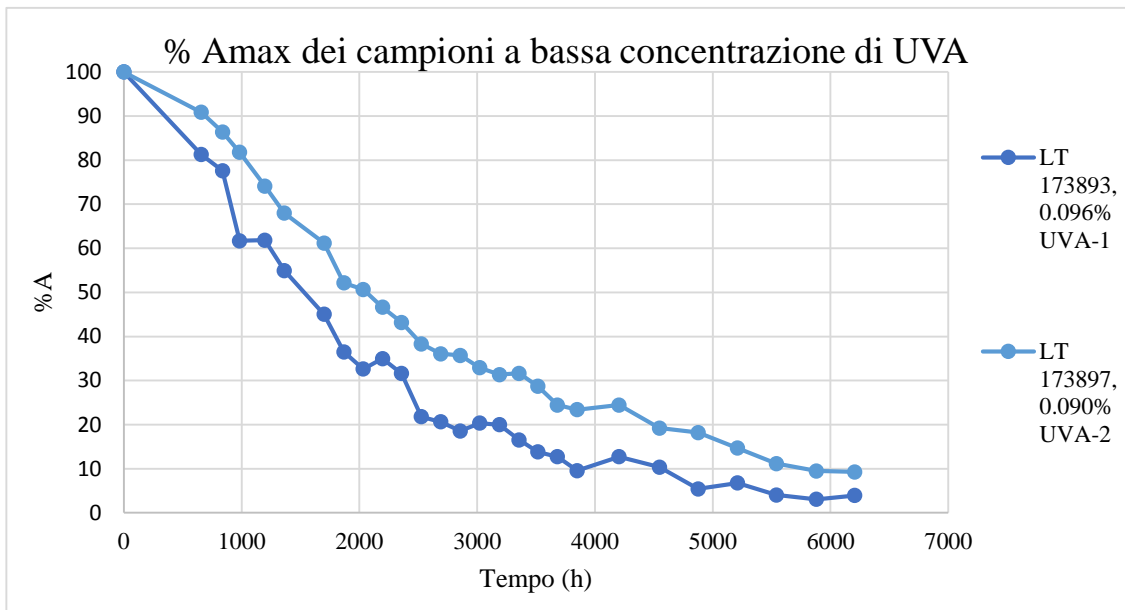
**Figura 51 %  $A_{\max}$  dei campioni esposti al WOM**



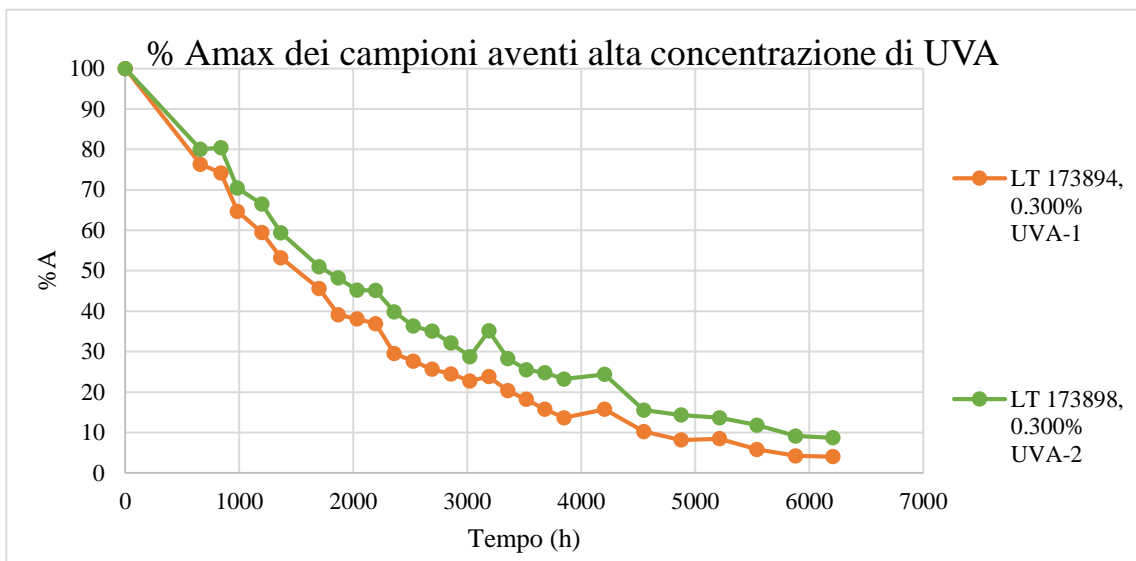
**Figura 52 % A<sub>max</sub> dei campioni contenenti UVA-1**



**Figura 53 % A<sub>max</sub> dei campioni contenenti UVA-2**



**Figura 54 % A<sub>max</sub> dei campioni a bassa concentrazione di UVA**



**Figura 55 % A<sub>max</sub> dei campioni aventi alta concentrazione di UVA**

I grafici della percentuale di assorbanza in funzione del tempo di esposizione permettono di evidenziare una differenza tra i due UVA (figure 54 e 55). I campioni aventi l'UVA-2 mostrano dei valori leggermente superiori a quelli dei rispettivi campioni aventi l'UVA-

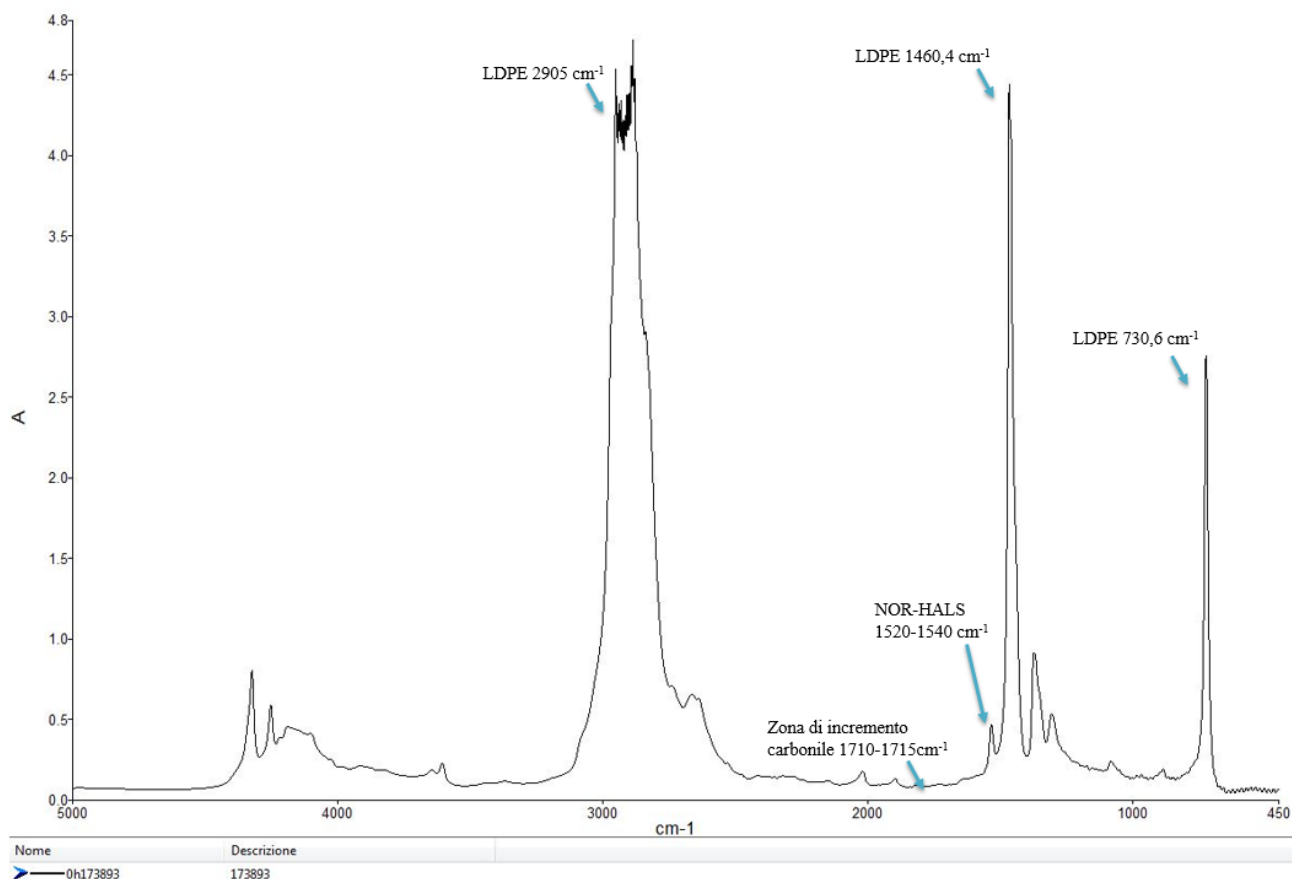
1. La differenza è più marcata per i campioni a bassa concentrazione di assorbitoro, ma in entrambi i casi la differenza emerge sin dall'inizio dell'esposizione e persiste per tutto il tempo successivo. Tale differenza denota che UVA-2 è leggermente più resistente all'irraggiamento luminoso di UVA-1, o, in altre parole, che è leggermente più fotostabile. Questo fenomeno si apprezza leggermente anche nelle curve di trasmittanza quando si considera l'intervallo 360-400 nm (figure 49 e 50), poiché la pendenza delle due curve è leggermente diversa, ma risulta più evidente con le curve di assorbanza relativa che normalizzano gli andamenti spettrali.

### **3.2.3 Spettroscopia IR**

Questa analisi è stata fatta per monitorare l'incremento di carbonile, indice del livello di ossidazione del polimero, che è a sua volta un'indicazione dello stato di degradazione del campione.

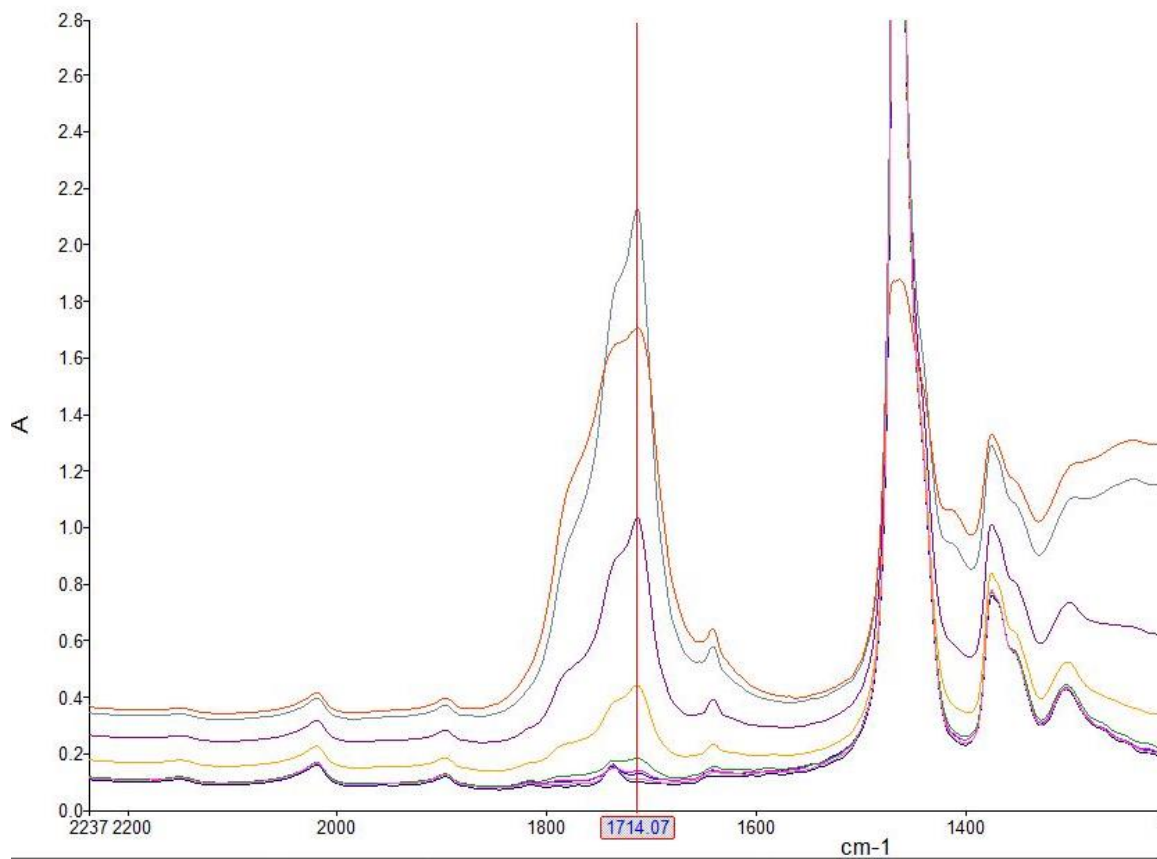
La figura 56 mostra lo spettro di un film di polietilene additivato con una NOR-HALS e un assorbitoro UV prima dell'esposizione in stufa o al WOM. Nell'immagine vengono anche indicati alcuni picchi caratteristici dei vari componenti. L'UVA non presenta bande rivelabili alle concentrazioni impiegate.

L'incremento di carbonile si manifesta come una banda piuttosto allargata centrata intorno a  $1710-1715\text{ cm}^{-1}$ . Poiché nessun componente della formulazione possiede gruppi carbonilici, la zona intorno a tale lunghezza d'onda si presenta inizialmente libera.



**Figura 56 Spettro IR**

Con l'aumentare del tempo di esposizione hanno inizio i processi di degradazione che portano quindi all'aumento del gruppo carbonilico. In figura 57 è riportata un'immagine che mostra l'aumento nel tempo del segnale relativo al CO in un film di LDPE non appartenente a questo studio:



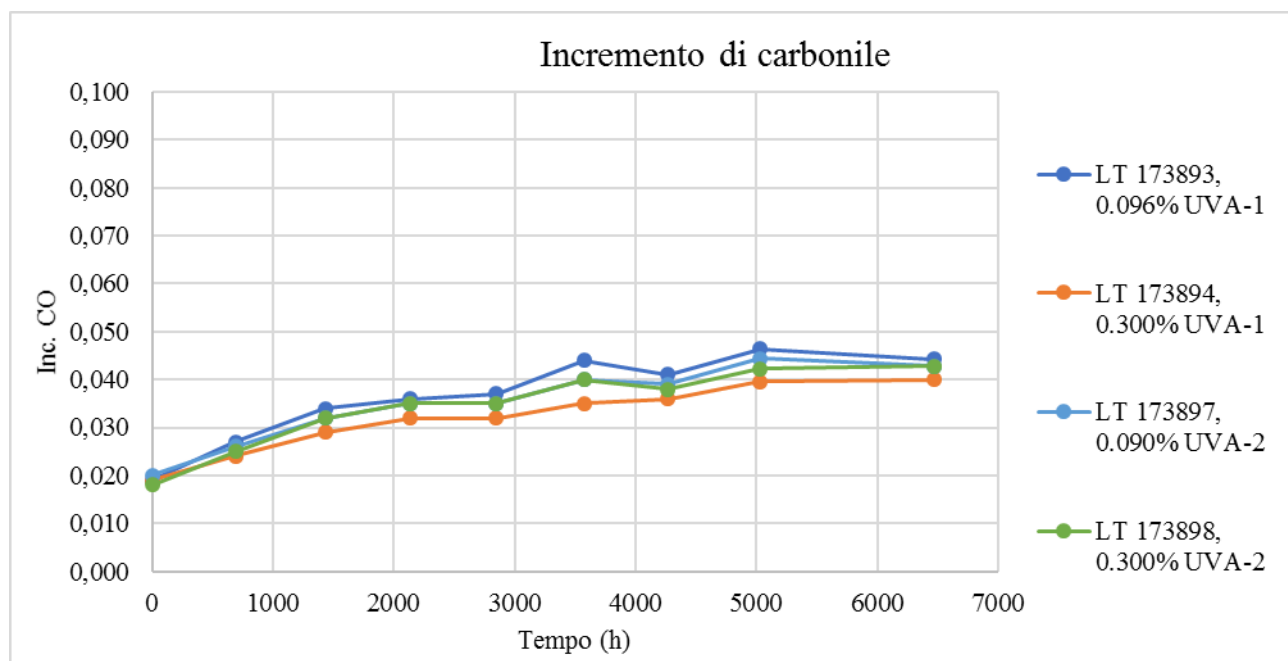
**Figura 57 Esempio di incremento di carbonile di un campione esposto (da 0 a 4500 ore)**

Questo tipo di analisi è stata fatta per i campioni che sono stati esposti in stufa e nel WOM.

### 3.2.3.1 Esposizione in stufa

Per i campioni esposti in stufa a 60°C, l'acquisizione dello spettro e il rispettivo calcolo di incremento di carbonile sono stati fatti mensilmente (circa ogni 720 ore).

Per tutti e quattro i campioni si è potuto notare che non vi è stato un elevato incremento dell'indice di carbonile.

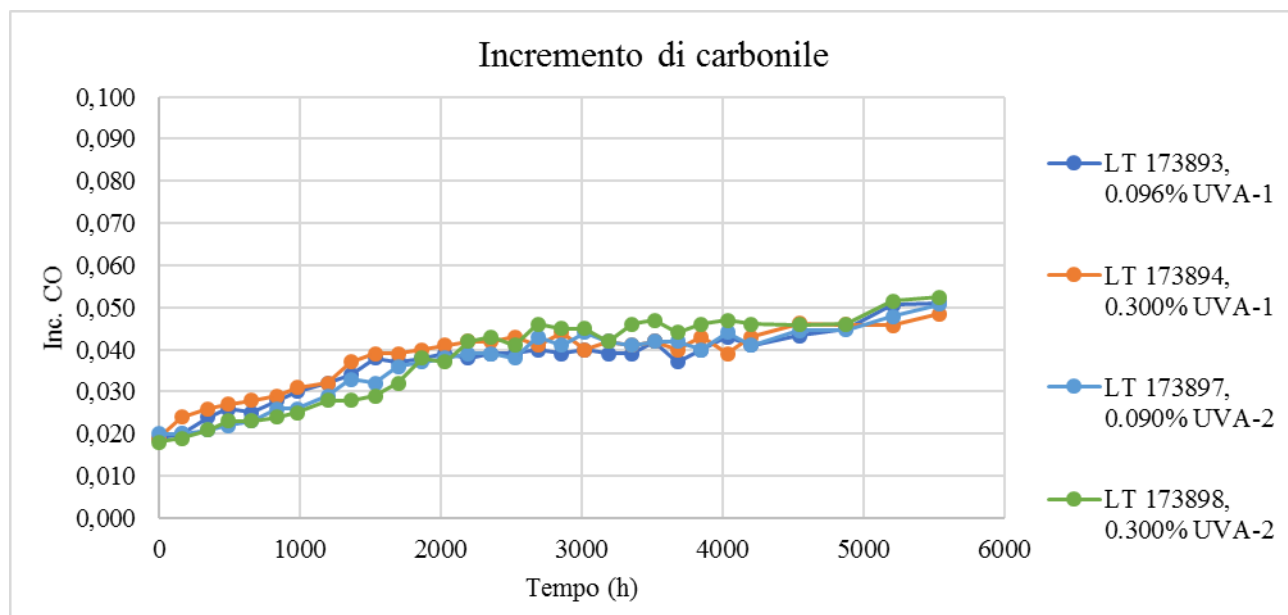


**Figura 58** Grafico relativo all'incremento di carbonile per i campioni esposti in stufa

Un valore di 0,04 di incremento carbonile, dopo il tempo di esposizione consentito dal presente lavoro di tesi, corrisponde ad un'ossidazione modesta della catena macromolecolare. Questo è conseguenza della stabilizzazione termica ad opera della NOR-HALS presente nella formulazione. Infatti gli additivi che operano come catturatori di radicali sono anche ottimi stabilizzanti termici, oltreché anti-UV, perché funzionano indipendentemente dal fatto che i radicali siano stati generati per via termica o per via fotochimica.

### 3.2.3.2 Esposizione artificiale in WOM

Inizialmente, per i campioni che sono stati esposti al WOM, l'acquisizione dello spettro e il rispettivo calcolo di incremento di carbonile, sono stati effettuati settimanalmente (circa ogni 168 ore), ma non vedendo grossi cambiamenti nei dati, si è deciso di allungare il periodo di tempo tra una valutazione e l'altra (scarichi bisettimanali, ogni 336 ore).



**Figura 59** Grafico relativo all'incremento di carbonile per i campioni esposti al WOM

Come si può osservare dal grafico, anche per questo tipo di esposizione i campioni non hanno ancora raggiunto, nei tempi consentiti dal presente lavoro di tesi, elevati valori di CO, sebbene si osservi, a parità di tempo di esposizione un valore di carbonile leggermente più alto per i campioni esposti al WOM, rispetto ai campioni esposti in stufa. In base all'esperienza acquisita in studi precedenti, a tempi più lunghi di esposizione il valore dell'incremento di carbonile ad un certo punto cresce molto rapidamente e corrisponde alla degradazione vera e propria del polimero. In stufa questo processo si verifica molto più lentamente, perché la radiazione elettromagnetica innesca molte più reazioni di auto-ossidazione rispetto al solo effetto della temperatura.



### 3.2.4 Proprietà meccaniche

Le proprietà meccaniche sono state testate per valutare l'allungamento a rottura dei campioni esposti. Questa proprietà è la più significativa nella valutazione della degradazione di film sottili.

#### 3.2.4.1 Esposizione artificiale in WOM

Per questo tipo di prove si sono previsti 10 set di campionamenti. Inizialmente le prove sono state effettuate con cadenza bisettimanale, poi dopo le prime due valutazioni, visto che i dati non mostrano dei grossi cambiamenti, si è deciso di allungare i tempi tra una valutazione e l'altra. L'esposizione è durata quasi 6000 ore e per tutti i campioni non si è riscontrata una perdita di proprietà meccaniche.

**Tabella 9** Dati relativi alle proprietà meccaniche

	Time:	Time:	Time:	Time:	Time:	Time:	Time:	Time:	Time:	Time:	Time:
	Hours	Hours	Hours	Hours	Hours	Hours	Hours	Hours	Hours	Hours	Hours
	0	346	657	1197	1676	2172	2690	3380	4085	5066	5975
Formulatione	% elong. residual	% elong. residual	% elong. residual	% elong. residual	% elong. residual	% elong. residual	% elong. residual	% elong. residual	% elong. residual	% elong. residual	% elong. residual
LT 173893, 0.096% UVA-1	100,0	98,8	91,5	101,0	101,1	98,0	102,6	102,6	98,4	105,1	104,7
LT 173894, 0.300% UVA-1	100,0	99,9	97,8	100,0	103,2	103,8	104,3	107,7	100,9	108,5	103,3
LT 173897, 0.090% UVA-2	100,0	96,8	95,6	97,8	100,5	100,9	102,8	99,0	99,7	100,7	105,0
LT 173898, 0.300% UVA-2	100,0	97,6	97,4	104,3	108,2	103,6	110,3	106,5	104,9	105,1	107,9

Le fluttuazioni sono spiegabili con l'incertezza della misura sperimentale. In effetti quasi tutti i valori eccedono sia pure di poco il 100% e ciò può essere interpretato con fenomeni di cristallizzazione secondaria del polimero per effetto della temperatura che aumenta la cristallinità e di conseguenza le proprietà meccaniche. La stabilizzazione impartita ai film di questo lavoro per consentire la valutazione delle proprietà degli UVA è stata più che sufficiente, in quanto a fine esposizione i film avevano mantenuto completamente le proprietà meccaniche iniziali.

## CAPITOLO 4

### CONCLUSIONI

Dalle varie analisi effettuate sui campioni, oggetto della presente tesi, è possibile trarre le seguenti conclusioni.

Per quanto concerne la valutazione della migrazione degli assorbitori UV, si è riscontrato che, sia per alte concentrazioni di UVA-1 che di UVA-2, se i campioni sono conservati a temperatura ambiente, nessuno di essi presenta blooming in superficie. Ciò invece non si verifica se i campioni vengono tenuti in stufa a 60°C e con ventilazione forzata, dove si osserva che entrambi i campioni, intorno a 1100 ore di esposizione, manifestano un leggero blooming; questo perché l'elevata temperatura, presente all'interno della stufa, accelera il processo di migrazione dell'additivo. In conclusione la compatibilità dei due assorbitori con la matrice polimerica si può considerare equivalente, poiché hanno mostrato lo stesso comportamento a temperatura ambiente e a 60°C.

Sia per esposizione in stufa a 60°C che al WOM si osserva un rapido aumento della trasmittanza che corrisponde alla perdita dell'additivo. Nel primo caso, in accordo con l'osservazione visiva del blooming, ciò è dovuto alla migrazione e successiva volatilizzazione dell'assorbitore UV. Nel caso del WOM la perdita di UVA è attribuibile prevalentemente all'effetto di degradazione fotochimica, che risulta essere comunque più lento rispetto alla perdita fisica che si riscontra in stufa a 60°C.

Le misure di trasmittanza, trasformate in assorbanza relativa percentuale dei campioni esposti al WOM hanno mostrato che la fotostabilità di UVA-1 è leggermente inferiore di UVA-2. Questa informazione è utile nell'impiego degli UVA come sinergisti di stabilizzanti luce, come per esempio NOR-HALS, per le applicazioni in film sottili di polietilene come coperture delle serre. La fotostabilità leggermente inferiore di UVA-1 può essere compensata aumentando leggermente la concentrazione di questo additivo nelle formulazioni; così facendo si migliora la sua prestazione allungandone la sua durata come agente protettivo dello stabilizzante luce e del film plastico. Nello stesso tempo UVA-1 è interessante per questa applicazione, poiché il suo spettro è tale da non interferire con l'attività dei bombi e un modesto aumento di concentrazione nel film polimerico non accresce sensibilmente l'assorbimento nella regione 360-400 nm, dove

gli insetti impollinatori necessitano di avere un'elevata trasmittanza della luce, per consentire loro un adeguato orientamento.

## BIBLIOGRAFIA

1. Quotidiano online Polimerica, “Tutti i numeri della plastica europea”, Novembre **2015**
2. K.Vittova, “Feeding the 2050 Scenario? Contribution of plastic films in a global food supply”, Agricultural Film Conference, **2014**, Barcellona
3. A.J.Peacock, “Handbook of Polyethylene structures, properties and applications”, Marcel Dekker, New York, **2000**, p.1-25,
4. D.W.Van Krevelen, “Properties of polymers”, Elsevier, Amsterdam, p.167
5. K.Schwarzenbach, B.Gilg, D.Müller, Dr.G.Knobloch, J.-R.Pauquet, P.Rota-Graziosi, A.Schmitter, J.Zingg in “Plastics Additives Handbook”, Zweifel H. ed., **2001**, Hanser, München, p.1-137;
6. F.Gugumus in “Plastics Additives Handbook”, Zweifel H. ed., 2001, Hanser, Munich, p.141-425;
7. J.F.Rabek, “Photostabilization of polymers”, Elsevier, **1990**, p.231
8. E.Baeza, J.C.López, *Acta Horticulturae*, 956, **2012**, p.429-430
9. A.Wegmann, A.Le Gal, D. Müller in “Handbuch Kunststoff-Additive”, Hanser, München, **2016**, p.21
10. E.Pedemonte, “Fondamenti di struttura, proprietà e tecnologia dei polimeri”, Edizioni Nuova Cultura, **2011**, p.212
11. N.C.Billingham, in “Plastics Additives Handbook”, Zweifel H. ed., **2001**, Hanser, Munich, p.1017-1046;
12. H.Zweifel, “Stabilization of polymeric materials”, Springer, Berlin, **1998**

