

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

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

Film di LDPE per uso agricolo additivati con una nuova NOR-HALS: produzione e studio di weathering

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Lorenzo Malacart

RELATORE

Chiar.mo Prof. Loris Giorgini

CORRELATORE

Dott.ssa Gloria Galbiati

Anno Accademico 2017-2018

“Il campo della stabilizzazione è vastissimo”

| | | |
|----------|--|----|
| 1. | Introduzione..... | 7 |
| 1.1. | Mercato delle materie plastiche..... | 7 |
| 1.2.1. | Applicazioni principali dei manufatti plastici..... | 12 |
| 1.2.2. | Proprietà di un film per serra..... | 14 |
| 1.3. | Il futuro dell'agricoltura protetta..... | 20 |
| 1.4. | LDPE (Low Density Poly Ethylene)..... | 24 |
| 1.4.1. | Storia..... | 25 |
| 1.4.2. | Proprietà e caratteristiche LDPE..... | 26 |
| 1.4.2.1. | Cristallinità..... | 26 |
| 1.4.2.2. | Cinetica e termodinamica..... | 27 |
| 1.4.2.3. | Conformazioni supramolecolari da cristallizzazione dal fuso..... | 28 |
| 1.4.2.4. | Densità..... | 29 |
| 1.4.2.5. | Proprietà meccaniche..... | 30 |
| 1.4.2.6. | Range di fusione..... | 32 |
| 1.4.2.7. | Transizione vetrosa..... | 32 |
| 1.4.2.8. | Proprietà ottiche..... | 33 |
| 1.4.3. | Processo di polimerizzazione..... | 33 |
| 1.4.4. | Produzione dei manufatti..... | 34 |
| 1.4.4.1. | Estrusione dei masterbatch..... | 34 |
| 1.4.4.2. | Filmatura in bolla..... | 36 |
| 1.4.5. | Degradazione del polietilene..... | 38 |
| 1.4.5.1. | Meccanismo di degradazione: autossidazione..... | 39 |
| 1.5. | Additivi..... | 43 |
| 1.5.1. | Tipologie..... | 43 |
| 1.5.2. | HALS (Hindered Amine Light Stabilizer)..... | 44 |
| 1.6. | Weathering..... | 48 |
| 1.6.1. | Radiazione solare..... | 49 |

| | | |
|-----------|--|----|
| 1.6.2. | Assorbimento della radiazione UV..... | 52 |
| 1.6.3. | Diffusione della radiazione UV..... | 52 |
| 1.6.4. | Temperatura..... | 53 |
| 1.6.5. | Acqua..... | 54 |
| 1.6.6. | Effetti legati ad altri fattori..... | 55 |
| 1.6.9. | Esposizione Outdoor..... | 55 |
| 1.6.9.1. | Esposizione outdoor accelerata..... | 57 |
| 1.6.8. | Siti di esposizione di riferimento Atlas..... | 58 |
| 1.6.7. | Misurazione dei parametri di esposizione [30]..... | 60 |
| 1.6.10. | Esposizione artificiale accelerata..... | 62 |
| 1.6.10.1. | Dispositivi a fluorescenza UV..... | 63 |
| 2. | Scopo..... | 65 |
| 3.1. | Esposizioni..... | 71 |
| 3.1.1. | Weathering accelerato artificiale..... | 71 |
| 3.2. | Preparazione campioni e risultati..... | 74 |
| 3.2.1. | Produzione dei masterbatch..... | 74 |
| 3.2.3. | Strumentazione utilizzata..... | 77 |
| 3.2.4. | Riepilogo degli studi effettuati sui film..... | 80 |
| 4. | Risultati e Discussione..... | 81 |
| 4.1.1.1. | Analisi preliminari..... | 81 |
| 4.1.1.2. | Risultati delle esposizioni..... | 84 |
| 5. | Conclusioni..... | 93 |
| 6. | Bibliografia..... | 95 |

1. Introduzione

1.1. Mercato delle materie plastiche

A partire dal secondo dopoguerra, la produzione di materiali polimerici ha conosciuto un trend di crescita esponenziale fermato solo dalla crisi energetica del '73 e dalla grande recessione del 2009. Da allora la crescita è tornata ad aumentare e secondo le stime di uno studio di Roland Geyer pubblicato nel 2017 su Science Advances [1], basate sull'andamento produttivo attuale, nel 2050 l'umanità avrà prodotto più di 26 miliardi di tonnellate di materiali plastici. Il Grafico 1 riporta l'andamento dei volumi di produzione globali dei manufatti plastici dal 1950 al 2016, secondo le analisi di PlasticsEurope.

Parallelamente alla produzione, la ricerca in questo campo ha portato alla sintesi di decine di polimeri differenti, partendo dal più noto polietilene per arrivare al PEEK, ai copolimeri, a leghe di diversi polimeri ed alla produzione di materiali compositi.

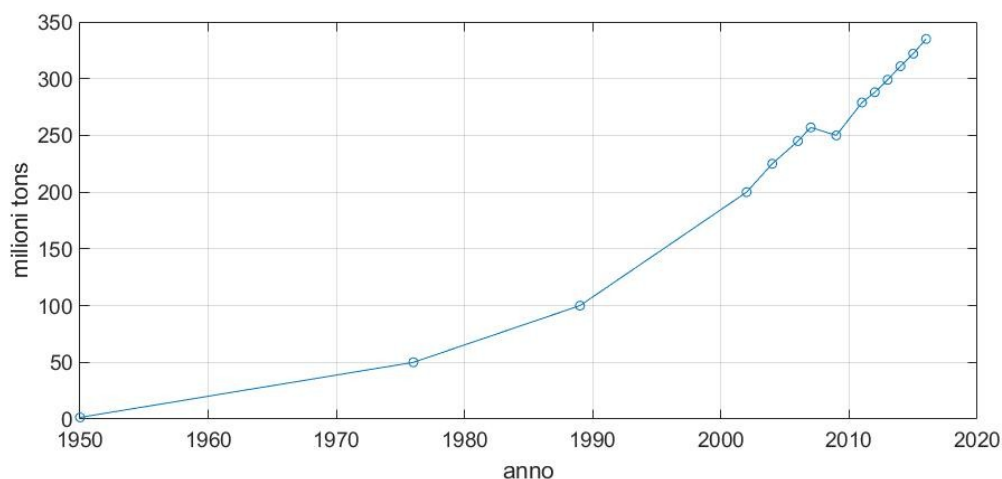


Grafico 1 - Andamento della produzione globale di materie plastiche dal 1950 al 2016 (include termoplastici, termoindurenti, poliuretani, adesivi, coprenti e sigillanti. Sono escluse le fibre poliacriliche e di PP, PA e PET).
Fonte: PlasticsEurope [2].

La crescita della produzione è stata sostenuta dal basso costo delle materie prime (petrolio), dai bassi costi di processo e dalle ottime proprietà meccaniche dei materiali, unite ad una sorprendente leggerezza. Ciò ha portato ad una graduale sostituzione dei materiali metallici più costosi e soprattutto più pesanti. La ricerca nella sostituzione dei componenti metallici con quelli polimerici è tuttora in atto e sta conoscendo grande sviluppo grazie all'avvento dei materiali compositi, soprattutto nei settori automotive, aerospaziale ed edilizia.

È opportuno considerare anche i benefici sociali apportati da questi materiali grazie al loro impiego nei vari settori industriali. L'utilizzo nel packaging alimentare garantisce la conservazione di cibo e acqua molto più a lungo, permettendo di trasportare acqua potabile in territori che altrimenti ne sarebbero privi e proteggendo gli alimenti dall'ossigeno e dai microrganismi in maniera più efficace.

Le fibre sintetiche permettono di ottenere capi d'abbigliamento a basso prezzo, partendo sia da polimeri vergini che dal riciclo.

Il settore medico ha conosciuto grandi progressi grazie ai manufatti plastici monouso che garantiscono la sicurezza dei pazienti, oltre alla possibilità di creare protesi ed impianti compatibili con l'organismo umano.

A tutto ciò bisogna aggiungere l'elevato risparmio energetico che questi materiali sono in grado di garantire. Per esempio, l'utilizzo di coibentazioni in materiale plastico permette di risparmiare 250 volte l'energia servita per la loro produzione (stima riportata di PlasticsEurope) [2], consentendo inoltre di recuperare energia chimica per combustione a fine vita. Nel settore dei trasporti, si stima che una riduzione del peso di un veicolo del 10% comporti una riduzione dei consumi di carburante del 5-7%, incidendo positivamente sulle emissioni di anidride carbonica in atmosfera. Uno studio del 2007 condotto da GUA (Gesellschaft für umfassende Analysen GmbH), per conto di PlasticsEurope [3], mostra come i contenitori in PET per le bevande, confrontati con quelli in vetro o in metallo, riducano il consumo energetico, legato alla produzione, del 52% (83.2 GJ/y nella sola Europa). Secondo lo stesso studio l'impiego di film plastici nella copertura e protezione delle coltivazioni ha portato ad una riduzione dei consumi di acqua e corrente elettrica e ad un calo nelle emissioni in atmosfera del 55% (4.3 milioni di tonnellate di CO₂ equivalente/anno nella sola Europa). Un altro studio di Hocking, M.B del 1994 [4] mostra come il singolo utilizzo di un bicchierino da caffè in polistirene sia energeticamente più conveniente rispetto ai molteplici utilizzi e lavaggi di una tazzina ceramica.

Un leader in rapida espansione in questo campo è la Cina, che attualmente produce il 29% dei materiali plastici a livello globale (Figura 1).

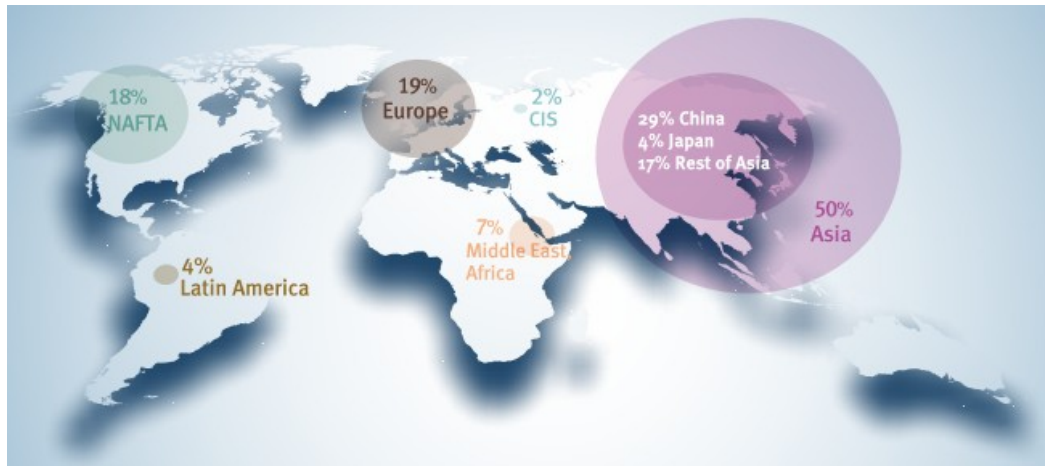


Figura 1 - Distribuzione globale della produzione di materie plastiche nel 2016 (vengono considerati solo termoplastici e poliuretani). Fonte: PlasticsEurope [2].

Gran parte dei manufatti plastici sono composti da uno di questi 4 polimeri: PE (polietilene nelle sue varie forme), PP (polipropilene), PVC (polivinilcloruro) e PS (polistirene). Nel 2016 in Europa la domanda di questi polimeri è stata: 19.3% PP, 17.5% LDPE/LLDPE, 12.3% HDPE/MDPE, 10% PVC e 6.7% PS/PS-E. Si può notare come il polietilene sia il materiale più richiesto in assoluto poiché unisce buone proprietà ottiche e meccaniche ad una facile lavorazione a bassi costi.

Per quanto riguarda l'Europa nel 2016 ha prodotto 60 milioni di tonnellate di materiali plastici, circa il 19% della produzione globale.

Gli stati europei si presentano, più che altro, come trasformatori di polimeri in prodotti finiti. Nel 2016 la domanda europea di materiali plastici è stata di 49.9 milioni di tonnellate, con Germania e Italia in testa, le quali ricoprono il 40% della domanda totale.

Nell'Unione Europea l'industria della plastica, che comprende produttori, trasformatori e costruttori di macchinari, accoglie più di 1.5 milioni di lavoratori in più di 60mila imprese, generando un volume d'affari superiore a 350 miliardi di euro.

Nel 2016, l'Unione Europea ha registrato un'esportazione di prodotti plastici per un totale di 15 miliardi di euro, dimostrando come questo settore sia un anello importante nell'economia.

Il Grafico 2 riporta i diversi utilizzi dei vari materiali polimerici e la loro frazione percentuale sul totale prodotto.

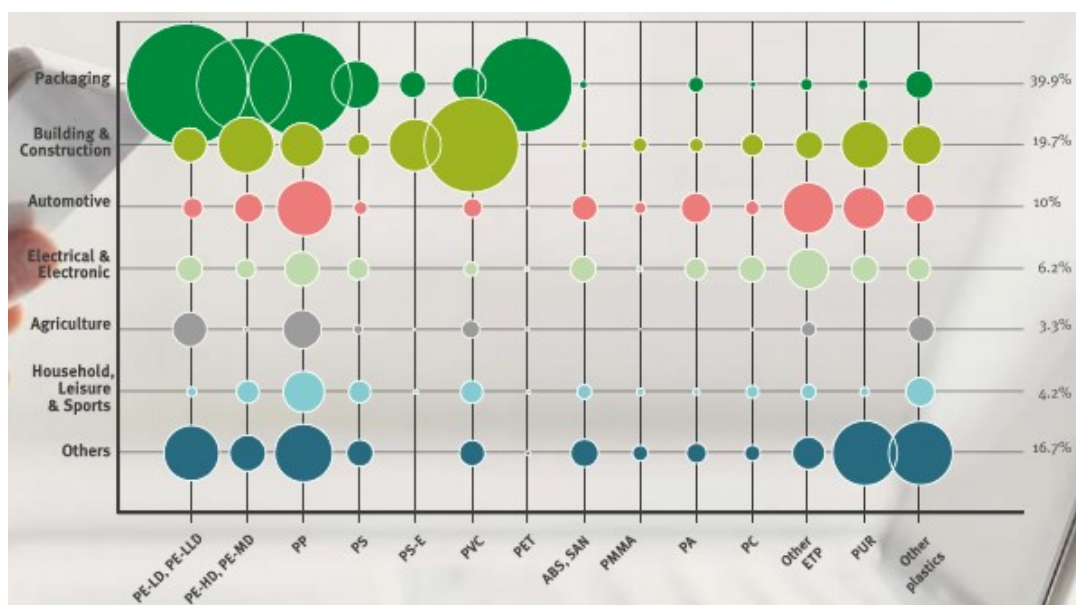


Grafico 2 - Impiego dei materiali plastici nei vari settori industriali di EU-28+NO/CH nel 2016. Fonte: PlasticsEurope [2].

1.2. Colture protette: inizi, benefici e mercato

L'utilizzo in agricoltura dei materiali plastici risale agli anni '50, in seguito alla sostituzione delle serre di vetro, molto costose e fragili. Pare che il primo ad utilizzarli fu il professor E.M. Emmert che, non potendo permettersi una serra in vetro, decise di coprire la struttura con un telo in polietilene. Nel 1964 venne istituito l'International Committee for Plastics and Agriculture (CIPA) e venne coniato il termine "plasticoltura". Da allora i polimeri sono impiegati regolarmente nelle coltivazioni ed i film agricoli sono diventati, da semplici coperture a basso costo, manufatti funzionali che possono condizionare in maniera significativa la produzione, il tempo di crescita e la qualità dei prodotti orticoli.

Studi effettuati nel 2000 (Tabella 1) mostrano come globalmente esistano due aree geografiche con elevato impiego di film agricoli: una zona asiatica comprendente Cina, Giappone e Corea, con il 60% di colture protette globali ed i paesi mediterranei con il 30%, in particolare Italia e Spagna. La superficie agricola globale coperta con film è aumentata di circa il 20% ogni anno, partendo da 100'000 ettari nel 1980 ed arrivando a più di 485'000 ettari nel 2000. La crescita più importante è avvenuta in Cina dove si è passati da 6'500 ettari a più di 200'000 ettari [5].

Tabella 1 - Superficie agricola protetta nel 1999 in ettari. Fonte: Plasticulture [6]

| Area Geografica | Serre e tunnel grandi | Tunnel piccoli | Coperture dirette | Pacciamatura |
|-----------------|-----------------------|----------------|-------------------|--------------|
| Asia | 450'000 | 170'000 | 14'000 | 9'760'000 |
| Europa | 163'830 | 90'000 | 60'000 | 450'000 |
| Medio Oriente | 28'000 | 32'000 | - | 47'190 |
| Africa | 27'000 | 80'000 | 6'000 | 32'810 |
| America | 22'350 | 30'000 | 6'000 | 200 |

La Tabella 2 mostra i volumi di produzione delle principali aree geografiche globali. I dati mostrano come il mercato sia dominato dalle aziende asiatiche, con una produzione che al 2012 era di 1605 migliaia di tonnellate, pari al 55.79% della produzione totale globale per quanto riguarda le plastiche per uso agricolo. L'Europa la segue con una produzione circa 3 volte inferiore (548 migliaia di tonnellate, 19.05% del totale globale). Le aspettative al 2017 mostrano come anche il CAGR% (aspettativa di tasso di crescita) asiatico sia il più alto di tutti, con un valore del 6.8%. Il mercato europeo rimane pressoché stabile invece, con un CAGR% dello 0.1%.

Tabella 2 - Volume espresso in migliaia di tonnellate per la produzione delle principali aree geografiche. Dati riportati dal 2010 al 2012 con stima per il 2017. Fonte: Interviste ad esperti, MarketsandMarkets [7].

| Region | 2010 | 2011 | 2012 | 2017 | CAGR% (2012-2017) |
|---------------|---------|---------|---------|---------|-------------------|
| Asia | 1,633.5 | 1,507.0 | 1,605.0 | 2,234.2 | 6.8 |
| North America | 297.0 | 274.0 | 283.3 | 340.1 | 3.7 |
| Europe | 594.0 | 548.2 | 548.0 | 550.2 | 0.1 |
| ROW | 445.5 | 410.8 | 440.7 | 568.3 | 5.2 |
| Total | 2,970.0 | 2,740.0 | 2,877.0 | 3,692.8 | 5.1 |

Il mercato globale dei film per uso agricolo è guidato dai teloni per serra, il quale ne rappresenta il 39%, seguito subito dopo dai teli per la pacciamatura, 37%, e dai teli per il silage, 24% (dati riferiti al 2012). La Tabella 3 sottostante mostra i volumi di produzione di queste categorie di film per uso agricolo.

Dal grafico emerge come i teloni per serra e per la pacciamatura contribuiscano per un volume di 2176.7 migliaia di tonnellate nel 2012, con un CAGR del 9.9% al 2017 (2775.6

migliaia di tonnellate). Il giro d'affari derivante da questi 3 principali tipologie di manufatti plastici è superiore ai 5 miliardi di dollari.

Tabella 3 – Volume espresso in migliaia di tonnellate per le principali applicazioni dei film agricoli. Dati riportati dal 2010 al 2012 con stima per il 2017. Fonte: Interviste ad esperti, MarketsandMarkets [7].

| Application | 2010 | 2011 | 2012 | 2017 | CAGR% (2012-2017) |
|------------------|---------|---------|---------|---------|----------------------|
| Greenhouse films | 1,141.3 | 1,056.1 | 1,114.9 | 1,417.5 | 4.9 |
| Silage films | 715.1 | 659.6 | 700.3 | 917.2 | 5.5 |
| Mulch films | 1,113.6 | 1,024.3 | 1,061.8 | 1,358.1 | 5.0 |
| Total | 2,970.0 | 2,740.0 | 2,877.0 | 3,692.8 | 5.1 |

Come mostrato in Grafico 2, le plastiche per uso agricolo coprono attualmente circa il 3,3% della domanda di materiali plastici in Europa ed i polimeri più richiesti per queste applicazioni sono LDPE/LLDPE e PP, anche se sono comuni i manufatti in LDPE/EVA mono/multistrato ed in minor parte PVC.

Tutti questi manufatti vengono utilizzati soprattutto in orticoltura nelle serre adibite alla coltivazione di pomodori, peperoni, melanzane, lattuga, zucchini, cetrioli, meloni e angurie. Anche il settore florovivaistico utilizza questi materiali per garantire una migliore qualità finale dei fiori.

1.2.1. Applicazioni principali dei manufatti plastici

a. Teli per serre

I teli per serre si dividono in 3 applicazioni principali: teli per serra classica, per tunnel camminabili e tunnel piccoli/coperture (Figura 2).

Generalmente per le serre e i tunnel grandi vengono impiegati film dello spessore di 80-220µm, che possono essere mono o multistrato. La durata di questi manufatti è compresa tra i 6 e i 45 mesi e dipende fortemente dal tipo di additivazione presente nel manufatto e dall'utilizzo di agrofarmaci che, come si vedrà nei capitoli seguenti, hanno un ruolo fondamentale nella degradazione dei materiali.



Figura 2 - Coltivazione di lattuga protetta all'interno di un tunnel camminabile.

I minitunnel, invece, sono strutture di larghezza e altezza di circa 1 metro su cui vengono montati film dello spessore inferiore agli 80 μ m costituiti prevalentemente da LDPE/EVA, vedendo il loro impiego nella protezione di colture basse. Fondamentalmente svolgono lo stesso lavoro delle serre, ma hanno durata inferiore compresa tra i 6 e gli 8 mesi.

Tutte queste applicazioni seguono le norme EN 13031 e 13206 che prescrivono il design della struttura protettiva, la resistenza meccanica, la stabilità e la durabilità del film [5].

Le Tabelle 4 e 5 riportano rispettivamente il volume ed il giro d'affari globali derivanti dai film applicati nelle serre. Dai dati emerge come i film impiegati nelle serre standard siano i maggioritari e che da soli si ritiene, nel 2017, copriranno il mercato globale per 1 miliardo di dollari, circa il 38.23% del mercato dei film per serra al 2017.

Tabella 4 – Volume globale espresso in migliaia di tonnellate per le principali applicazioni dei teli per serra. Dati riportati dal 2010 al 2012 con stima per il 2017. Fonte: BASF, Interviste ad esperti, MarketsandMarkets [7].

| Application | 2010 | 2011 | 2012 | 2017 | CAGR% (2012-2017) |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|----------------------|
| Classic greenhouse films | 424.4 | 395.2 | 417.2 | 541.9 | 5.4 |
| Macro tunnels/Walking tunnels | 379.2 | 352.9 | 376.6 | 490.1 | 5.4 |
| Low tunnels and floating covers | 337.7 | 308.0 | 321.1 | 385.5 | 3.7 |
| Total | 1,141.3 | 1,056.1 | 1,114.9 | 1,417.5 | 4.9 |

Tabella 5 - Fatturato globale espresso in milioni di dollari per le principali applicazioni dei teli per serra. Dati riportati dal 2010 al 2012 con stima per il 2017. Fonte: Interviste ad esperti, MarketsandMarkets [7].

| Application | 2010 | 2011 | 2012 | 2017 | CAGR% (2012-2017) |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|----------------------|
| Classic greenhouse films | 741.3 | 700.7 | 751.2 | 1,050.7 | 6.9 |
| Macro tunnels/walking tunnels | 662.4 | 625.8 | 677.9 | 950.3 | 7.0 |
| Low tunnels and floating covers | 589.9 | 546.0 | 577.8 | 747.5 | 5.3 |
| Total | 1,993.6 | 1,872.5 | 2,006.9 | 2,748.5 | 6.5 |

1.2.2. Proprietà di un film per serra

I film per le serre devono presentare una serie di proprietà essenziali per svolgere al meglio la loro funzione. Queste possono essere date da caratteristiche intrinseche del polimero utilizzato, oppure possono essere migliorate/implementate grazie all'aggiunta di appositi additivi durante la fase di produzione del manufatto [6]. La miscelazione e gli additivi verranno trattati più in dettaglio nei capitoli seguenti.

- Durata

È necessario garantire una durata minima del film esposto agli agenti atmosferici e agli agrofarmaci per non avere un materiale degradato già dopo un mese, come accadrebbe invece ad un film non stabilizzato. Oggigiorno vengono garantite almeno 4 stagioni agricole.

Vengono impiegati assorbitori UV ed HALS, trattati in dettaglio in seguito, come additivi per la protezione del telo dalle radiazioni solari. La protezione del film è fondamentale poiché col procedere della degradazione le sue proprietà meccaniche peggiorano, risultando sempre più fragile a causa delle reazioni radicaliche indotte dalla radiazione ultravioletta e dall'ossigeno atmosferico che vanno a spezzare le catene polimeriche.

Un tipico problema riscontrato nell'utilizzo di questi stabilizzanti nei film per l'uso agricolo è il contatto del manufatto con gli agrofarmaci, che disattivano questi additivi. Per prevenire la precoce degradazione dovuta a questo fenomeno, si possono utilizzare specifici additivi oppure rendere gli additivi stabilizzanti più resistenti all'attacco di questi agenti chimici.

- Proprietà ottiche

Un dettame empirico in agricoltura protetta è che un 1% di trasmissione luminosa in più porta ad un incremento di produzione dell'1%. Da questa considerazione si capisce come la trasmissione della luce da parte di un film plastico sia fondamentale. Il telo deve quindi garantire la massima trasmissione possibile della luce nel visibile, in particolare di quelle lunghezze d'onda responsabili della fotosintesi.

La radiazione UV e l'ossigeno sono la prima causa di degradazione dei film plastici e le reazioni a cui conducono portano, oltre alla rottura delle catene, alla formazione di composti ossidati che opacizzano il manufatto. La stabilizzazione alla luce serve anche da questo punto di vista. In base a questo, teoricamente l'obiettivo sarebbe di aggiungere quanto più additivo stabilizzante alla luce possibile per garantirne la maggiore durata possibile. Nella pratica una bassa trasmissione dell'ultravioletto può portare ad effetti indesiderati nella coltura. Una problematica singolare riguarda gli insetti impollinatori, come i bombi, utilizzati in serra. Questi vedono nell'UV ed i fiori presentano sui petali delle zone che assorbono e riflettono l'ultravioletto in modo da attirare gli insetti. Una bassa trasmissione UV porta quindi la serra a essere come una stanza buia per questi insetti, disorientandoli e riducendo drasticamente il grado di impollinazione.

È stato anche studiato come l'effetto della radiazione ultravioletta porti alla produzione nella pianta di particolari specie chimiche, come i flavonoidi ed il beta carotene, che si ritrovano poi nel frutto. Queste molecole fungono da protezione naturale della pianta contro i raggi UV agendo da antiossidanti, risultando molto utili a livello nutrizionale per l'uomo.

Nella progettazione del film e nella scelta della concentrazione di additivi bisogna quindi tenere in considerazione tutti questi aspetti.

Oltre alla quantità è importante conoscere anche la "tipologia" di luce che incide sulle piante: sebbene una serra possa avere un'elevata trasmissione, se questa è formata solo da luce diretta si rischia la bruciatura delle foglie apicali ed una minore crescita di quelle sottostanti, portando conseguentemente ad una minore produzione. È stato studiato come l'inserimento nel film di agenti diffondenti porti ad un maggior grado di luce diffusa all'interno della serra, garantendo luce anche alle foglie inferiori. Il compromesso risiede nel fatto che all'aumentare della concentrazione di questi additivi aumenta l'opacità del film che porta ad una diminuzione della trasmissione.

Nonostante una riduzione del 3% di trasmissione, si riescono comunque a ottenere effetti positivi sulla produzione con livelli di luce diffusa del 30% [9].

- Proprietà termiche

Le proprietà termiche sono date dalla capacità del film di generare per l'appunto un "effetto serra". Il film deve trasmettere quanto più possibile la radiazione visibile e nel vicino/medio IR e deve trattenere il lontano IR sprigionato dal suolo, 2,5-14 μ m, che causa il riscaldamento dell'ambiente. Questo fa sì che all'interno della serra si crei un microclima ideale per la crescita delle piante, che favorisce una maggiore produzione. Inoltre, questo effetto previene il congelamento durante l'inverno e consente di utilizzare meno energia per il riscaldamento della serra.

Per ottenere un film termico si utilizzano film in EVA o si aggiungono dei fillers, come silice, carbonati o solfati.

- Proprietà antigoccia

È la capacità dello strato interno del film di non formare sulla sua superficie un film opaco di gocce d'acqua e di evitarne il gocciolamento. Questo fenomeno conduce a svariati effetti negativi come, in primo luogo, ad una minore trasmissione ed in secondo luogo ad un continuo bagnamento delle piante che può favorire l'insorgere di varie malattie e la formazione di muffa.

Per evitare questo effetto vengono aggiunti specifici additivi, generalmente tensioattivi non ionici, che agiscono sull'energia superficiale dell'acqua e del polimero, facendo in modo che si formi uno strato uniforme e trasparente di acqua.

b. Film per pacciamatura (mulching)

La pacciamatura è la seconda applicazione per importanza dopo le serre (Figura 3). La tecnica della pacciamatura è conosciuta fin dall'antichità, quando al posto dei film di polietilene erano utilizzate delle foglie secche.

Questa pratica agricola è molto utile poiché il film garantisce molteplici effetti positivi: evita la crescita di piante infestanti e mantiene il suolo caldo favorendo una germinazione più rapida e quindi una raccolta precoce. Inoltre, trattenendo l'umidità, evita l'erosione del terreno dovuta all'innaffiamento.



Figura 3 - Coltivazione di melanzana con pacciamatura con PE nero.

I film vengono additivati con diversi pigmenti/coloranti in modo da attribuire ulteriori proprietà al manufatto: tipico esempio è il film in polietilene nero che sfavorisce la crescita delle infestanti, oppure altre colorazioni possono riflettere più o meno la luce attraendo gli insetti impollinatori e respingendo quelli dannosi.

Questi film sono molto sottili, con spessori che variano tra i 12-80 μ m, con una durata tra i 2 ed i 3 mesi. Il costo dovuto per la loro raccolta e smaltimento è significativo, oltre alle problematiche legate alla perdita di porzioni di materiale non biodegradabile, come il PE, nel terreno. Per questo motivo negli ultimi anni si è assistito ad un graduale inserimento di polimeri biodegradabili, come il MATER-BI o l'acido polilattico. In questo modo è possibile lasciare il film sul campo e procedere a dissodare il terreno azzerando i costi legati alla rimozione ed allo smaltimento.

I dati economici di Marketsandmarkets, riportati in Tabella 6 e 7, mostrano maggiori volumi nella produzione di film neri. Sebbene le stime al 2017 mostrino il mercato delle serre ancora superiore in termini di volumi e fatturato, i film per la pacciamatura prospettano un CAGR% maggiore, sia nei volumi che nel fatturato, rispetto agli articoli per serra, prevedendo che i film per mulching neri raggiungeranno un giro d'affari di oltre 1 miliardo di dollari.

Tabella 6 - Volume globale espresso in migliaia di tonnellate per le principali applicazioni dei teli per pacciamatura. Dati riportati dal 2010 al 2012 con stima per il 2017. Fonte: Interviste ad esperti, MarketsandMarkets [7].

| Application | 2010 | 2011 | 2012 | 2017 | CAGR% (2012-2017) |
|------------------------------|---------|---------|---------|---------|----------------------|
| Transparent or clear mulches | 348.9 | 324.0 | 336.5 | 449.1 | 5.9 |
| Black mulches | 503.1 | 465.7 | 486.1 | 642.6 | 5.7 |
| Others | 261.6 | 234.6 | 239.2 | 266.4 | 2.2 |
| Total | 1,113.6 | 1,024.3 | 1,061.8 | 1,358.1 | 5.0 |

Tabella 7 - Fatturato globale espresso in milioni di dollari per le principali applicazioni dei teli per pacciamatura. Dati riportati dal 2010 al 2012 con stima per il 2017. Fonte: Interviste ad esperti, MarketsandMarkets [7].

| Application | 2010 | 2011 | 2012 | 2017 | CAGR% (2012-2017) |
|------------------------------|---------|---------|---------|---------|----------------------|
| Transparent or clear mulches | 609.5 | 574.5 | 605.8 | 870.9 | 7.5 |
| Black mulches | 879.0 | 825.6 | 874.9 | 1,246.0 | 7.3 |
| Others | 457.1 | 416.0 | 430.6 | 516.4 | 3.7 |
| Total | 1,945.6 | 1,816.1 | 1,911.3 | 2,633.3 | 6.6 |

c. Silage

Si definisce come “silage” la pratica di coprire il foraggio, destinato agli animali da allevamento, con teli per incrementarne la durata e mantenerne i principi nutritivi. Il telo impedisce la diffusione dell’ossigeno e limita la biodecomposizione del mangime grazie alla diminuzione del pH dovuto alla fermentazione lattica anaerobica che si sviluppa all’interno. La qualità dei film per questo tipo di applicazione viene assicurata da un certificato francese (NF Mark) e uno svedese (SP) [7], che tengono conto della resistenza agli UV, alla perforazione e alla trazione. In Figura 4 viene riportato il riempimento di un silage bag bianco con foraggio.

Esistono 3 principali categorie per questa applicazione: silage stretch film, silage sheet e silage bag. I silage sheet hanno uno spessore di 150-200µm, generalmente composti da PE riciclato, LLDPE e/o EVA.



Figura 4 – Riempimento di un silage bag con del foraggio.

Sono di dimensioni molto estese perché utilizzati per ricoprire ampie superfici di foraggio. I silage stretch sono di spessore molto più ridotto, 15-25 μ m, e vengono utilizzati soprattutto per il mantenimento delle balle di fieno. Le caratteristiche meccaniche volute si ottengono avvolgendolo con vari strati, il tutto effettuato in maniera meccanica. Infine i silage bag sono stati scoperti essere l'applicazione più conveniente per il mantenimento del foraggio, poiché facilitano la fermentazione lattica. Con questi manufatti è possibile mantenere il foraggio per un anno. Hanno uno spessore molto elevato che garantisce una maggiore resistenza agli UV e migliori proprietà meccaniche. Possono estendersi da 30 a 90m, con un diametro variabile da 2.5 a 3.5m. Solitamente presentano uno strato interno nero ed uno esterno bianco.

Le Tabelle 8 e 9 mostrano i dati economici dal 2010 al 2012, con stime al 2017, riguardanti il mercato dei manufatti plastici per il silage che si prevede resterà nettamente inferiore rispetto a quello dei film per serra e mulching, ma allo stesso tempo l'aumento nel volume e nel fatturato sarà il più alto delle 3 tipologie di manufatti, prospettando un CAGR% del 5.5% nei volumi (contro il 5.0% del mulching e il 4.9% delle serre) e del 7.1% nel fatturato (contro il 6.6% del mulching e il 6.5% delle serre). In totale si prevede che genererà un giro d'affari di circa 1.8 miliardi di dollari.

Tabella 8 - Volume globale espresso in migliaia di tonnellate per le principali applicazioni dei teli per silage. Dati riportati dal 2010 al 2012 con stima per il 2017. Fonte: Interviste ad esperti, MarketsandMarkets [7].

| Application | 2010 | 2011 | 2012 | 2017 | CAGR% (2012-2017) |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|----------------------|
| Silage stretch films | 316.1 | 291.5 | 310.8 | 415.4 | 6.0 |
| Silage sheet | 292.0 | 269.4 | 285.0 | 362.9 | 5.0 |
| Silage bags | 107.0 | 98.7 | 104.5 | 138.9 | 5.9 |
| Total | 715.1 | 659.6 | 700.3 | 917.2 | 5.5 |

Tabella 9 - Fatturato globale espresso in milioni di dollari per le principali applicazioni dei teli per silage. Dati riportati dal 2010 al 2012 con stima per il 2017. Fonte: Interviste ad esperti, MarketsandMarkets [7].

| Application | 2010 | 2011 | 2012 | 2017 | CAGR% (2012-2017) |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|----------------------|
| Silage stretch films | 552.2 | 516.8 | 559.5 | 805.4 | 7.6 |
| Silage sheet | 510.2 | 477.6 | 513.0 | 703.5 | 6.5 |
| Silage bags | 187.1 | 175.1 | 188.0 | 269.4 | 7.5 |
| Total | 1,249.5 | 1,169.5 | 1,260.5 | 1,778.3 | 7.1 |

1.3. Il futuro dell'agricoltura protetta

Molte nazioni stanno conoscendo una rapida crescita economica, come Cina, India, Brasile e Indonesia. La stessa Africa sta diventando un continente in cui le nazioni estere stanno largamente investendo, vedasi la Cina.

La crescita economica in questi paesi condurrà inevitabilmente ad una crescita della popolazione. Negli anni a venire l'Onu stima che la popolazione globale crescerà fino a raggiungere nel 2030 gli 8,5 miliardi di individui e nel 2050 9,7 miliardi. Il continente africano si ritiene che raggiungerà entro il 2050 i 2.5 miliardi di abitanti [11].

Uno studio di Marketsandmarkets del 2012 [7], prevede che l'80% della crescita avverrà nei paesi in via di sviluppo, come quelli sopra elencati, oltre ad assistere allo spostamento della popolazione presso le aree urbane, che si prevede ospiteranno nel 2050 il 70% della

popolazione globale. A queste crescite è legato il relativo consumo di risorse, tra cui è fondamentale il cibo. Per sostenere questa crescita demografica sarebbe necessario incrementare la produzione di cibo del 70% rispetto a quello prodotto nel 2012. In Grafico 3 viene riportato l'andamento della crescita demografica globale a partire dal 1700 fino ad arrivare alle stime per il 2050.

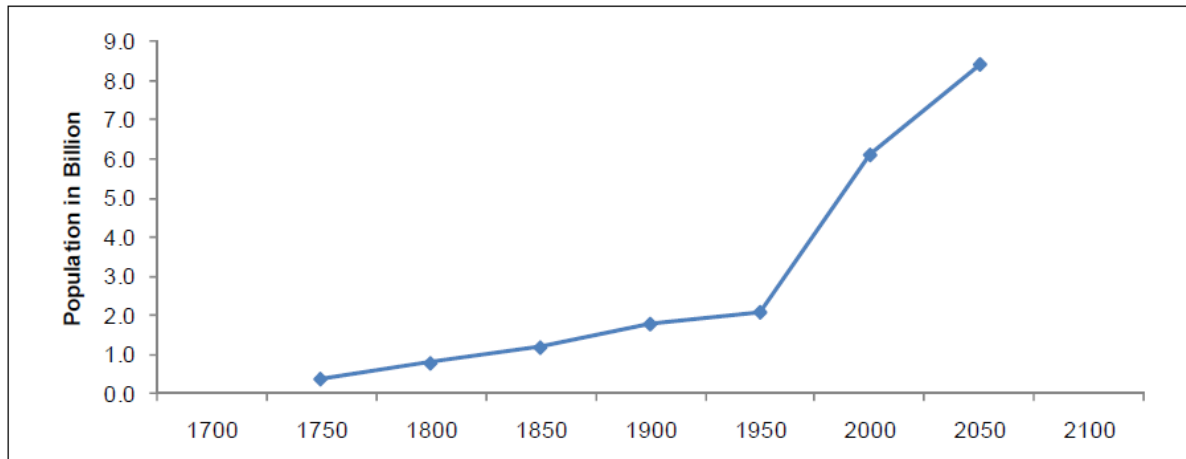


Grafico 3 - Crescita demografica globale dal 1700 al 2050. Fonte: MarketsandMarkets [7].

Allo stesso tempo si sta assistendo ad una diminuzione giornaliera delle superfici coltivabili globali, al 2012 circa 15.74 milioni di m² su 148.94 milioni di m² di superficie terrestre (10.57%). Oltre a questo bisogna considerare che la popolazione lavorerà prevalentemente nelle aree urbane e che i cambiamenti climatici potrebbero portare a meno disponibilità di acqua per l'irrigazione. All'agricoltura verrà quindi richiesta una maggiore produzione con minor superficie coltivabile, portato via dalla proliferazione delle città, e meno risorse, in un'ottica di gestione di queste ultime a livello geopolitico.

Per quanto il mercato dei film agricoli abbia un potenziale di sviluppo commerciale significativo nei paesi in via di sviluppo, mediamente gli agricoltori di questi paesi non possono permettersi di investire nei film, e in generale nella tecnologia, a causa dei costi elevati.

Le problematiche economiche hanno anche ricadute ambientali poiché gli alti costi di rimozione dei film degradati fanno sì gli agricoltori brucino i teli nei pressi dei campi, contribuendo al rilascio di diossina, metalli pesanti e particolato che contribuiscono all'inquinamento atmosferico.

Da questa visione, poco rosea, si capisce come alla scienza sia richiesto di sviluppare nuove soluzioni volte all'ottimizzazione di tutti gli ambiti produttivi, di trovare nuove risorse negli scarti e di sviluppare polimeri biodegradabili/fotodegradabili. Si veda uno studio di X. Zhao del 2006 pubblicato su *Journal of Molecular Catalysis* [12] in cui viene mostrato come la presenza di TiO_2 in film di PE porti alla sua fotodegradazione evitando la formazione di prodotti inquinanti.

La tecnologia e l'economia dovranno evolvere in un'ottica "naturalistica", non nella retorica del salvataggio della natura, ma nella concreta missione di salvare l'uomo, copiando dalla natura i suoi cicli chimici per costruire un nuovo ecosistema stabile e sostenibile.

In tutto questo l'utilizzo dei film plastici nelle coltivazioni diventerà di primaria importanza nell'ottica di ottimizzare territori, risorse e produzione.

Al momento ci sono varie tecnologie che si propongono di aumentare la produttività agricola.

- UV blocking

Film che riescono a bloccare efficacemente la radiazione UV in modo da prevenire la diffusione di malattie ed insetti dannosi. Un esempio sono i funghi della specie *Botrytis cinerea* che hanno bisogno della radiazione UV per produrre le spore e riprodursi. Molti insetti che trasportano virus dannosi per le piante vedono nell'UV e creare un ambiente "oscuro" permetterebbe di diminuire la loro presenza. Il Grafico 4 riporta l'irradianza spettrale all'esterno ed all'interno di una serra con un film UV blocking, comparata con una con un film standard.

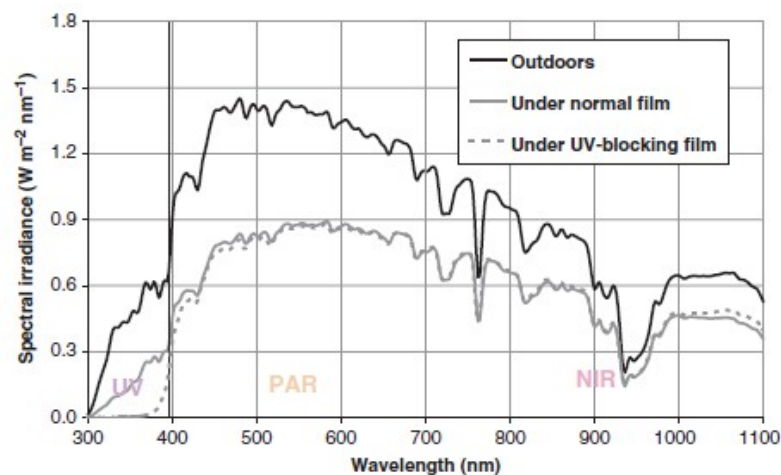


Grafico 4 – Distribuzione spettrale della luce esterna al film ed all'interno della serra con l'utilizzo di un film normale o uno UV blocking. Fonte: [5].

- NIR blocking

Film che riescono a bloccare la radiazione IR compresa tra 700 e 3000 nm. Questa è responsabile unicamente del riscaldamento della serra, poiché non è coinvolta nella fotosintesi. Questa tecnologia è molto utile nelle aree tropicali e sub-tropicali in quanto permette di mantenere la serra più fresca. Il Grafico 5 riporta l'irradianza spettrale all'esterno ed all'interno di una serra con un film NIR blocking, comparata con una con un film standard.

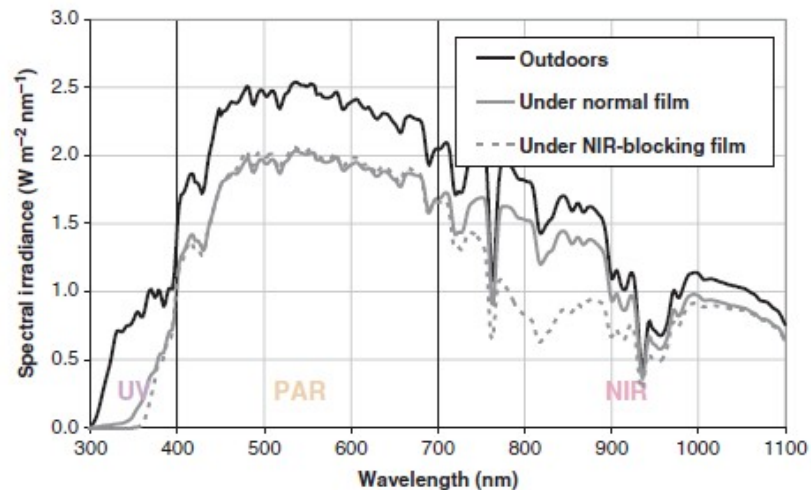


Grafico 5 - Distribuzione spettrale della luce esterna al film ed all'interno della serra con l'utilizzo di un film normale o NIR blocking. Fonte: [5].

- Film fluorescenti

Questa tecnologia permette di assorbire la radiazione UV e convertirla, tramite fluorescenza, in radiazione utile per la fotosintesi delle piante, quindi utile alla loro crescita. La luce emessa deve essere compresa tra 400-700nm, in particolare nel range tra 600-800nm. Il Grafico 6 riporta l'irradianza spettrale all'esterno ed all'interno di una serra con film a fluorescenza, comparata con una con un film standard.

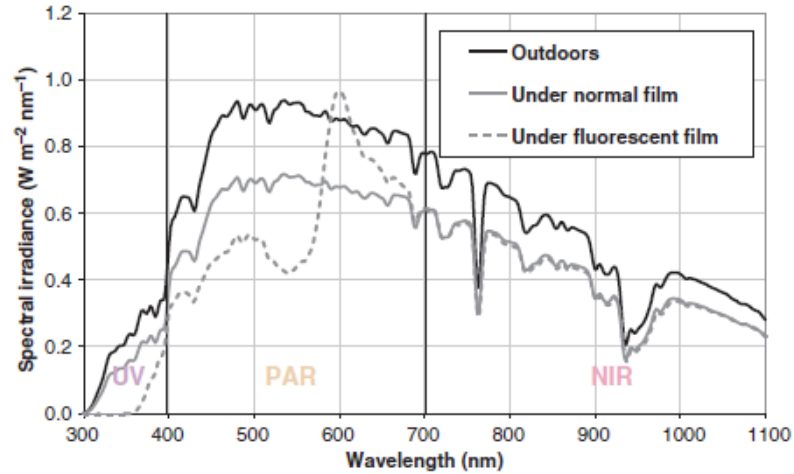


Grafico 6 - Distribuzione spettrale della luce esterna al film ed all'interno della serra con l'utilizzo di un film normale o fluorescente. Fonte: [5].

- Film ultratermici

A differenza dei NIR blocking, questi permettono di trattenere una quantità maggiore di calore e di innalzare la temperatura interna della serra. Per ottenere questo effetto vengono impiegati prevalentemente film di EVA o film additivati con filler minerali.

1.4. LDPE (Low Density Poly Ethylene)

Il polietilene a bassa densità (LDPE) è il secondo polimero per produzione mondiale. Viene utilizzato soprattutto in forma di film nel settore del packaging e nell'agricoltura, in cui è il materiale principalmente utilizzato (Grafico 7). Nell'anno 2017, in base ai dati della Camera di Commercio Metropolitana di Milano-Monza-Brianza-Lodi, il prezzo all'ingrosso per questo materiale è stato di circa 1320€/ton.

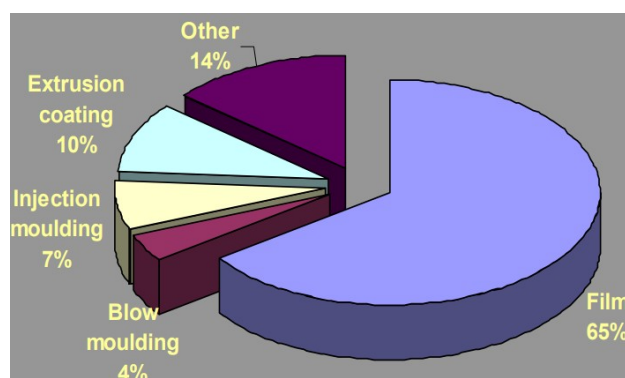


Grafico 7 - Percentuali delle tipologie di lavorazione a cui va incontro l'LDPE.

1.4.1. Storia

La scoperta del polietilene risale all'inizio del '900 e a partire del 1930 venne condotta una ricerca sistematica da parte della British Company Imperial Chemical Industries (ICI) per studiare il materiale e le condizioni per ottenerlo. Nel 1936 la ICI ottenne il primo brevetto per la sua produzione, portando alla costruzione di un impianto pilota nel 1937, agli albori della seconda guerra mondiale. Questa prima tipologia di sintesi portava alla produzione di polietilene a bassa densità poiché le condizioni di polimerizzazione, ancora poco controllabili, portavano alla formazione di catene polimeriche molto ramificate.

La richiesta bellica diede un forte impulso alla ricerca e produzione di questo nuovo materiale, impiegandolo principalmente come isolante elettrico nei cavi per le comunicazioni e nella tecnologia dei radar. Dal '43 la produzione iniziò anche negli USA.

Terminato il conflitto mondiale l'impiego di questo materiale si rivolse alle applicazioni civili, come packaging ed oggetti stampati.

Le sue particolari proprietà, come la tenacità, la trasparenza e l'atossicità, portarono ad un rapido sviluppo nei più disparati settori.

Uno studio dell'epoca [13] portò ad una nuova consapevolezza sul polimero scoprendo, tramite spettroscopia infrarossa, che il PE prodotto in condizioni di alta pressione presentava un buon numero di ramificazioni, determinanti per le proprietà meccaniche dei manufatti finali. Questo diede impulso alla ricerca delle condizioni di processo per ottenere materiali con proprietà differenti in base alle applicazioni finali.

In America, dal dopoguerra, vennero sviluppate le tecnologie di estrusione dei film tramite cast e filmatura a bolla, per la produzione di film per il packaging e per l'agricoltura. Le caratteristiche che lo resero, e lo rendono tutt'ora, ideale per queste applicazioni sono la sua trasparenza e tenacità.

A partire dagli anni '60, grazie alla scoperta dei catalizzatori Ziegler-Natta, è stato possibile ottenere polietilene lineare o HDPE (High Density Poly Ethylene). Il nuovo materiale presentava una maggiore rigidità, cristallinità e densità, caratteristiche che lo resero adatto alla produzione di manufatti resistenti attraverso lo stampaggio a iniezione.

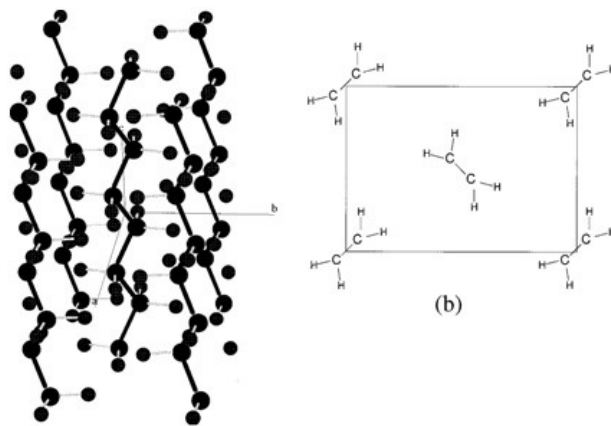
Da allora la ricerca è continuata, ottenendo sempre nuove versioni di PE, come LLDPE (Linear Low Density Poly Ethylene), MDPE (Medium Density Poly Ethylene), crosslinked PE fino ad arrivare al UHMWPE (Ultra High Molecular Weight Poly Ethylene).

1.4.2. Proprietà e caratteristiche LDPE

1.4.2.1. Cristallinità

Il polietilene a bassa densità è un polimero semicristallino costituito da tre fasi: cristallina, interfacciale ed amorfa. Le sue proprietà sono determinate dalle relative proporzioni e dalle connessioni tra le tre fasi.

La fase cristallina può esibire tre diverse celle: ortorombica, monoclina ed esagonale. La configurazione ortorombica è quella che si ritrova comunemente nell'LDPE commerciale (Figura 5).



Le dimensioni della cella a , b e c sono
Figura 5 - Disposizione zig-zag planare delle macromolecole (a) con visione assiale della cella ortorombica cristallina (b).

rispettivamente 7,417, 4,945 e 2,547 Å per HDPE a temperatura ambiente. Per LDPE le dimensioni di a e b sono leggermente più grandi, mentre c rimane pressoché invariato.

La configurazione monoclina è una fase metastabile che si ritrova in condizioni di allungamento del materiale. È possibile individuarla in alcuni campioni commerciali che sono stati sottoposti a rapido raffreddamento dopo iniezione. Nel momento in cui il materiale viene portato a temperature maggiori di 60-70 °C, le celle, da monocline, assumono geometria ortorombica.

Infine, la configurazione esagonale è una forma esotica ottenuta solo in laboratorio in condizioni di elevatissima pressione e per questo non si ritrova nei prodotti commerciali.

La grandezza finale dei cristalli è determinata dal grado di nucleazione e dalla loro velocità di crescita. Viene definita nucleazione primaria la formazione di nuovi cristalli. Questa può avvenire in maniera omogenea o eterogenea. Quella omogenea prevede la formazione spontanea di un nucleo dal fuso polimerico nel momento in cui viene raffreddato sotto alla temperatura di equilibrio dei cristalli fusi, rendendo il processo termodinamicamente favorevole. In assenza di nuclei eterogenei è necessario sottoraffreddare di almeno 50°C il

fuso. L'energia all'interfaccia tra il cristallo ed il fuso diminuisce al diminuire della temperatura quindi, in base alle condizioni in cui viene lavorato il materiale, potrà prevalere la velocità di nucleazione o quella di crescita. Raffreddamenti maggiori portano ad un maggior grado di nucleazione e quindi a cristalli più piccoli. Impartire un'orientazione al fuso, quindi alle catene polimeriche, facilita il processo di cristallizzazione.

Nella nucleazione eterogenea invece il nucleo può essere un cristallo già esistente che non si è fuso, caso della auto-nucleazione, oppure un corpo estraneo, come residui di catalizzatore o particelle di polvere, che fungono anche da siti di nucleazione preferenziali poiché la cristallizzazione su questi presenta una dimensione critica minore rispetto alla nucleazione omogenea. Nei prodotti commerciali la naturale presenza di impurezze all'interno del polimero promuove la cristallizzazione.

Nel materiale già formato può avvenire anche una nucleazione secondaria a partire da cristalli già presenti o da micro-crepe/discontinuità.

Il processo di crescita dei cristalli viene definito anche in questo caso primario e secondario in base alla modalità con cui avviene.

La cristallizzazione primaria avviene durante la nucleazione primaria e prevede la formazione di lamelle affiancate le une alle altre. Per questo meccanismo sono stati proposti vari regimi di cristallizzazione per spiegare in che ordine vengano aggiunte queste lamelle. La cristallizzazione secondaria invece può continuare anche quando il campione è portato a temperatura ambiente a causa di stress residui dovuti alla lavorazione ed alla cristallizzazione primaria, rilevabile a causa di variazioni nella densità e nelle proprietà meccaniche. L'effetto è comunque molto minore rispetto a quella primaria, comportando una variazione nel grado di cristallinità al massimo del 3%.

1.4.2.2. Cinetica e termodinamica

Le condizioni in cui viene processato il polimero determinano il grado di cristallinità e quindi le proprietà meccaniche del manufatto finale. Per esempio, due polimeri con diverso peso molecolare possono avere proprietà meccaniche simili in base alle condizioni di processo con cui sono stati lavorati.

Temperature basse favoriscono termodinamicamente la cristallizzazione dell'LDPE, abbassando l'energia di barriera per la formazione di nuclei stabili e incrementando l'energia libera di Gibbs associata alla cristallizzazione. D'altro canto, però, la viscosità aumenta e viene inibita la mobilità molecolare e quindi il riarrangiamento in cristalli. Empiricamente è

stato notato come molti polimeri seguano la relazione $T_c = 0.8 T_m$ con le temperature espresse in gradi Kelvin, dove T_c è la temperatura di cristallizzazione e T_m la temperatura di fusione.

L'orientazione impartita al fuso polimerico durante un'estrusione o un'iniezione riduce la perdita di entropia associata alla formazione dei nuclei, abbassando l'energia di barriera e favorendo la cristallizzazione.

La distribuzione dei pesi molecolari e il grado di ramificazione influiscono anch'essi sul grado di cristallizzazione e sulla grandezza dei cristalli. Generalmente maggiore è il peso molecolare medio, maggiore è la viscosità e quindi minore la velocità di cristallizzazione. Nel caso dell'LDPE, nei cristalli vengono incorporate solo le sequenze lineari delle catene polimeriche, escludendo le ramificazioni nelle zone interfacciali. L'effetto dell'aggiunta di ramificazioni è ancora più significativo rispetto all'incremento del peso molecolare. Un aumento del peso molecolare medio del polietilene da 60'000 a 3'000'000 comporta una diminuzione della cristallinità dal 78% al 52% [14], mentre un'aggiunta di 1,9 ramificazioni etiliche per ogni 100 atomi di carbonio su un PE con peso molecolare medio di 104'000, può portare ad un grado di cristallinità inferiore al 50% [15]. Cristalliti spesse risultano termodinamicamente più stabili rispetto a quelle sottili: questo comporta che le catene più lunghe cristallizzeranno prima rispetto a quelle più corte. A basse temperature però, dove la cinetica è sfavorita e quindi la mobilità delle catene lunghe, si assiste alla formazione di cristalliti sottili formate da catene corte.

1.4.2.3. Conformazioni supramolecolari da cristallizzazione dal fuso

Le zone cristalline, come visto nei paragrafi precedenti, sono formate da lamelle adiacenti, costituite da porzioni regolari (prive di ramificazioni) delle catene polimeriche. All'interno del materiale i cristalliti si dispongono in maniera alternata, connessi tra loro dalla fase amorfa. A livello tridimensionale la disposizione delle lamelle assume comunemente una conformazione che tende alla sfericità, formando una struttura detta "*sferulite*" (Figura 6).

La geometria finale di queste conformazioni però sarà un poliedro irregolare a causa della vicinanza con le altre sferuliti. Anche in questo caso la natura del polimero e le condizioni di processo determinano il grado di perfezione e la grandezza di queste strutture. La grandezza media è inversamente proporzionale alla densità di nucleazione e la perfezione della struttura è proporzionale alla regolarità delle catene polimeriche e inversamente al peso molecolare medio.

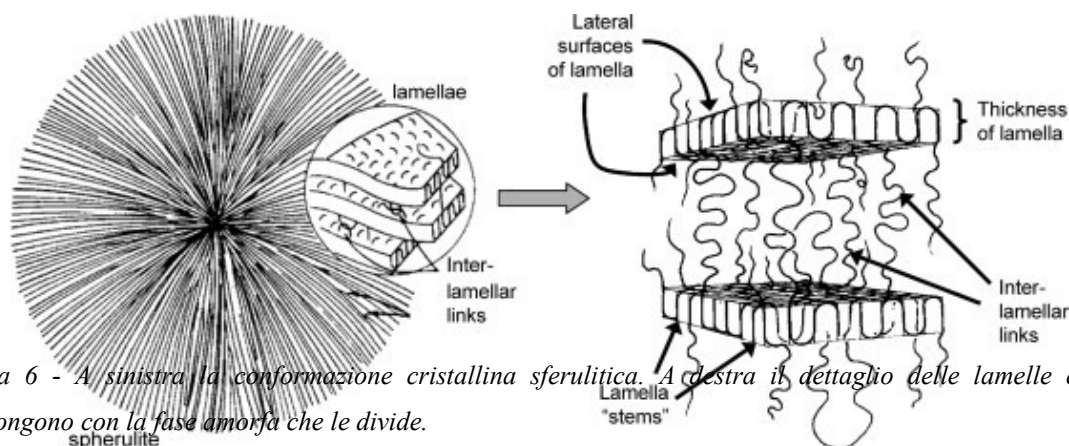


Figura 6 - A sinistra la conformazione cristallina sferulitica. A destra il dettaglio delle lamelle che la compongono con la fase amorfa che le divide.

Nel momento in cui il grado di nucleazione è così elevato che non è possibile la crescita delle sferuliti, si assiste alla formazione di fasci lamellari detti “covoni”.

Le sferuliti, se presenti in un film sottile, possono essere visionate con un microscopio ottico con luce polarizzata, formando un tipico pattern visivo chiamato “croce maltese”, dovuto alla birifrangenza di queste conformazioni (Figura 7).

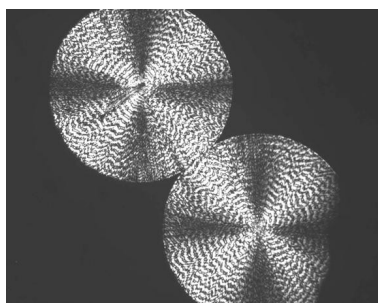


Figura 7 - Due sferuliti in crescita.

Lo studio di questi pattern è utile per capire il grado di perfezione delle sferuliti poiché tanto più sono definiti i lobi, tanto più saranno organizzate le lamelle.

Spesso, nei processi industriali, i fusi polimerici sono sottoposti a delle forze di stiramento che provocano anisotropia nel materiale. All’aumentare della deformazione le lamelle tendono ad allinearsi sempre più nella direzione dello sforzo formando le cosiddette “cilindriti”.

1.4.2.4. Densità

La densità può dare informazioni generali riguardo la natura delle catene polimeriche, il grado di cristallinità e le proprietà meccaniche del materiale. La densità nell’LDPE è in funzione del grado di ramificazione delle catene, della distribuzione dei pesi molecolari e del grado di orientazione delle catene polimeriche. Un aumento di ramificazioni provoca una diminuzione nella densità, sia per un maggiore volume occupato dalle catene polimeriche, sia per il fatto che il polimero cristallizzerà più difficilmente. Al contrario, un polietilene più lineare sarà più denso per il minor volume occupato dalle catene polimeriche e per una maggiore cristallinità. Anche imporre un’orientazione alle catene conduce a meno volume libero tra queste, alzando la densità finale del materiale. Durante la formazione dei manufatti diverse velocità di raffreddamento o stress meccanici portano ad avere, nell’oggetto finale, zone a diversa densità e questo può influire positivamente o negativamente sulle prestazioni dell’oggetto.

1.4.2.5. Proprietà meccaniche

Dipendono principalmente dalla natura delle catene polimeriche e dalla distribuzione dei pesi molecolari ed in secondo luogo dalla tipologia di processo a cui è stato sottoposto il materiale. Oltre a queste, la temperatura a cui si trova il materiale e la modalità con cui viene applicato lo sforzo hanno un effetto determinante sulla risposta del materiale. In questo modo è possibile capire il campo di applicabilità di questo polimero.

Il Grafico 8 mostra la curva che si ottiene durante una prova di trazione di un film, con il provino campionato in transverse direction. (Con transverse direction, TD, si intende la direzione perpendicolare al senso di filmatura, mentre con machine direction, MD, si intende la direzione del senso di filmatura). Effettuare una prova di trazione in un senso o nell'altro porterà a risultati sensibilmente differenti a causa dell'anisotropia derivante dalla produzione, soprattutto per quanto riguarda

l'allungamento a rottura. La Tabella 10 riporta i valori ottenuti per un film di LDPE sforzato in MD e in TD, mostrandone le differenze. La differenza più importante è quella nell'allungamento a rottura, in cui il provino sforzato in TD va incontro ad un allungamento maggiore del 28% rispetto a quello in MD.

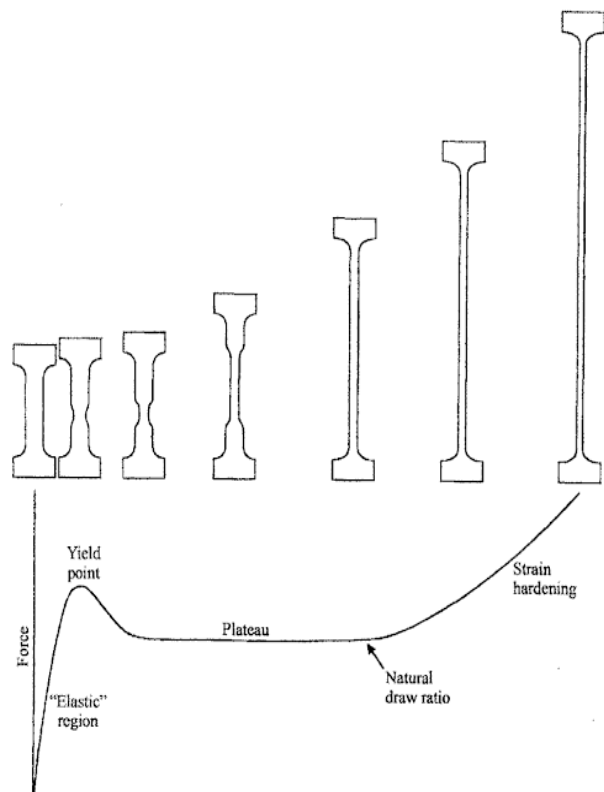


Grafico 8 - Grafico dello sforzo in funzione dell'allungamento di una prova a trazione di un generico campione di polietilene. Immagini in sequenza del cambiamento del provino durante la prova. Fonte: [16].

Tabella 10 - Caratteristiche meccaniche di LDPE a 22°C. Fonte: [17].

| | Extrusion direction | Perpendicular extrusion direction |
|---|------------------------|---|
| Stress at break (MPa) $V = 100 \text{ mm min}^{-1}$ | 21 | 18 |
| Elongation at break (%) $V = 100 \text{ mm min}^{-1}$ | 616 | 789 |
| Secant modulus at 1% strain (MPa) $V = 2 \text{ mm min}^{-1}$ | 241 | 262 |
| Yield stress (MPa) $V = 100 \text{ mm min}^{-1}$ | 12 | 11.5 |

La prima fase dello sforzo viene chiamata zona elastica poiché la deformazione è ancora reversibile e la curva sforzo/deformazione segue un andamento fondamentalmente lineare. Viene definito come modulo elastico, o modulo di Young, il rapporto tra la tensione applicata e l'allungamento in questa regione, espresso in Pascal. Questo rapporto dà subito un'idea della rigidità o della duttilità del materiale che si sta esaminando. Maggiore sarà il modulo elastico, maggiore sarà la resistenza alla deformazione di un materiale e quindi la sua rigidità. Per LDPE generalmente si rilevano valori del modulo elastico compresi tra 170 e 340 MPa, indice della sua duttilità. Continuando ad applicare uno sforzo al materiale si raggiunge il punto di snervamento, o cedimento, da cui la deformazione diventa irreversibile ed il provino inizia a restringersi. Il punto di cedimento è in funzione del grado di cristallinità e di conseguenza della densità del materiale. Un maggior grado di cristallinità richiede una maggior forza per arrivare alla deformazione irreversibile. Nel caso dell'LDPE si osservano due nette discontinuità nella zona di cedimento. La forza richiesta per la deformazione del materiale snervato rimane pressoché invariata poiché non va ad agire sui legami delle catene polimeriche, ma sulla loro orientazione. Alla fine del plateau, dove le catene sono state orientate nella direzione di trazione, lo sforzo richiesto per la deformazione torna ad aumentare fino alla rottura del campione, con cui si definiscono le grandezze di allungamento a rottura e sforzo a rottura. Entrambi dipendono sempre dalla natura delle catene polimeriche e dal grado di orientazione iniziale di queste, e quindi dalla lavorazione a cui è stato sottoposto il materiale. Fattori che determinano una rottura prematura sono gli entanglements e le ramificazioni. Gli entanglements sono incroci a livello tridimensionale delle catene polimeriche che fungono da punti di debolezza meccanica perché sono indeformabili e quindi provocano la rottura delle catene polimeriche. Un maggiore grado di ramificazioni porta ad un

maggior grado di entanglements. Per questo motivo il polietilene a bassa densità arriverà a rottura prima rispetto ad un polietilene lineare, a causa della minore mobilità delle catene polimeriche dovuta alle ramificazioni.

1.4.2.6. Range di fusione

Generalmente si utilizza il termine “temperatura di fusione” anche per i polimeri sebbene, tecnicamente, non sia possibile parlare di temperatura di fusione poiché all’interno del polimero le lamelle che formano i cristalli hanno tutte spessori differenti. Empiricamente si ottiene quindi un intervallo di fusione dovuto alla sovrapposizione delle varie temperature di fusione dei diversi cristalli, dove le lamelle più sottili fondono prima e le più spesse per ultime. Facendo uno studio in DSC è possibile ottenere il picco dovuto alla fusione dei cristalli. Quando si utilizza il termine “temperatura di fusione” si intende il punto con il più alto flusso di calore. Tutte le variazioni che vanno a sfavorire la cristallinità, come l’aumento del peso molecolare e delle ramificazioni, fanno diminuire la temperatura di fusione poiché si formeranno preferenzialmente lamelle sottili. Un’orientazione maggiore invece favorisce l’allineamento delle catene e di conseguenza la cristallizzazione, con formazione di lamelle più grandi che aumentano la temperatura di fusione. Gli intervalli di fusione più ampi si registrano testando campioni di polietilene ramificato che hanno cristallizzato durante un rapido raffreddamento. Per l’LDPE solitamente il range di fusione è compresa tra 100-120°C. La fusione delle lamelle sottili è favorita termodinamicamente poiché presentano un maggior rapporto superficie/volume che porta ad una maggiore energia superficiale, motivo per cui è necessario meno calore per la fusione.

1.4.2.7. Transizione vetrosa

Nel polietilene sono state riscontrate tre diverse transizioni denominate α , β e γ che riguardano esclusivamente la fase amorfa. Anche in questo caso si tratta di range di temperatura più o meno ampi. La transizione γ è definita come la transizione vetrosa (T_g) e varia da -130° a -100°C. La transizione α invece si manifesta tra i 10° e i 70°C, mentre la β è tipica dei campioni ramificati in cui la fase interfacciale ha maggior peso e si registra intorno a -20°C. L’intensità della transizione vetrosa è proporzionale alla quantità di fase amorfa presente nel materiale.

1.4.2.8. Proprietà ottiche

Ci sono tre parametri che definiscono le proprietà ottiche del polietilene:

- Haze: percentuale di luce diffusa sulla luce trasmessa dal film. Su di questo influiscono lo scattering interno, dovuto ai diversi indici di rifrazione delle diverse regioni del campione, e lo scattering esterno dovuto alla rugosità superficiale. Per LDPE vergine l'haze è quasi nullo.
- Trasmissione: è la capacità del campione di lasciarsi attraversare dalla luce. LDPE ha una trasmissione di circa il 90% nel visibile.
- Clarity: è in funzione della risoluzione ottica del materiale e viene ottenuta attraverso misurazioni della luce diffusa ad angoli inferiori a 1°. La larghezza a metà della massima intensità del segnale viene utilizzata come indice di clarity. Questa è equivalente all'angolo di risoluzione minimo ottenuto durante la visualizzazione di un oggetto attraverso il film.

1.4.3. Processo di polimerizzazione

Il polietilene viene prodotto attraverso polimerizzazione radicalica dell'etilene in condizioni di elevata pressione e temperatura. Le proprietà del prodotto finale sono in funzione di vari fattori che verranno di seguito elencati. La Tabella 11 riporta i valori di entalpia per la polimerizzazione e per le reazioni parassite di decomposizione.

Tabella 11 - Entalpia di reazione e di decomposizione. Fonte: [16].

| Reazione | ΔH |
|--|--------------|
| $n\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow (\text{C}_2\text{H}_4)_n$ | -22 kcal/mol |
| $\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C} + \text{CH}_4$ | -30 kcal/mol |
| $\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow 2\text{C} + \text{CH}_4$ | -11 kcal/mol |
| $\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C} + \text{CH}_4$ | -8 kcal/mol |

Per iniziare la propagazione radicalica, e quindi la polimerizzazione, vengono utilizzati degli iniziatori. Queste sono specie chimiche che generano radicali, i quali danno il via alla polimerizzazione addizionandosi al doppio legame etilenico. Solitamente vengono utilizzati

idroperossidi o azodialcani che decompongono, a causa delle elevate temperature, in radicali. In base alla quantità di iniziatore ci sarà più o meno generazione di specie radicaliche. Possono essere aggiunti trasferitori di catena, specie chimiche che vanno a reagire con i radicali, controllandone la concentrazione e agendo di conseguenza sul peso molecolare medio finale del polimero.

Come regole generali, un aumento di pressione porta ad un prodotto con maggiore peso molecolare, poiché in questo modo ci sarà una maggiore concentrazione di molecole di etilene nei pressi delle catene polimeriche in crescita. Un aumento di temperatura, invece, comporterà un maggior grado di ramificazione delle catene, portando ad un materiale con minor grado di cristallinità

In base alle proprietà ottiche e meccaniche che si vogliono ottenere nel materiale finale è possibile intervenire su questi parametri.

La conversione del processo viene tenuta inferiore al 20% a causa dell'alta esotermicità della reazione di polimerizzazione (Tabella 11). La temperatura non deve essere superiore a 300°C per evitare che l'etilene ed il polietilene inizino a decomporsi velocemente (sviluppando ulteriore calore). Inoltre, la pessima conducibilità del polimero sfavorisce lo scambio di calore. A conversioni più elevate potrebbe verificarsi l'effetto gel, per cui lo scarso scambio di calore da parte del polimero condurrebbe ad un'autoaccelerazione delle reazioni radicaliche, causando uno sprigionamento esponenziale di calore portando infine ad un run away.

Attualmente il polimero viene prodotto attraverso due processi distinti: il processo ICI che utilizza reattori autoclavati oppure quello BASF che prevede reattori tubolari.

1.4.4. Produzione dei manufatti

Per ottenere i diversi manufatti plastici possono essere utilizzate diverse tecnologie. In questa sezione vengono descritte le lavorazioni che sono state eseguite nel progetto.

1.4.4.1. Estrusione dei masterbatch

La proprietà fondamentale che permette di lavorare l'LDPE attraverso le estrusioni, ed i polimeri termoplastici in generale, è la viscosità non newtoniana che li contraddistingue (Grafico 9). All'aumentare della velocità di deformazione diminuisce lo sforzo necessario e

per questo si collocano tra gli pseudoplastici. Per questo sulle viti vengono montati degli elementi per aumentare lo sforzo sul materiale ed il foro di uscita è il più piccolo possibile.

La componente chiave dell'estrusore è la vite. Esistono varie configurazioni, sia a livello di design della vite, variando il diametro nella corsa o inserendo elementi di miscelazione di vario tipo, oppure utilizzando più viti contemporaneamente, per esempio un sistema bivate corotante o controrotante.

La produzione dei manufatti passa attraverso l'estrusione dei masterbatch, pellets di polimero additivati ad alte concentrazioni.

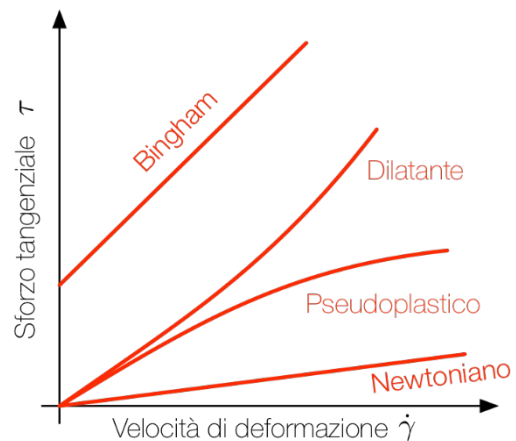


Grafico 9 - Sforzo tangenziale in funzione della velocità di deformazione. Vengono indicati i vari gruppi di materiali in base alla risposta allo sforzo.

Si passa attraverso questo “intermedio” di lavorazione poiché estrudere direttamente il manufatto partendo da polimero ed additivi in polvere potrebbe non consentire una buona miscelazione delle componenti, riscontrabile sia per via analitica, trovando una concentrazione di additivo non omogenea, che macroscopica, ottenendo un estruso di forma irregolare ed un manufatto con proprietà finali non omogenee. Questo è dovuto al fatto che gli additivi non hanno la stessa risposta allo sforzo e forma del polimero e questo può facilmente portare a delle disomogeneità. Sottoporre, quindi, il polimero e gli additivi ad una omogeneizzazione preliminare rende più facile la lavorazione per ottenere il manufatto finale e garantire l'uniformità della formulazione additivante. Un film disomogeneo presenta durata inferiore e caratteristiche meccaniche nettamente peggiori rispetto ad uno omogeneo oltre al fatto di non garantire riproducibilità delle prestazioni.

La vite compie tre funzioni: fondere il polimero, miscelarlo insieme agli additivi e trasportare il fuso al foro di estrusione. La fusione avviene principalmente a causa dell'energia meccanica che viene trasferita dalla vite, sebbene l'intera camera venga comunque mantenuta ad una temperatura superiore alla temperatura di transizione vetrosa (T_g) ed a quella di fusione (T_m).

L'elevato sforzo di taglio che la vite imprime sulla miscela fa sì che ci sia un'elevata miscelazione dispersiva, andando a rompere possibili agglomerati di additivi, per esempio i pigmenti, garantendo una migliore miscelazione.

Per esprimere la dimensione di una vite viene usato il rapporto L/D, lunghezza su diametro, molto utile per estrapolare l'area superficiale ed il tempo di residenza del materiale nell'estrusore.

1.4.4.2. Filmatura in bolla

Con questo tipo di estrusione si ottengono manufatti in forma di film. Questo macchinario è composto da due parti: la zona di fusione e la zona di soffiaggio della bolla.

La prima zona è costituita da una vite con il compito di fondere, miscelare e trasportare il materiale alla zona di estrusione (Figure 8 e 9). Solitamente vengono utilizzati materiali con MFI di 0.05-2 g/10min.



Figura 8 - Foto della bolla durante l'estrusione di un film del progetto. Dettaglio della frost line.

Una volta trasportato in fondo alla vite, il fuso viene estruso attraverso un anello di determinata

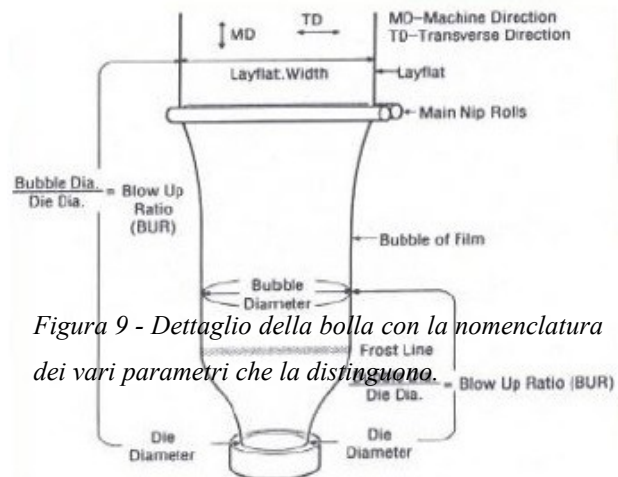


Figura 9 - Dettaglio della bolla con la nomenclatura dei vari parametri che la distinguono.

apertura.

La particolarità di questo processo risiede nel fatto che viene formata una bolla grazie ad un soffiaggio interno che gonfia l'estruso, mentre un soffiaggio esterno raffredda il materiale ed aiuta a mantenere stabile la struttura. Un parametro di estrusione è il BUR (Blow Up Ratio) che rappresenta il rapporto tra il diametro della bolla e quello del foro di estrusione ed è in funzione proprio dell'aria intrappolata nella bolla. Questa viene poi schiacciata in cima al macchinario da una serie di rulli che la trasportano verso il basso, mantenendola in tensione fino al rullo raccogliitore. Con questa tecnologia si possono ottenere bolle con un diametro che

va da poche decine di centimetri, prodotte con piccoli estrusori da laboratorio, fino ad arrivare a quasi dieci metri grazie ad estrusori industriali (Figura 10).



Figura 10 - Foto della bolla nella sua interezza.

Un film ottenuto in questa maniera presenta bi-orientazione: una lungo la direzione di filmatura, detta machine direction, ed una perpendicolare dovuta all'allargamento del fuso nella formazione della bolla, detta transverse direction. Questo conferisce migliori proprietà meccaniche al film.

Il tempo di cristallizzazione influenza anch'esso il grado di orientazione del film: cristallizzazioni veloci garantiscono un maggior grado di orientazione rispetto a quelle lente, in cui le catene polimeriche hanno più tempo per riarrangiarsi nella conformazione a random coil. Il punto in cui inizia la cristallizzazione è visibile a causa dell'opacamento del film e viene chiamato "frost line". Tutto questo è in funzione della temperatura del foro di uscita e di quella dell'aria interna, della pressione interna alla bolla, dello spessore del film e del peso molecolare del polimero utilizzato. La corretta gestione di tutte le condizioni di processo è quindi fondamentale per determinare le caratteristiche finali del manufatto.

LDPE, a causa delle lunghe ramificazioni, mostra "tension stiffen": il fuso sottoposto a sforzo si restringe ed in quel punto aumenta la sua viscosità, a causa delle ramificazioni che fungono da ancoraggio, controbilanciando l'allungamento ed evitando rotture nel fuso, anche se di spessore molto ridotto. Per questo motivo è facilmente lavorabile impiegando questa tecnologia. Mediante estrusione a bolla è possibile ottenere un film multistrato anche di polimeri differenti. In Figura 11 è rappresentato un sistema di estrusori a bolla per la produzione di un film a 11 strati.

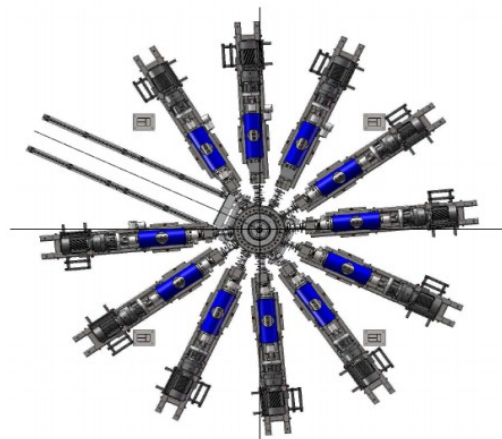


Figura 11 - Visione assiale di un estrusore a bolla 11 strati.

Uno studio di Dehbi A. e Mourad A. I. [18] ha dimostrato come i film multistrato di LDPE siano più durevoli rispetto a quelli monostato, conservando più a lungo le proprietà

meccaniche a parità di spessore e rendendo più difficile la perdita di additivo per diffusione. Dai Grafici 10 e 11, che mostrano i risultati per dei film di LDPE mono e multistrato esposti in una serra in Algeria del nord, si può constatare come l'allungamento a rottura del film multistrato sia sempre superiore rispetto a quello monostrato.

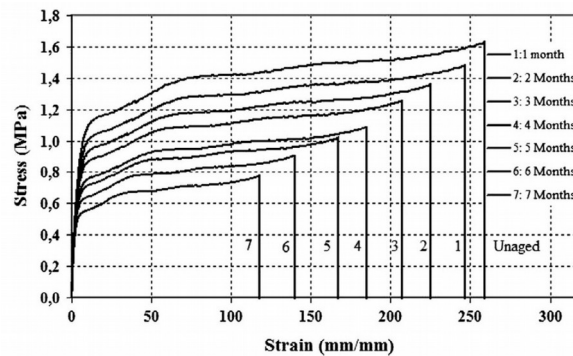


Grafico 10 – Grafico sforzo/allungamento di un film monostrato di LDPE. Esposizione della serra nel nord dell'Algeria. Fonte: [18].

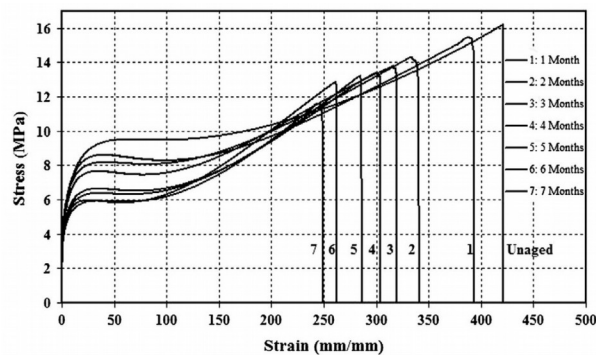


Grafico 11 – Grafico Sforzo/allungamento di un film a tre strati di un film in LDPE. Esposizione della serra nel nord dell'Algeria. Fonte: [18].

1.4.5. Degradazione del polietilene

Il polimero, di per sé, è quasi totalmente inerte a causa del minimo momento di dipolo associato ai legami C-H e C-C saturi. Le reazioni più rilevanti a cui va incontro durante la vita d'uso e le fasi di lavorazione sono appunto quelle che portano alla sua degradazione. Queste sono dovute all'azione sinergica, e non, della radiazione ultravioletta, del calore, degli sforzi meccanici, dell'umidità e dell'ossigeno atmosferico, oltre ad altri fattori che possono diventare più o meno importanti come gli inquinanti atmosferici o i microorganismi. I processi che generalmente avvengono sono foto-ossidativi, termo-ossidativi e termo-meccanici. Le conseguenze a livello molecolare che si riscontrano sono un abbassamento del peso molecolare medio, la formazione di gruppi ossidati come aldeidi, chetoni, acidi carbossili, esteri, ossidrili ed il fenomeno del cross linking. Tutto questo va a influire

soprattutto sulle proprietà meccaniche, che peggiorano al diminuire del peso molecolare, ed anche sull'aspetto visivo, con variazioni cromatiche, verso il giallo a causa della formazione di doppi legami, e opacamento, a causa della chemiocristallizzazione dei prodotti ossidati a basso peso molecolare. Lo stadio finale è la formazione di micro-fratture, anche visibili ad occhio nudo, ed un infragilimento che rende inutilizzabile il manufatto.

1.4.5.1. Meccanismo di degradazione: autossidazione

Nell'utilizzo di LDPE nel settore agricolo, la degradazione è dovuta principalmente all'azione della radiazione UV insieme all'ossigeno, che reagendo con le catene polimeriche grazie alla luce, porta alla formazione di radicali ossidati che, attaccando le catene polimeriche, ne causano la rottura e di conseguenza un abbassamento del peso molecolare medio. In secondo luogo, si ha degradazione dovuta all'interazione del manufatto con i supporti metallici o legnosi e con gli agrofarmaci utilizzati nelle colture. All'inizio dell'esposizione prevalgono le reazioni di cross linking tra i radicali che si formano a causa del basso contenuto di ossigeno che si è diffuso all'interno della matrice polimerica. È importante ricordare che le reazioni di degradazione coinvolgono solo la fase amorfa poiché solo in questa diffonde l'ossigeno. Col procedere della degradazione e del tempo sempre più ossigeno diffonde all'interno del manufatto e la rottura delle catene polimeriche ne permette una maggiore diffusione, accelerando la degradazione.

- Inizio

Tutto parte da una generazione di alchil radicali e di specie ossidate durante il processo di produzione per effetto dell'elevata temperatura, degli sforzi meccanici e dell'ossigeno. Anche residui metallici e di catalizzatore possono contribuire alla formazione di specie radicaliche e/o ossidate. Attraverso l'esposizione alla radiazione UV, la propagazione delle specie radicaliche viene promossa dalle reazioni fotochimiche. Virtualmente, un campione di PE assolutamente puro esposto alla radiazione solare non andrebbe incontro a degradazione poiché la radiazione ultravioletta non viene assorbita dai legami C-C e C-H. La presenza delle specie ossidate e delle impurità che derivano dalla produzione risulta quindi determinante per iniziare il meccanismo di autossidazione. Per determinare quale range dello spettro elettromagnetico abbia più influenza su una determinata proprietà, bisogna ricavare lo spettro di attivazione, irradiando il materiale con range predefiniti di lunghezze d'onda. Questo è possibile utilizzando una serie di filtri di cut off. Studi di questo tipo sul polietilene hanno rilevato che la regione spettrale che è causa principale della foto

ossidazione, quindi di un maggiore assorbimento da parte del gruppo carbonile, è compresa tra i 260 e i 420 nm (Grafico 12). Le lunghezze d'onda comprese tra 330 e 360 nm (quindi nella regione UV) sono le maggiori responsabili, in base agli spetti di attivazione ottenuti [19]

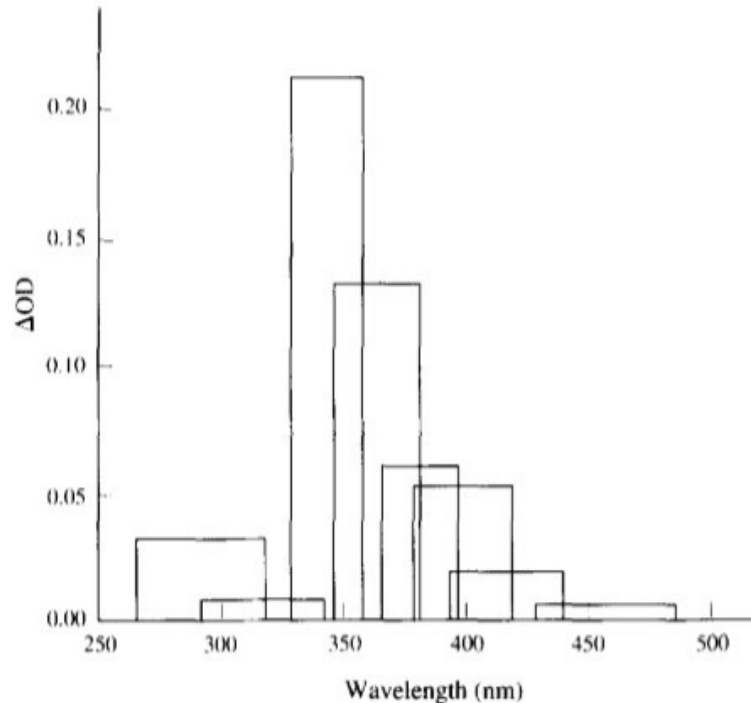


Grafico 12 - Spettro di attivazione del segnale del carbonile a 1715cm^{-1} di un film di LDPE esposto ad una lampada a xenon filtrata per 280h. Fonte: [19].

L'assorbimento della radiazione porta all'attivazione dei cromofori che, ritornando allo stato fondamentale, liberano un eccesso di energia che serve per l'estrazione dell'idrogeno dai legami C-H, dando luogo alla formazione di alchil radicali e di idrogeno atomico. Questa reazione è reversibile, ma all'aumentare della temperatura, come durante la lavorazione, è favorita la mobilità molecolare ed è quindi più difficile che l'idrogeno torni a reagire con il carbonio a cui era legato, portando alla formazione di alchil radicali liberi. Inoltre, tanto più il polimero è amorfo, tanto più è favorita la propagazione poiché l'ossigeno viene assorbito più facilmente.

La struttura delle catene polimeriche determina la tipologia di reazioni e di prodotti di degradazione che si verificano. Per esempio, l'estrazione di idrogeno è favorita sui carboni terziari, più presenti nell'LDPE a causa delle ramificazioni, poiché conduce a radicali terziari relativamente stabili.

- Propagazione

Gli alchil radicali formati sono convertiti in alchil perossi radicali attraverso la reazione con ossigeno molecolare, seguita da una nuova estrazione di idrogeno sulla catena polimerica che porta alla formazione di perossidi. Tutte queste reazioni sono limitate alle regioni amorfe del materiale poiché le zone cristalline sono impermeabili all'ossigeno. Quindi in carenza di questo le reazioni prevalenti saranno quelle tra gli stessi alchil radicali, portando al cross linking. La reazione di formazione dell'idroperossido è auto catalitica perché viene rigenerato l'alchil radicale attraverso l'estrazione di un idrogeno da parte dell'alchil perossi radicale (Figura 12).

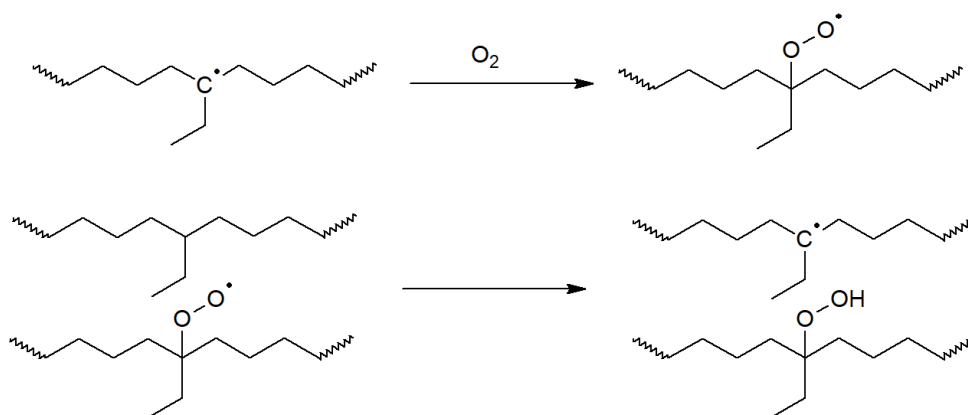
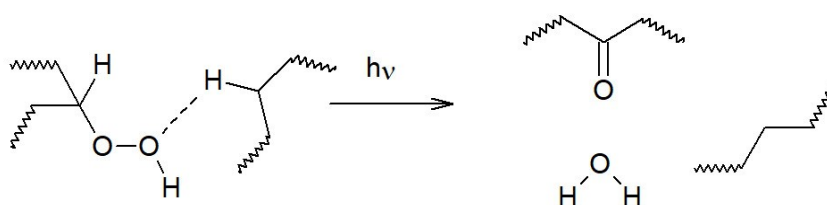


Figura 12 - Reazione di formazione del macro-perossido.

- Branching

Questo stadio della degradazione racchiude tutte le reazioni che seguono alla rottura dell'idroperossido in contemporanea alla formazione degli alchil radicali. Intervengono le reazioni fotochimiche Norrish I e II e la catena di ossidazione che parte dalle aldeidi per arrivare agli acidi carbossilici. Nelle Figure 13-16 sono riportati alcuni esempi delle reazioni possibili.



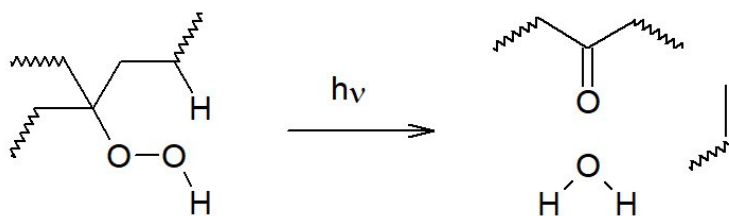


Figura 13 - Riarrangiamenti dei peracidi che portano alla rottura delle catene polimeriche con formazione di chetoni.

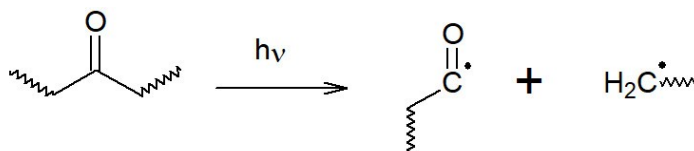


Figura 14 - Formazione di un acil radicale e di un achil radicale attraverso la reazione Norrish I.

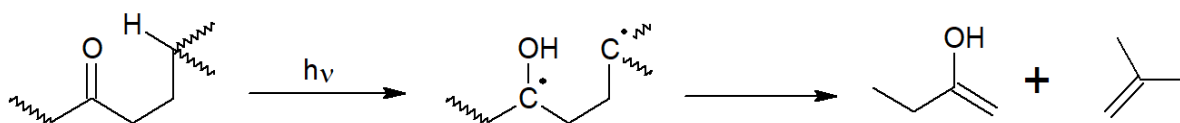


Figura 15 - Formazione di un enolo e di un gruppo vinile attraverso la reazione Norrish II.

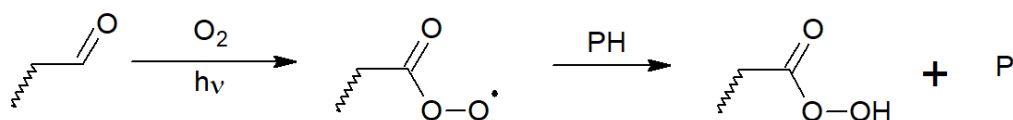
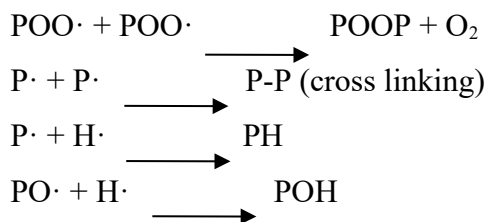


Figura 16 - Formazione di peracidi a partire dalle aldeidi passando per il perossi acil radicale.

- Terminazione

Questa avviene nel momento in cui due radicali reagiscono tra loro terminando la propagazione radicalica. Questo può avvenire tra radicali diversi o uguali.



In base alle condizioni in cui si trova il manufatto può esserci la prevalenza o meno di determinate reazioni di propagazione dei radicali. In scarsità di ossigeno il cross linking è preferenziale rispetto alla formazione degli idroperossidi e quindi non si assiste all'abbassamento del peso molecolare. Viceversa, elevata presenza di O_2 conduce inevitabilmente ad autoossidazione e rottura delle catene polimeriche. La cinetica del processo

di autossidazione è controllata dalla generazione di alchil radicali che portano a loro volta alla formazione degli idroperossidi, mentre la cinetica di ogni reazione è controllata dall'energia di attivazione e dalla temperatura a cui si trova il materiale, oltre a considerare se il campione è stato stabilizzato con additivi in grado di rallentare la degradazione o meno.

1.5. Additivi

1.5.1. Tipologie

In base all'applicazione o al contesto in cui si trova il materiale polimerico si devono/possono usare diversi additivi. Il loro impiego può essere a fini estetici, come additivi o pigmenti che conferiscono colore al manufatto, oppure possono migliorare delle proprietà del materiale, come i ritardanti di fiamma, i plasticizzanti, gli antistatici o gli antimicrobici. Possono essere utilizzati anche dei distaccanti in modo tale che il materiale non rimanga adeso alle pareti dei macchinari, evitando la formazione di residui e di manufatti con difettosità durante il processo di lavorazione. Questi vengono spesso utilizzati nei processi di stampaggio per favorire la rimozione dei pezzi dagli stampi. Tutti questi additivi sono definiti "opzionali", cioè utilizzati per una specifica funzione variabile da uso ad uso.

Gli additivi "essenziali", cioè quelli che devono essere necessariamente presenti per permettere la lavorazione e preservare il polimero dalla degradazione sono gli antiossidanti, utilizzati per proteggere il polimero dalle alte temperature e dagli sforzi meccanici durante la lavorazione, e gli stabilizzanti luce, per evitare la degradazione fotochimica indotta dalla luce. L'additivo oggetto di studio di questa tesi sperimentale fa parte della classe degli stabilizzanti alla luce. In generale sono impiegati per proteggere il materiale dagli effetti negativi che i raggi ultravioletti insieme all'ossigeno causano al materiale. Il 75% degli stabilizzanti alla luce utilizzati per la protezione dei materiali plastici vengono impiegati nei manufatti a base di poliolefine. Questi additivi si dividono in diverse categorie in base alla modalità di difesa che svolgono.

Gli assorbitori UV agiscono assorbendo direttamente e più velocemente i raggi ultravioletti rispetto agli altri cromofori presenti nel materiale che, a causa dell'assorbimento della radiazione, porterebbero alla formazione di radicali. Questi additivi possono agire generando radicali stabili che non vanno ad intaccare le catene polimeriche oppure passando ad uno stato eccitato che, ritornando allo stato fondamentale, libera calore. Un tipico esempio è l'idrossibenzofenone.

Un'altra categoria è formata dai quenchers che agiscono disattivando gli stati eccitati dei cromofori prima che possano generare radicali.

1.5.2. HALS (Hindered Amine Light Stabilizer)

Questi composti sono ammine stericamente impedite (HALS) che fungono da scavenger di radicali. Il gruppo funzionale coinvolto nella stabilizzazione è il 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, che può avere diversi sostituenti legati all'azoto. Questo, come si vedrà, va ad influenzare la pKa dell'additivo. La struttura generica dell'additivo è riportata in Figura 17.

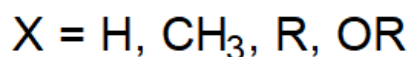
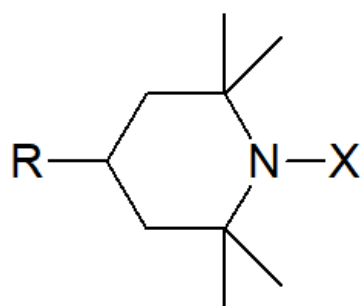


Figura 17 – HALS generica con i possibili sostituenti legati all'azoto piperidinico.

Secondo vari studi [20-24], queste molecole sono coinvolte in molteplici meccanismi di difesa, ma la loro azione principale è quella di reagire con i radicali generati dalla foto ossidazione come alchil radicali ($\text{P}\cdot$), alchilperossi radicali ($\text{POO}\cdot$), acil radicali ($\text{P-C}\cdot=\text{O}$), acilperossi radicali ($\text{POOO}\cdot$) e peracidi (POOH),

formando il radicale nitrossile ($>\text{NO}\cdot$). La particolarità di queste molecole risiede nel fatto che il radicale nitrossile continua a reagire con le specie ossidate radicaliche e con gli alchil radicali formando il gruppo N-alchilossi ($>\text{N-OR}$) che può a sua volta reagire con le specie indicate per riformare il radicale nitrossile. In questo modo una

singola molecola di additivo è coinvolta in maniera ciclica in svariate reazioni di intrappolamento dei radicali generati dalla foto ossidazione. Questo ciclo reattivo viene chiamato ciclo di Denisov (Figura 18).

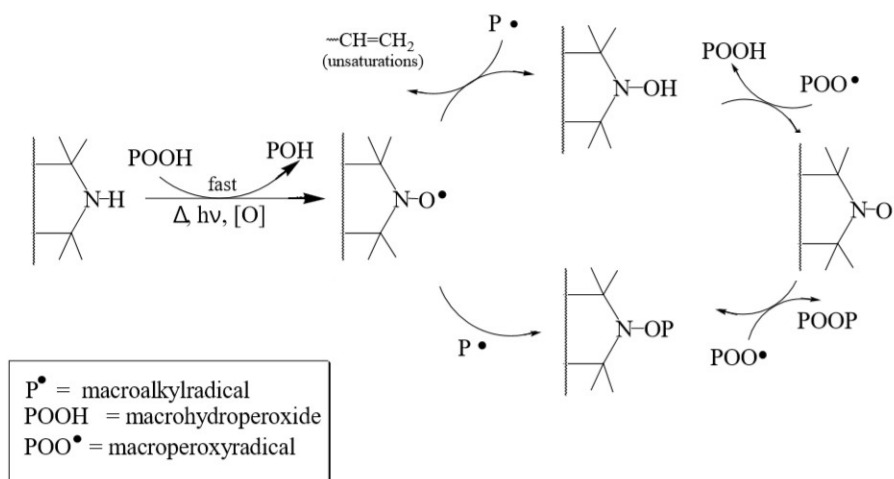


Figura 18 - Ciclo di Denisov semplificato in cui è coinvolta una generica HALS. Fonte: [24]

In altre parole, una HALS inibisce due meccanismi degradativi dovuti all'azione di UV e ossigeno: l'ossidazione della catena polimerica e la catena ossidativa che parte dalle aldeidi e porta a peracidi ed acidi carbossilici.

La criticità manifestata dalle HALS in campo agricolo è dovuta alla loro basicità che le porta a reagire con le specie acide utilizzate come agrofarmaci o che si producono nell'utilizzo di questi.

Per evitare questa problematica, la nuova tendenza nello sviluppo delle HALS è quella di avere già le molecole nella forma >N-OR. Questo ne favorisce la reazione coi radicali e soprattutto porta ad una pKa più bassa che le rende più resistenti all'attacco da parte delle specie acide. Questo è dovuto sia all'ingombro sterico che all'effetto induttivo elettron-attrattore (-I) che il gruppo alcossile induce nell'ammina, delocalizzando il doppietto dell'azoto e rendendolo meno reattivo nei confronti delle specie acide.

- Aspetti chimico-fisici e di sicurezza legati alla stabilizzazione [25]

Solitamente questi additivi sono venduti in forma solida, granuli o scaglie, raramente come liquidi viscosi. Vengono miscelati al polimero insieme agli antiossidanti ed agli additivi necessari durante l'estrusione per ottenere i masterbatch.

Oltre agli aspetti chimici legati all'azione di questi additivi in un dato polimero, bisogna considerare altri fattori come la volatilità, la compatibilità nel materiale, la temperatura di decomposizione e, soprattutto, gli aspetti legati alla sicurezza.

Sia la stabilità che la volatilità del composto sono di fondamentale importanza durante le fasi di produzione dei manufatti plastici, dato che non è raro raggiungere temperature di lavorazione di 300°C. Solitamente non ci sono problemi di decomposizione termica poiché inizia a temperature più elevate. Una problematica che invece può insorgere è la formazione di depositi di additivo all'interno dell'estrusore. Da un punto di vista economico, utilizzare quantità maggiori di additivo a causa della decomposizione termica è molto meglio rispetto ai costi dovuti all'usura che può provocare nel momento in cui, a causa della sua volatilità, si vada a depositare sulla vite o sulle pareti interne, senza contare i costi dovuti alla ferma del macchinario.

Altri aspetti da considerare sono la compatibilità con il polimero e la solubilità. Generalmente gli stabilizzanti sono molecole polari che vengono aggiunte ad un polimero apolare. Inoltre, la

cristallinità del manufatto influenza la solubilità poiché l'additivo si miscela solo nella fase amorfa. La manifestazione macroscopica dell'incompatibilità è data dal "blooming", fenomeno per cui l'additivo trasuda dalla superficie del materiale creando una patina oleosa.

La soluzione trovata per limitare e per evitare questa migrazione di additivo è stata creare additivi oligomerici/polimerici, più compatibili con la matrice polimerica e meno mobili a causa dell'alto peso molecolare. Allo stesso tempo però uno studio di Gugumus F. [26] ha dimostrato la dipendenza dell'efficacia delle HALS in funzione del loro peso molecolare medio e della concentrazione, rivelando che all'aumentare di questi due parametri l'efficacia dell'additivo diminuisce. I Grafici 13 e 14 mostrano il tempo per avere assorbimento del gruppo carbonile pari a 0.1 in funzione del peso molecolare della HALS (Figura 19) e della sua concentrazione. Dai grafici si evince come all'aumentare del peso molecolare l'efficacia dell'additivo diminuisca in maniera non lineare e che la sua efficacia, in base alla concentrazione, sia proporzionale alla radice quadrata della concentrazione. (L'Equazione 1 riporta come ricavare per via teorica $T_{0.1}$).

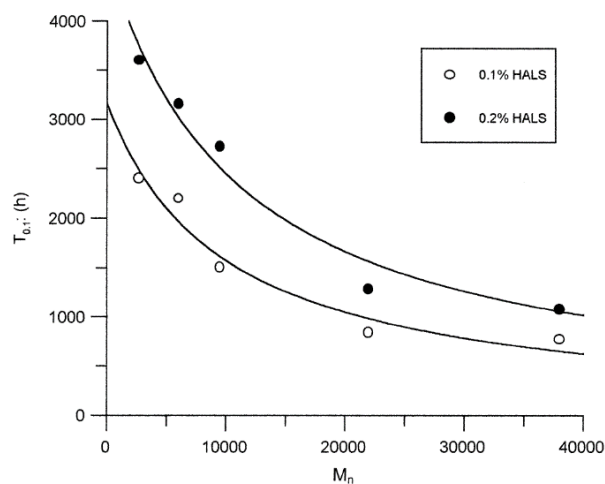


Grafico 13 - Effetto della concentrazione e del peso molecolare sul tempo per avere 0.1 di assorbanza per il segnale del carbonile in una placchetta di LDPE di 0.11mm. Esposizione in Xenotest 1200 (stabilizzazione di base con antiossidante al 0.03%). Fonte: [26]

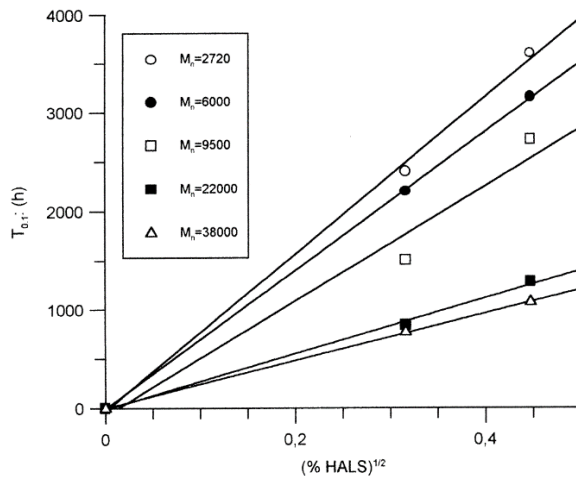
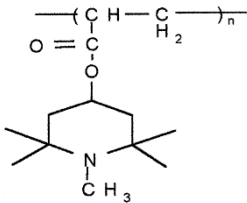


Grafico 14 – segnale del c della concent [26].



zione e del peso molecolare sul tempo per avere 0.1 di assorbanza per il tta di LDPE di 0.11mm. Linea di tendenza in funzione della radice quadra Xenotest 1200 (stabilizzazione base con antiossidante al 0.03%). Fonte: $T_{0.1} = \frac{a}{1 + b * M}$

Figura 19 – Esempio di additivo polimerico. Fonte: [26].

Equazione 1 – Tempo ad assorbanza 0.1 del gruppo carbonile in funzione del peso molecolare e della concentrazione. Fonte: [26].

M = peso molecolare

a, b = parametri dipendenti dalla concentrazione dell'additivo.

Infine, gli aspetti legati alla sicurezza sono quelli più importanti, dato che possono decretare la scelta di uno stabilizzante o meno.

Nell'ambito del processo produttivo viene valutato se l'additivo libera polveri o genera composti chimici volatili per decomposizione termica che possono provocare danni alla salute degli operatori. In questo senso è sempre preferibile la scelta di un additivo che non comporti l'utilizzo di specifici DPI (Dispositivi di Protezione Individuale) durante i processi di estrusione.

Una volta miscelato alla matrice polimerica vengono studiati sia gli aspetti tossicologici che di impatto ambientale. Questo discorso è ancora più importante quando si trattano polimeri utilizzati in applicazioni del settore alimentare. Gli aspetti ecologici valutano le interazioni di

questo additivo con flora e fauna marine e terrestri. In questo senso viene quindi studiato anche il corretto smaltimento. La scelta di nuovi additivi si concentra sempre più su additivi atossici e non inquinanti.

Inoltre, viene valutata anche quale sia la migliore forma fisica per utilizzare e trasportare l'additivo, polvere, pellets, scaglie, ...

1.6. Weathering

Il weathering è l'insieme dei fenomeni di invecchiamento che comportano il calo nelle prestazioni dei materiali dovuti agli agenti atmosferici. Gli studi in questo ambito mirano ad avere una maggiore consapevolezza su quelle che sono le cause e gli effetti della degradazione, individuando quali fattori sono i principali responsabili. Da questo deriva la ricerca dei migliori materiali e/o formulazioni che mantengano le caratteristiche volute nel materiale quanto più a lungo possibile nelle condizioni in cui il manufatto si trova a lavorare.

Per quanto riguarda i materiali plastici utilizzati in ambienti aperti, il fattore principale che ne causa la degradazione è la radiazione solare insieme all'ossigeno atmosferico, alla temperatura ed all'umidità.

Oltre a questi intervengono anche altri fattori, come agenti inquinanti e corrosivi, spray marino, sabbia e microorganismi, che in base alle condizioni in cui il manufatto opera potrebbero avere minore o maggiore rilevanza. In questo senso, un oggetto che viene utilizzato in prossimità del mare risentirà maggiormente dello spray marino rispetto ad uno che si trova in un contesto urbano o industriale, in cui la presenza di composti inquinanti è invece preponderante.

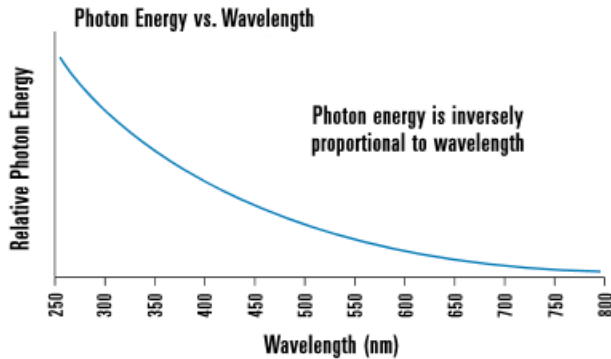
La difficoltà, in questo tipo di studi, sta nello scoprire quali reazioni chimiche avvengono nella matrice polimerica a causa dell'agente atmosferico ed a che conseguenze portano. Spesso più agenti agiscono simultaneamente e possono avere un effetto degradativo sinergico, accelerando quindi il deterioramento del manufatto e rendendo difficile se non impossibile attribuire l'entità dell'effetto al singolo fattore ambientale.

Per avere studi riproducibili sono state messe a punto svariate tipologie di esposizione, sia outdoor che artificiali, tutte normate e studiate in base ai materiali ed ai loro utilizzi finali.

1.6.1. Radiazione solare

Per comprendere gli effetti degradativi che si registrano sui film plastici è necessario conoscerne le cause, per questo occorre sempre studiare la principale di queste: la luce.

La radiazione solare che colpisce la superficie terrestre è composta da fotoni, i quali trasportano più o meno energia in base alla lunghezza d'onda che li caratterizza.



$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Equazione 2 - Legge di Planck.

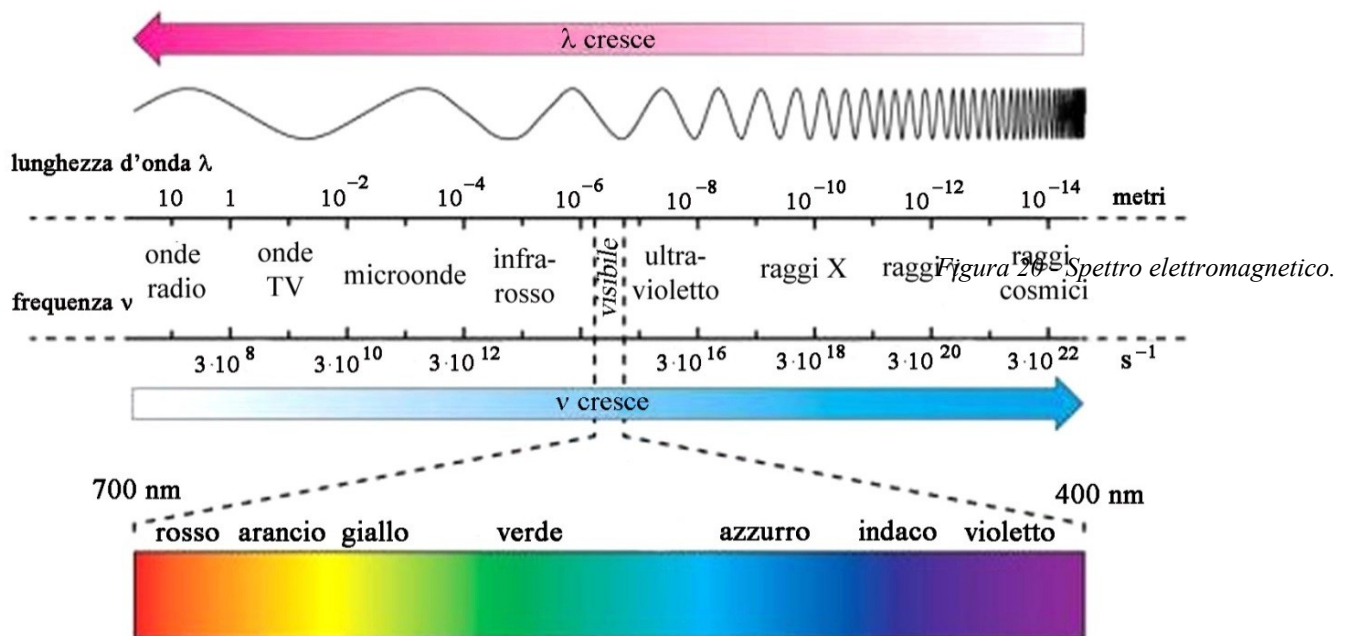
Grafico 15 - Energia relativa di un fotone in funzione della lunghezza d'onda che lo caratterizza. Fonte: [27].

In base alla legge di Planck (Equazione 2), l'energia di un fotone è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda che lo caratterizza (Grafico 15).

In Tabella 12 viene elencata la nomenclatura utilizzata per descrivere l'energia solare che raggiunge la Terra ed in Figura 20 lo spettro che la contraddistingue.

Tabella 12 - Grandezze comunemente utilizzate.

| | | |
|----------------------------|------------------------------------|----------------------|
| Irradianza | Flusso radiante incidente | W/m ² |
| | Potenza radiante incidente | |
| Irradianza spettrale | in funzione della lunghezza d'onda | W/m ² ·nm |
| Energia radiante | | J/m ² |
| Energia radiante spettrale | In funzione della lunghezza | J/m ² ·nm |



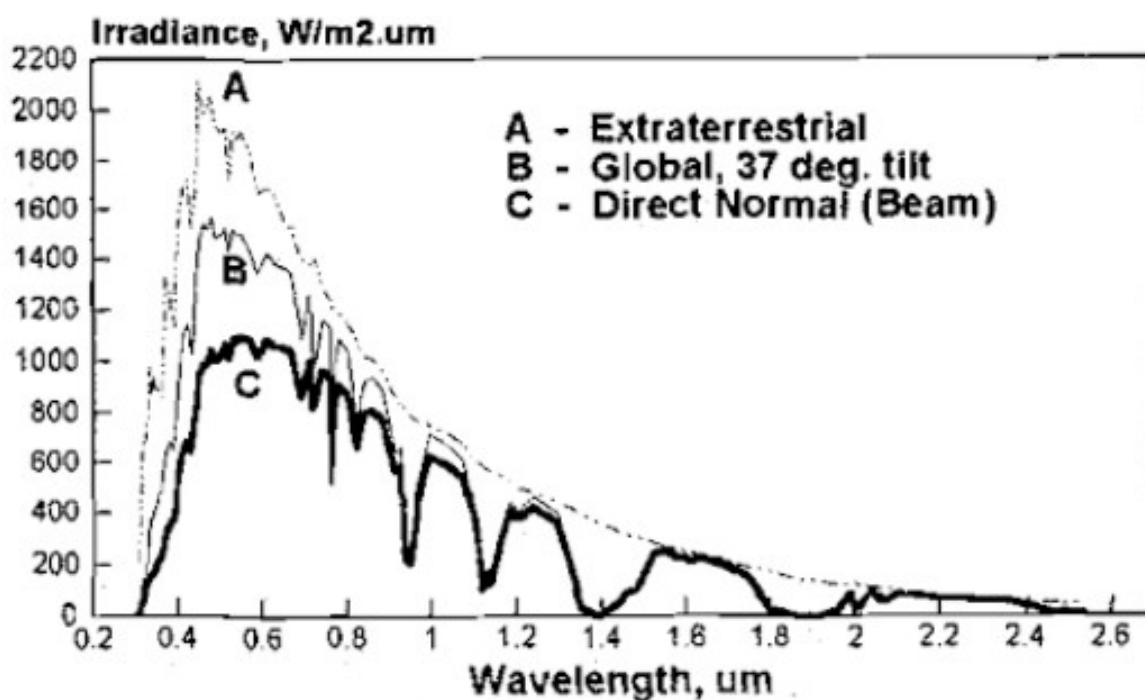


Grafico 16 - Irradianza in funzione della lunghezza d'onda. Viene mostrato anche lo spettro della radiazione solare extratmosferico e quello incidente. Fonte: [28].

Lo spettro della radiazione solare (Grafico 16) che raggiunge la superficie terrestre non è lo stesso generato dal Sole, poiché l'atmosfera scherma parte delle onde elettromagnetiche in arrivo, soprattutto quelle più energetiche. Questa è responsabile di un'attenuazione di circa il 27% della radiazione solare extraterrestre, portandola da circa $1361 W/m^2$ (definita costante solare e misurata su un piano perpendicolare ai raggi solari) a circa $1000 W/m^2$. La radiazione incidente è compresa tra circa 295 e 3000nm, con una diversa irradianza per ogni lunghezza d'onda (Tabella 13). Tutti i valori precedentemente indicati non sono costanti a causa delle diverse condizioni climatiche del globo e dell'alternanza delle stagioni.

Tabella 13-Composizione della luce incidente sulla superficie terrestre per la CIE, No. 20. Perpendicular Incidence.

| Lunghezza d'onda [nm] | Irradianza [W/m^2] | Totale range [W/m^2] | % radiazione totale | % range |
|--------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|---------|
| < 280 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 280-320 | 5 | 68 | 0.5 | 6.1 |

| | | | | |
|-----------|-----|--------------|------|------|
| 320-360 | 27 | | 2.4 | |
| 360-400 | 36 | | 3.2 | |
| 400-440 | 56 | | 5.0 | |
| 440-480 | 73 | | 6.5 | |
| 480-520 | 71 | | 6.3 | |
| 520-560 | 65 | | 5.8 | |
| 560-600 | 60 | 580 | 5.4 | 51.8 |
| 600-640 | 61 | | 5.5 | |
| 640-680 | 55 | | 4.9 | |
| 680-720 | 52 | | 4.6 | |
| 720-760 | 46 | | 4.1 | |
| 760-800 | 41 | | 3.7 | |
| 800-1000 | 156 | | 13.9 | |
| 1000-1200 | 108 | 329 | 9.7 | 29.4 |
| 1200-1400 | 65 | | 5.8 | |
| 1400-1600 | 44 | | 3.9 | |
| 1600-1800 | 29 | | 2.6 | |
| 1800-2000 | 20 | 143 | 1.8 | 12.7 |
| 2000-2500 | 35 | | 3.1 | |
| 2500-3000 | 15 | | 1.3 | |
| > 3000 | | trascurabile | | |

Di particolare importanza è lo studio della radiazione ultravioletta che raggiunge la superficie terrestre poiché, come visto in precedenza, è la causa principale della degradazione dei manufatti plastici esposti all'esterno. L'attenuazione di queste onde elettromagnetiche è data da due fattori: assorbimento e diffusione.

1.6.2. Assorbimento della radiazione UV

L'assorbimento principale avviene in stratosfera, in cui la radiazione UV viene coinvolta nel ciclo di Chapman dell'ozono, in una fascia compresa tra 20-30km dalla superficie terrestre. Lo spessore di questa fascia segue variazioni giornaliere e stagionali. Problematica recente riguardava la diminuzione di ozono a causa dell'emissione in atmosfera di clorofluorocarburi (CFC),

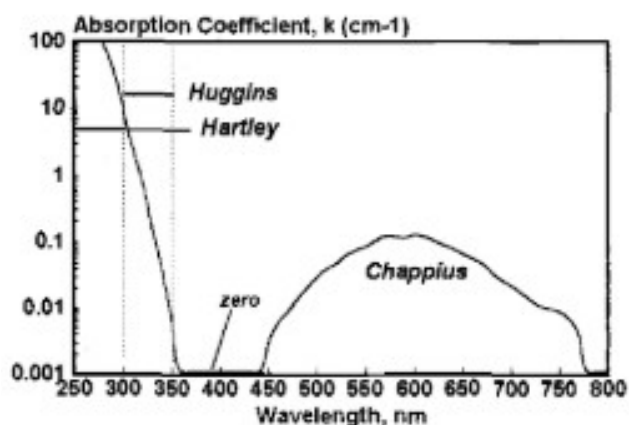


Grafico 17 - Costante di assorbimento dell'ozono in funzione della lunghezza d'onda nella regione dell'UV.

Fonte: [28].

colpevoli di reagire con O₃ e quindi di farne diminuire la concentrazione, favorendo il passaggio della radiazione UV. Questo fenomeno dovrà essere tenuto in considerazione per futuri test di invecchiamento sui materiali.

Il Grafico 17 mostra il coefficiente di assorbimento dell'ozono nei confronti del range UV/Visibile. Sono definite tre regioni: Hartley, Huggins e Chappius. La regione di Huggins, che va da 300 a 350nm, è quella di maggior interesse poiché è formata dalle lunghezze d'onda principalmente responsabili della degradazione [28].

Ulteriore contributo all'assorbimento è dato dalla presenza di gas e/o aerosol di origine naturale o antropogenica. Le specie principali sono derivanti da processi di combustione, silicati, NaCl dallo spray marino e da altri sali come MgCl₂, NaNO₃, (NH₄)₂SO₄, etc.

1.6.3. Diffusione della radiazione UV

Maggiore è la presenza di polveri e/o aerosol in atmosfera, maggiore è il grado di scattering. Anche la presenza di vapore acqueo influisce sulla diffusione dei raggi UV. L'altitudine gioca un ruolo fondamentale poiché a quote più elevate la presenza di vapore e di polveri è minore. Quindi, luoghi ad altitudini più elevate riceveranno una maggiore componente di radiazione UV diretta rispetto alle località sul livello del mare.

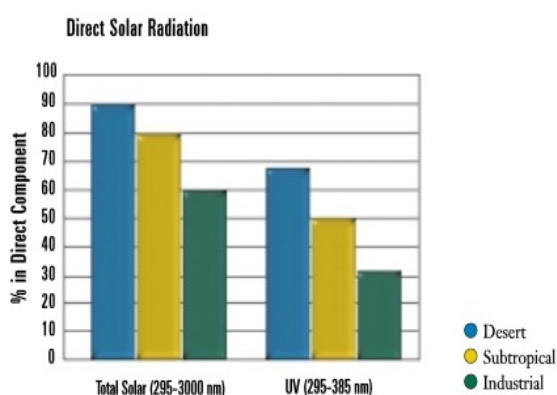
In base alla legge di Rayleigh (Equazione 3), le onde elettromagnetiche maggiormente diffuse saranno quelle a più alta energia. Considerando lo spettro incidente, la radiazione UV è, per l'appunto, quella più soggetta a diffusione. Questa legge è applicabile a centri diffusori della grandezza nell'ordine dell'Å e la quantità di luce diffusa davanti e dietro, rispetto alla particella, è circa la stessa.

$$\frac{I}{I_o} = 24 \pi^3 \frac{N V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2$$

Equazione 3 - Legge di Rayleigh.

Per particelle più grandi di 0,25λ vige la diffusione di Mie, che comporta uno scattering principalmente in direzione frontale.

Quindi la radiazione UV andrà incontro a diversi meccanismi diffusivi ed in base alle condizioni atmosferiche ne verrà diffusa una diversa percentuale. Per esempio, una regione desertica priva di nubi avrà una componente di luce diretta maggiore rispetto ad una regione



subtropicale, caratterizzata da frequenti fenomeni nuvolosi (Grafico 18).

Durante la progettazione di un'esposizione è fondamentale considerare quindi le

condizioni atmosferiche in cui si troverà il manufatto per ottenere da questo studio una visione quanto più realistica possibile degli effetti della degradazione e per riuscire a correlare le esposizioni artificiali con quelle outdoor.

1.6.4. Temperatura

La temperatura può influenzare il materiale plastico in due modi: può agire sulla cinetica delle reazioni fotochimiche accelerandole secondo la legge di Arrhenius (Equazione 4), oppure può portare direttamente allo sviluppo di reazioni chimiche. Approssimativamente, un aumento di 10°C comporta un raddoppio nella velocità di reazione.

$$k = k_0 e^{\frac{-\Delta E}{RT}}$$

Equazione 4 - Equazione di Arrhenius.

È necessario considerare anche il fatto che la colorazione del materiale porta ad un diverso assorbimento della luce e quindi ad un diverso innalzamento della temperatura superficiale del manufatto.

Come si può osservare dal Grafico 19, oggetti neri assorbono totalmente la radiazione, quindi presentano il maggiore aumento di temperatura possibile.

Temperature Dependency on Color

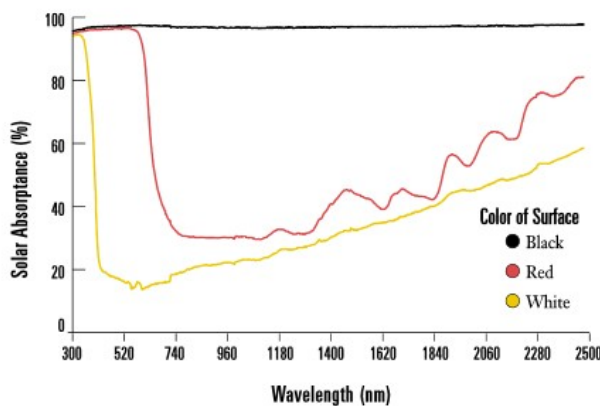


Grafico 19 - Assorbimento percentuale della radiazione solare in funzione del colore del materiale e della lunghezza d'onda. Fonte: [27].

Il rosso invece presenta maggiore assorbimento intorno ai 300 nm.

L'aumento di temperatura è localizzato sulla superficie a causa della scarsa conducibilità termica dei polimeri. Ne consegue che gli effetti derivanti coinvolgono l'estetica del materiale, portando a variazioni cromatiche o, nei casi peggiori, a microfratture e sfarinamento superficiale detto "chalking".

1.6.5. Acqua

L'acqua può agire sul manufatto in forma di vapore, ghiaccio, grandine o pioggia. Oltre agli stress meccanici dovuti all'impatto, principalmente nel caso della grandine, altre

problematiche non secondarie possono insorgere a causa dell'acqua che viene assorbita dal manufatto, dalle reazioni di idrolisi e dall'effetto solvente che può avere sugli additivi incorporati nell'oggetto. Uno studio di S. Massey, A. Adnot, A. Rjeb, D. Roy [36], in cui un film di LDPE è stato tenuto immerso in acqua distillata per un anno, ha rivelato, attraverso spettroscopia a raggi X, che il film ha subito ossidazione a causa della formazione di gruppi carbonile e ossidrilici ritrovati, ma che, in base al meccanismo proposto, non ha subito la scissione delle catene polimeriche.

Le problematiche legate all'acqua assorbita possono anche portare a stress meccanici in caso di variazioni di temperatura: la solidificazione dell'acqua porta ad un aumento di volume, mentre l'evaporazione porta ad una contrazione. Questi sforzi possono portare alla formazione di microfratture superficiali, inficiando sia sull'estetica che sulle proprietà meccaniche nel caso di manufatti con spessori ridotti. L'assorbimento dell'acqua da parte della matrice polimerica è sia in funzione della quantità di acqua che del tempo con cui viene in contatto che della "forma" di questa. Un acquazzone estivo, caratterizzato da forte intensità, breve durata e gocce grosse, causa un assorbimento minore rispetto ad una prolungata acquarugiola, in cui le gocce d'acqua risultano molto piccole e l'esposizione più prolungata.

Generalmente questi effetti sono importanti nei polimeri igroscopici, ma trascurabili per quelli idrofobici come il polietilene.

1.6.6. Effetti legati ad altri fattori

Sono tutti quegli effetti che possono essere sempre presenti, ma che causano effetti poco rilevanti, oppure caratteristici di una determinata zona geografica. Per esempio, in Europa l'effetto di venti sabbiosi sui manufatti è minimo se non nullo. Se invece l'esposizione avviene in Nord Africa questo fattore deve essere tenuto in considerazione.

Tutte le località limitrofe al mare devono tenere in considerazione l'effetto dello spray marino. Applicazioni in zone industriali o urbane devono tenere conto del maggiore livello di inquinanti atmosferici presenti. Materiali a contatto con ambienti umidi possono tenere in considerazione la degradazione dovuta all'azione di microrganismi. In generale, quindi, ci possono essere fattori degradativi caratteristici delle condizioni di lavoro del manufatto.

1.6.9. Esposizione Outdoor

Condotta in ambiente aperto, dove i campioni vengono esposti alla radiazione solare e agli agenti atmosferici. I manufatti sono immobilizzati in supporti standard di alluminio anodizzato, di varie dimensioni in base al campione.

Tipicamente un'esposizione è condotta esponendo i campioni verso sud, con un'angolazione che può essere di 5°, 45° o 90°.

Le esposizioni outdoor seguono le seguenti norme:

- ISO 877 Plastics: *Methods of Exposure to Direct Weathering Using Glass-filtered Daylight and to Intensified Weathering by Daylight Using Fresnel Mirrors*
- ISO 2810 Paints and Varnishes: *Natural Weathering of Coatings-Exposure and Assessment*
- ISO 105-B03 Textiles: Tests for Colourfastness-Colourfastness to Weathering: Outdoor Exposure
- ASTM G7: *Recommended Practice for Environmental Exposure Testing on Nonmetallic Materials.*

Le tipiche esposizioni sono condotte ancorando il campione ad una cornice e posizionando o meno dietro ad esso un backing. La presenza di questo simula l'ambiente termico a fine vita del materiale (si può arrivare a una differenza di 15°C nell'ambiente prossimo al campione tra un'esposizione con backing o senza).

Esposizioni più caratteristiche per determinati settori sono l'esposizione in scatola nera, Black Box e l'esposizione indiretta dietro a dei vetri.

L'esposizione in Black Box è tipica per i materiali usati in automotive. La struttura consiste in un parallelepipedo di metallo verniciato di nero di dimensioni 150x200x25 cm in cui i campioni vengono posti sull'apertura superiore. Questa esposizione simula le condizioni interne di un'automobile parcheggiata sotto il sole, in cui la temperatura superficiale degli interni può arrivare anche a 120°C. I campioni risultano maggiormente scaldati a causa del colore nero della struttura, andando incontro a degradazioni più rapide rispetto alle normali esposizioni.

La norma seguita in questo caso è la ASTM Standard D4141 Method A: *Standard Practice for Conducting Accelerated Outdoor Exposure Tests of Coatings.*

L'esposizione indiretta, invece, prevede il posizionamento dei campioni dietro ad un vetro. È un tipo di esposizione studiato per quei manufatti che non ricevono l'azione di tutti gli agenti atmosferici, come gli interni delle automobili, la tappezzeria o il tendaggio.

Solitamente i campioni sono posizionati 75 mm dietro un vetro di 3 mm di spessore, che assorbe la radiazione al di sotto dei 310 nm e trasmette il 77% della radiazione UV e l'85% di quella visibile. La temperatura è maggiore rispetto all'ambiente esterno a causa dello scarso ricircolo d'aria.

Le norme applicate sono la AATCC 111: *Weather Resistance: Exposure to Natural Light and Weather Through Glass* oppure la ASTM G24: *Standard Practice for Conducting Exposure to Daylight Filtered Through Glass*.

1.6.9.1. Esposizione outdoor accelerata

In base all'angolazione con cui il materiale verrà utilizzato è possibile impostare un'esposizione outdoor in modo tale che risulti accelerata (Figura 22).

Nel caso in cui un manufatto trovi utilizzo finale in posizione verticale, come una vernice applicata su un muro, una sua esposizione condotta a 45° si può considerare accelerata rispetto ad una condotta a 90°, perché il campione riceve almeno il 30% in più di irradianza.

Inoltre, l'apparecchiatura di supporto può essere dotata di sensori per seguire il sole nell'arco della giornata, sottoponendo il campione ad una maggiore esposizione radiante, che può essere fino a 1,7 volte maggiore rispetto ad una postazione fissa. Il sistema EMMA è un test di invecchiamento accelerato caratterizzato dalla presenza di 10 specchi piatti che concentrano la radiazione sul campione da valutare. Questo metodo sottopone il materiale ad una irradianza che è circa 8 volte maggiore rispetto a quella giornaliera globale e circa 5 volte rispetto a quella della frazione UV. Al momento, queste strumentazioni sono quelle che consentono di ottenere i risultati di degradazione accelerata più realistici (Grafico 20). Il sistema EMMAQUA (Figura 23) si differenzia da EMMA per la

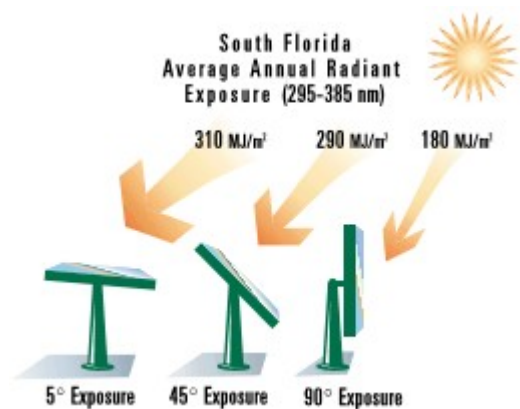


Figura 22 - Variazione dell'irradianza in base all'angolazione con cui viene esposto un campione. Fonte: [27].

presenza di ugelli capaci di spruzzare il campione con acqua deionizzata, seguendo specifici cicli.



Figura 23-Dispositivo EMMAQUA della Atlas.

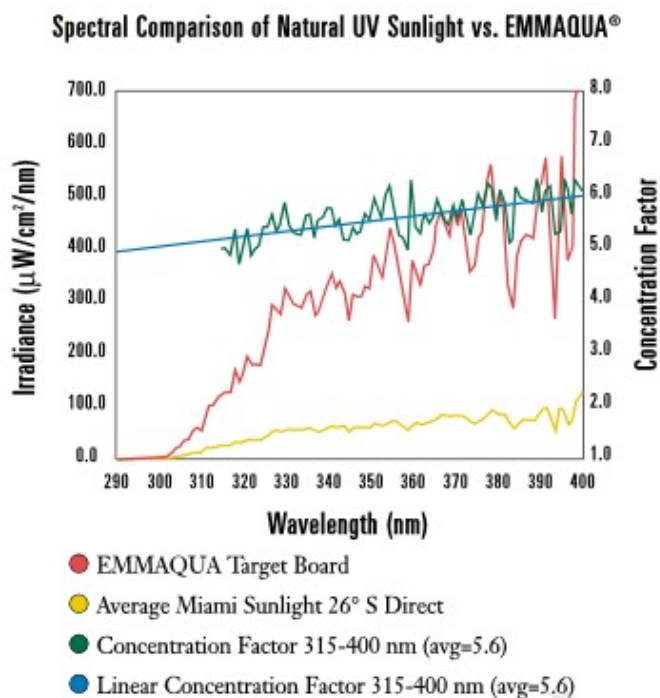


Grafico 20 - Irradianza in funzione della lunghezza d'onda del sistema di esposizione outdoor accelerata. Fonte: [27].

I film per uso agricolo sono soggetti principalmente all'azione di radiazione solare, ossigeno, temperatura e acqua poiché esposti in ambiente esterno per tutta la durata del loro utilizzo. Inoltre è necessario tenere conto dell'interazione del polimero con gli eventuali agrofarmaci utilizzati sulle coltivazioni. Come visto nel capitolo sulla degradazione, l'utilizzo di un agrofarmaco può influenzare negativamente la durata di un telo per serra in maniera significativa, per questo bisogna progettare il manufatto con un'additivazione adeguata. Le esposizioni outdoor, per questi manufatti, vengono condotte installando i film su vere e proprie serre.

1.6.8. Siti di esposizione di riferimento Atlas

Informazioni sulle condizioni climatiche delle varie zone geografiche possono essere ottenute dalla norma DIN 50019, Part 1, Technical Climates. Esistono dei siti di esposizione che sono stati scelti come riferimenti in base al clima e all'irraggiamento che li caratterizza.

- South Florida (Tabella 14)

Clima subtropicale non inquinato, caratterizzato da elevata temperatura, umidità e irraggiamento UV. Dal 1920 vengono condotte prove di weathering in questo sito.

Tabella 14 - Caratteristiche geografiche e climatiche del sito di esposizione di riferimento in Florida. Fonte: [27].

| | | |
|------------------------------------|--------------------------|---------|
| Latitudine | 25°52' N | |
| Longitudine | 80°27' W | |
| Altezza | 3 m sul livello del mare | |
| Temperatura | Estate | Inverno |
| Media Alta | 34°C | 26°C |
| Media Bassa | 23°C | 13°C |
| Umidità relativa media annuale | 78% | |
| Precipitazioni annue pioggia | 1685 mm | |
| Energia radiante solare annuale | | |
| Totale (295-3000 nm) | 6500 MJ/m ² | |
| UV (295 -385 nm) | 280 MJ/m ² | |
| Distanza dall'oceano | 27 km | |

- Central Arizona (Tabella 15)

Clima desertico non inquinato, caratterizzato da ampie escursioni termiche, scarsa umidità ed elevata irradiazione solare.

Tabella 15 - Caratteristiche geografiche e climatiche del sito di esposizione di riferimento in Central Arizona. Fonte: [27].

| | | |
|------------------|----------------------------|---------|
| Latitudine | 33°54' N | |
| Longitudine | 112°8' W | |
| Altezza | 610 m sul livello del mare | |
| Temperatura | Estate | Inverno |
| Media Alta | 39°C | 20°C |
| Media Bassa | 24°C | 8°C |
| Umidità relativa | 37% | |

| | | |
|-------------------------|------------------------|--|
| media annuale | | |
| Precipitazioni annue | | |
| pioggia | 255 mm | |
| Energia radiante solare | | |
| annuale | | |
| Totale (295-3000 nm) | 8004 MJ/m ² | |
| UV (295 -385 nm) | 333 MJ/m ² | |

Esistono altri siti di esposizione Atlas sparsi in tutti il mondo (Figura 21), spesso specifici per il clima che caratterizza la regione in cui si trovano. Alcuni esempi possono essere i siti di Lochem in Olanda, di Sanary in Francia, di Melbourne in Australia e di Sochi in Russia.

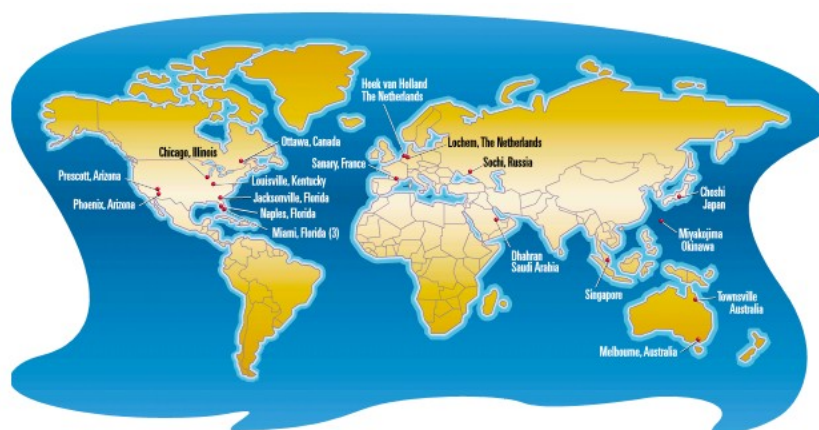


Figura 21 - Posizione geografica di alcuni siti di esposizione outdoor nel mondo. Fonte: [27].

1.6.7. Misurazione dei parametri di esposizione [30]

I vari parametri espositivi, come l'umidità relativa dell'aria, la quantità di acqua piovana e la temperatura, sono misurati nelle stazioni metereologiche. Le apparecchiature qui descritte solitamente sono poste nella centralina meteo, ma si possono ritrovare anche all'interno dei macchinari per l'esposizione artificiale accelerata.

Il periodo di pioggia viene misurato attraverso la conduttività di una striscia di cotone lunga 5cm, ancorata alle estremità ad un vetro inclinato di 45°. Per evitare che venga misurata anche l'umidità dovuta alla rugiada, il cotone è racchiuso in una struttura in cui è presente un bulbo incandescente a 25W che lo scalda continuamente. Come ulteriore accortezza si utilizza anche un'altra lampada a 40W che si accende solo nel momento in cui cessa di piovere per far asciugare il cotone il più rapidamente possibile.

Per misurare il periodo umido, il tempo in cui il campione rimane bagnato superficialmente, viene utilizzato lo stesso metodo del periodo di pioggia, ma il cotone non viene asciugato.

Nella misurazione dell'esposizione radiante viene valutata l'energia derivante dall'intero spettro elettromagnetico, dalla componente UV e dalla radiazione a 340nm.

Quella totale viene misurata usando un piranometro di classe I con inclinazione di 5° o 45° in direzione sud.

L'esposizione radiante UV è misurata nella stessa maniera con un piranometro Model TUVR Eppley meter, considerando il range tra 295 e 385nm.

La misurazione dell'esposizione radiante a 340nm viene effettuata perché i valori ottenuti sono considerati indicativi delle condizioni di esposizione e vengono utilizzati per la correlazione con i sistemi di weathering accelerato. Il sensore è un Atlas Electric Devices LM 3 meter. Il sensore fotoelettrico è combinato con un filtro che garantisce il passaggio della radiazione a 340nm.

Possono essere effettuate anche misurazioni secondarie in base alla tipologia di valutazione: queste possono comprendere la valutazione del pH della pioggia e della rugiada oppure la concentrazione di certi inquinanti, come O₃, SO₂ e NO_x, nell'aria.

1.6.10. Esposizione artificiale accelerata

Figura 24 – Sviluppo delle tecnologie di weathering artificiale accelerato.



Le

artificiali nascono dall'esigenza di ottenere in tempi minori, e quindi in condizioni accelerate, effetti di invecchiamento, fornendo risultati accelerati, attendibili e riproducibili.

Un altro vantaggio è la possibilità di variare i parametri che coinvolgono l'esposizione, come temperatura, umidità, etc, studiando i diversi effetti ottenuti. In questo modo è possibile valutare con maggiore dettaglio l'effetto di un singolo parametro, cosa che in esposizione outdoor è impossibile. La stabilità delle condizioni di esposizione garantisce anche la riproducibilità della degradazione, a differenza di quella ottenuta outdoor. Il limite di questi macchinari, però, è l'accelerazione stessa. Un esempio molto intuitivo è quello dell'uovo di gallina: è noto che un uovo di gallina mantenuto a 37°C per 21 giorni darà alla luce un pulcino; se si volesse anticipare la schiusa ponendolo a 150°C per 10 minuti il risultato sarebbe una frittata. In questo tipo di esposizioni è fondamentale studiare le condizioni di esposizione tali per cui

apparecchiature per l'esposizione

sia veramente possibile considerare gli effetti che ne derivano come accelerati rispetto ad un'esposizione outdoor. Il rischio sarebbe quello di ottenere una cinetica di degradazione differente ed effetti non attendibili.

La prima apparecchiatura progettata ed utilizzata a questo scopo fu il Color Fade o Meter, sviluppato da Atlas (USA) nel 1919 per studiare la degradazione delle vernici. Nel 1934 venne introdotto, sempre da Atlas, Sunshine Carbon Arc Weather-Ometer, che rimase per oltre 30 anni lo strumento di weathering artificiale standard. Nel 1954 Original Hanau (Germania) immette sul mercato il primo apparecchio con tecnologia a lampade xenon, che garantiscono un'ottima simulazione della radiazione solare incidente e da allora l'evoluzione degli strumenti artificiali ha intrapreso questa direzione. La Figura 24 riporta l'evoluzione di queste apparecchiature.

Oltre alle lampade a xenon, sono state sviluppate lampade ad alogenuri metallici ed a fluorescenza.

Anche in questo caso esistono svariate normative che dettano come condurre l'esposizione in base al materiale, alla forma ed all'applicazione finale. Queste sono alcune comunemente applicate: ISO 4892-2: *Plastics-Methods of Exposure to Laboratory Light Sources-Part 2: Xenon-arc Sources*; ISO 105-B02: *Textiles-Tests for Colourfastness-Colourfastness to Artificial Light: Xenon Arc fading Lmap Test*; ASTM G155: *Practice for operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Nonmetallic materials*.

Nella tesi di laurea triennale è stato trattato in dettaglio il funzionamento dei WOM con sorgente luminosa ad arco di xenon. Qui verrà trattato il funzionamento di dispositivi a fluorescenza UV.

1.6.10.1. Dispositivi a fluorescenza UV

Queste strumentazioni possono essere equipaggiate con svariate tipologie di lampade in base alle esigenze dello studio di invecchiamento: UVB-313, UVA-340 e UVA-351 (Grafico 21). Generalmente questi dispositivi seguono un ciclo di illuminazione asciutto ed uno di oscurità/bagnato. L'umidità relativa all'interno della camera è intorno al 100% durante il ciclo di buio. La differenza di

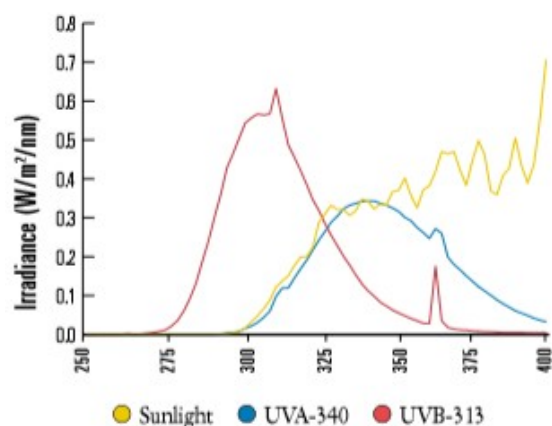


Grafico 21 - Irradianza in funzione della lunghezza d'onda per le lampade a fluorescenza. Fonte: [27].

temperatura tra la faccia del portacampioni che dà verso l'esterno e quella che dà verso l'interno porta alla condensazione dell'umidità nella camera.

Utilizzando lampade UVB-313 si possono riscontrare velocità di degradazione dei materiali diverse rispetto ad una esposizione outdoor. Questo è dovuto al fatto che queste sorgenti luminose hanno una componente di UV con lunghezza d'onda < 300 nm maggioritaria e questo porta a meccanismi di degradazione differenti.

Le lampade UVA-340 invece rispecchiano lo spettro solare nella regione UV. Entrambe però non emettono nella regione del visibile e dell'infrarosso e questa fa sì che campioni di diversi colori abbiano una temperatura superficiale simile, a differenza dell'esposizione alla luce solare, perdendo il contributo alla degradazione dovuto alla temperatura. Altra limitazione è dovuta al fatto che la rugiada che si forma durante il ciclo di condensazione ha una temperatura molto più elevata rispetto a qualsiasi goccia d'acqua che possa entrare in contatto col materiale durante il suo utilizzo.

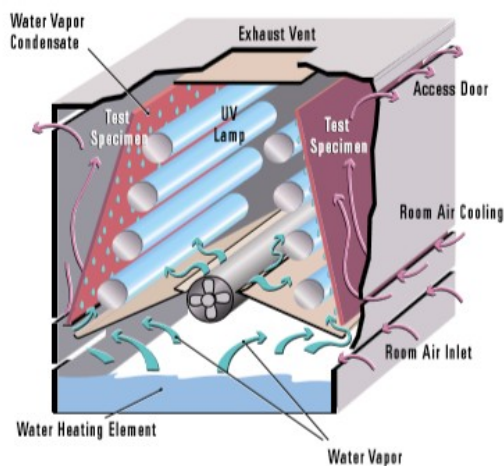


Figura 25 - Interno di un dispositivo a fluorescenza.

Nonostante i dispositivi a fluorescenza (schema in Figura 25) non permettano di estrapolare la durata del materiale o di fare correlazioni con le esposizioni outdoor in maniera affidabile a causa delle problematiche descritte, rimangono comunque strumenti molto utilizzati per effettuare screening comparativi e per verificare la corretta miscelazione dei compound da cui derivano i campioni.

2. Scopo

Lo scopo di questo lavoro di tesi sperimentale svolto presso i laboratori Technical Application Center di BASF ITALIA, sede di Pontecchio Marconi, è un primo screening delle prestazioni di un nuovo additivo, NOR-HALS 44, facente parte della famiglia delle NOR-HALS, selezionato tra altri composti per le prove di weathering (invecchiamento) nei film di polietilene multistrato per il settore agricolo [31, 32]. Questi additivi sono essenziali nella stabilizzazione alla luce dei manufatti plastici per uso agricolo poiché sono impiegati esclusivamente in ambiente esterno e quindi soggetti costantemente alla radiazione solare ed agli agenti atmosferici che ne causano la degradazione, come visto nei paragrafi precedenti. Un articolo di Todesco R. V., e Ergenc N. [8] mostra come la durata dei materiali polimerici, attraverso l'additivazione con stabilizzanti alla luce, venga notevolmente aumentata. In Tabella 16 sono riportati i dati ottenuti da uno studio di weathering in WOM.

Tabella 16 - Influenza della concentrazione degli stabilizzanti e dello spessore del manufatto sulla durata di un film di LDPE. Criterio di fallimento: allungamento residuo $\leq 50\%$. Esposizione in WOM Atlas Ci65 a 65°C con 0.35W/m² a 340nm. Fonte. [8].

| Light Stabilizer | h to 50% residual elong. | | |
|------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------|
| | 150 μm film | 100 μm film | 50 μm film |
| No Stabilizer | 650 | 600 | 500 |
| HALS 622+BZP 81 | 4500 | 4000 | 3000 |
| Concentration | (0.15% + 0.075%) | (0.2% + 0.1%) | (0.3% + 0.15) |
| HALS 783 | 7500 | 7000 | 5500 |
| Concentration | (0.15%) | (0.2%) | (0.3%) |

Una problematica caratteristica dell'impiego delle plastiche in questo settore è il contatto tra i materiali polimerici e gli agrofarmaci, generalmente acidi o fattori della formazione di specie acide. Vari studi hanno dimostrato [33-37] come l'interazione con gli agrofarmaci inibisca l'azione difensiva svolta da questi additivi nei confronti della radiazione ultravioletta e dell'ossigeno atmosferico, portando ad un calo delle proprietà meccaniche più rapido e quindi ad una sostituzione del film più frequente. Per i coltivatori avere stabilizzanti alla luce che preservino quanto più a lungo possibile il film agricolo è un fattore economico decisivo, come mostrato nel Grafico 22 ottenuto da uno studio economico interno a BASF. Dal grafico si evince come all'aumentare della durata del film i costi relativi calino, quindi su un periodo di

3 anni, un film con una durata di 3 anni ha un costo dimezzato rispetto ad uno con durata di un anno.

| Durata | Classe EN 13206 | Spessore | Costo indicativo* (€/Kg) | Costo indicativo* (€/Ha) |
|---------|-----------------|----------|--------------------------|--------------------------|
| 12 mesi | C | 150 μ | 2.28 € | 4560 € |
| 24 mesi | D – E | 180 μ | 2.87 € | 6600 € |
| 36 mesi | E | 200 μ | 3.06 € | 7668 € |

*Prezzo medio di un film trasparente per serra con media termicità

*Costo medio di installazione e rimozione di un film per serra standard (3.5-4 m altezza serra):
0.17€/m² = 1700€/Ha

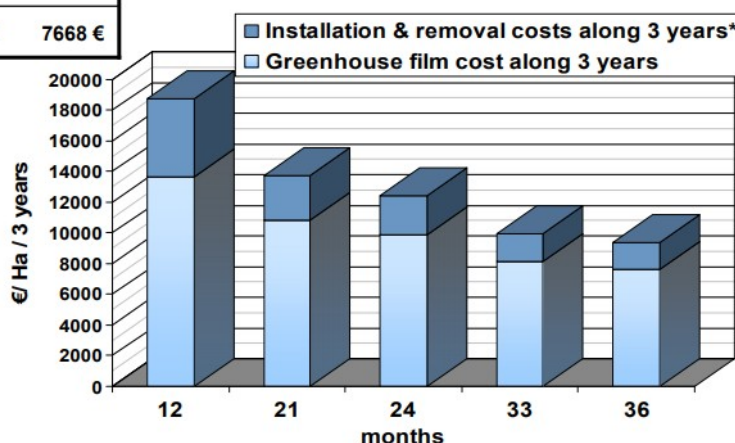


Grafico 22 - Costi relativi ad un film agricolo per ettaro su 3 anni. Fonte: BASF.

Risulta perciò essenziale sviluppare HALS che garantiscano ottime performance di stabilizzazione alla luce anche in applicazioni che richiedono l'utilizzo di agrofarmaci.

L'azione di scavenging dei radicali da parte delle HALS viene fortemente ridotta dalla presenza di specie acide poiché vanno a reagire col gruppo piperidinico salificandolo, impedendo quindi la formazione del radicale nitrossile, responsabile dell'azione di stabilizzazione [33]. In Figura 26 è riportato un ciclo di Denisov semplificato che mostra come la forma salina della HALS non possa più portare al radicale nitrossile.

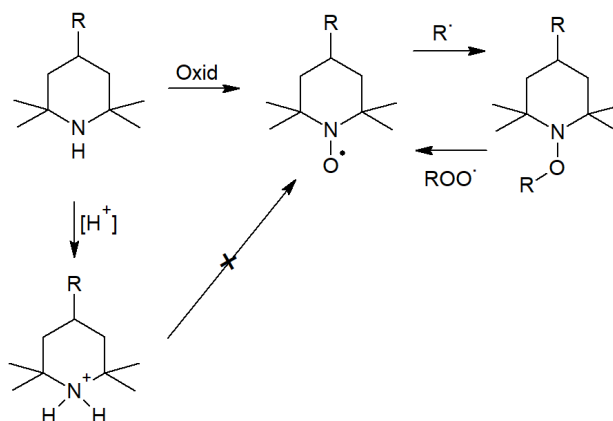


Figura 26 - Ciclo di Denisov semplificato in cui viene mostrato come la forma salina non conduce alla formazione del radicale nitrossile. Fonte [33].

Gli agrofarmaci utilizzati possono essere a base di zolfo, come lo zolfo in polvere sublimato, o in soluzione, il metamsodium (Figura 27), oppure molecole organiche a base di cloro come la permetrina (Figura 28).

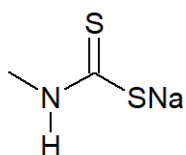


Figura 27 - Struttura del metamsodium.

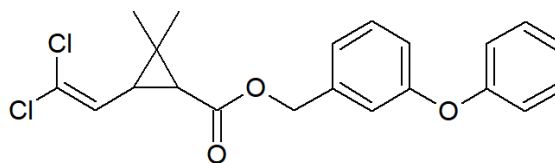


Figura 28 - Struttura della permetrina.

Lo sviluppo di questi additivi è passato attraverso la sintesi di ammine terziarie fino ad arrivare all'attuale trend che segue l'introduzione di un gruppo alcossile -OR. L'effetto induttivo dovuto a questo gruppo elettron attrattore (-I) ed il maggiore ingombro sterico abbassano ulteriormente la pKa rendendo l'additivo ancor meno reattivo nei confronti delle specie acide con cui viene in contatto. Nel seguente Grafico 23 sono mostrati i valori di pKa di alcuni additivi con diversi sostituenti legati all'azoto piperidico. I dati riportati derivano da uno studio di Yijun Ye e R. E. King III della Ciba Specialty Chemicals [33].

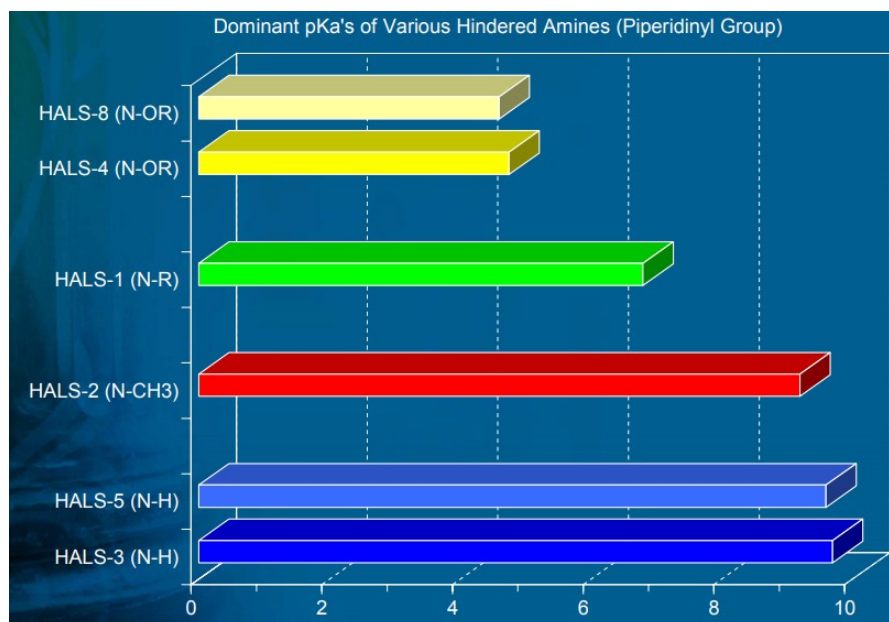


Grafico 23 - pKa di alcune HALS aventi diversi gruppi legati all'azoto piperidinico. Fonte: [33].

Come si può evincere dal grafico, l'inserimento del gruppo alcossile abbassa drasticamente la pKa dell'additivo rendendolo più performante in ambienti acidi come l'interno di una serra trattata con agrofarmaci.

Uno studio di M. Guo e D. Horsey di Ciba Specialty Chemicals [34] mostra come le performance dei film additivati con NOR-HALS siano superiori rispetto a quelli contenenti HALS standard in presenza di agrofarmaci. Di seguito sono riportati dei grafici che mostrano l'andamento dell'allungamento residuo percentuale di un film in funzione del tempo di esposizione o livello di irraggiamento e dell'additivo utilizzato. Il Grafico 24 mostra le performance di un film di LDPE/LLDPE 1:1 dello spessore di 25µm in esposizione outdoor utilizzato per la pacciamatura. Per tutta la durata dell'esposizione è stato trattato con bromuro di metile a 60g/cm³ ogni 3 giorni. A 52 kLy i film additivati con HALS standard hanno già

raggiunto un allungamento residuo inferiore al 20%. Considerando che circa il 50% dell'irraggiamento annuale viene registrato nei 3 mesi estivi di giugno, luglio e agosto, si intuisce come questo manufatto abbia una durata limitata, anche in base alla stagione di utilizzo. Il film additivato nella stessa percentuale con NOR-HALS a 63 kLy mantiene ancora un allungamento residuo di poco al di sotto dell'80%, dimostrando una durata non inferiore ai 6 mesi, il 50% in più rispetto agli altri considerando l'esposizione da inizio estate.

Lo stesso studio riporta al Grafico 25 le prestazioni durante un'esposizione in serra in Italia di un film di LDPE dello spessore di 150µm. I campioni sono stati montati su supporti a finestra, di ferro zincato e di legno. Gli agrofarmaci utilizzati sono stati permetrina, una volta al mese, e metamsodium una volta ogni 6 mesi. Il fallimento viene raggiunto quando l'allungamento residuo diventa inferiore al 50%. In base ai risultati ottenuti si può notare come i film con l'additivo NOR-HALS abbiano una durata di circa 29 mesi, che corrisponde ad un 32-45% di durata in più rispetto agli altri manufatti.

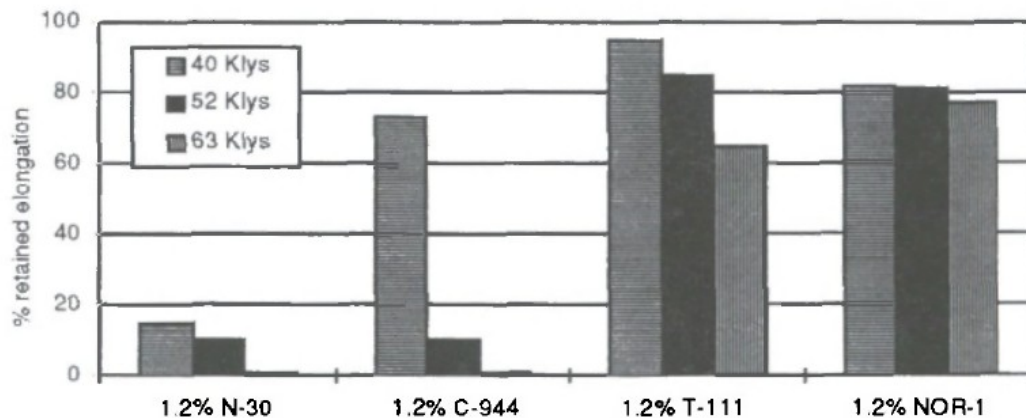
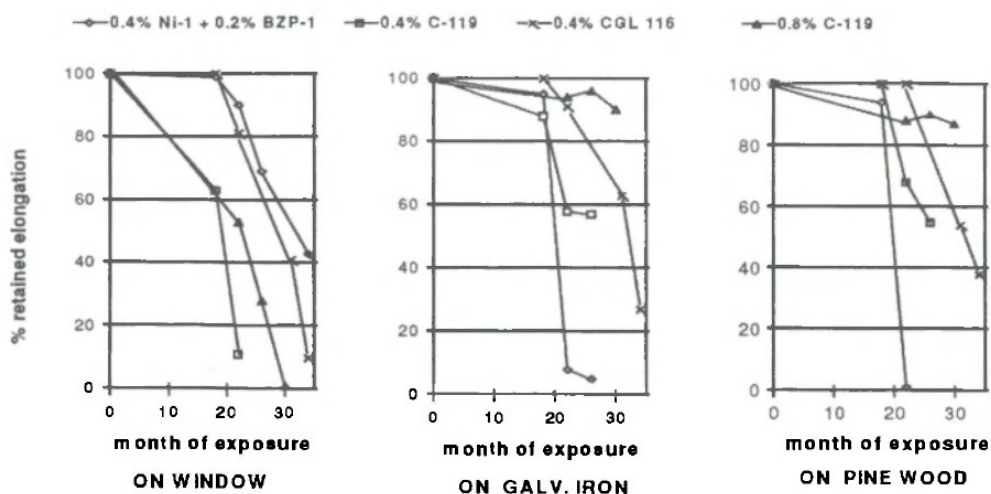


Grafico 24 – Allungamento residuo % di film LDPE + LLDPE 1:1 di spessore di 25µm per pacciamatura. Trattamento con bromuro di metile a 60g/cm³ ogni 3 giorni. Esposizione in Italia ~110kLys/anno. Criterio di fallimento: <50% all. res. Fonte: [34].



| Pacchetto stabilizzante | Mesi ad all. res. ≤ 50%. | Area di fallimento |
|-------------------------|--------------------------|--------------------|
| 0.4% NiQ + 0.2% AntiOx | 21 | Frames |
| 0.4% HALS N-H | 20 | Window |
| 0.4% HALS N-CH3 | 21 | Window |
| 0.8% HALS N-CH3 | 22 | Window |
| 0.4% NOR HALS | 29 | Window |

Grafico 25 – Allungamento residuo % in funzione dei mesi di esposizione e del pacchetto additivante. Film di LDPE dello spessore di 150µm. I campioni sono stati montati su diversi supporti per simulare le diverse condizioni operative. Trattamento con permetrina, mensile, e metamsodium, semestrale. Esposizione in Italia ~110kLys/anno. Criterio di fallimento: all. res. ≤50%. Fonte: [34].

Un altro studio di A. Landuzzi e J. Ghosh pubblicato su Journal of Plastic Film & Sheeting nel 2003 [9] mostra, anche in questo caso, la superiorità delle performance NOR-HALS nei confronti delle HALS standard in una serra trattata con permetrina e metamsodium. I film di LDPE (150µm) sono stati esposti per 231kLy, che per il sito di esposizione in cui si trovavano (Pontecchio Marconi, Italia) equivalgono a poco più di 2 anni. Il Grafico 26 mostra chiaramente come i film additivati con HALS standard o con altre tipologie di stabilizzanti a 231kLy siano totalmente inutilizzabili, mentre i film contenenti la formulazione con NOR-HALS mantengano ancora un allungamento residuo intorno al 70%.

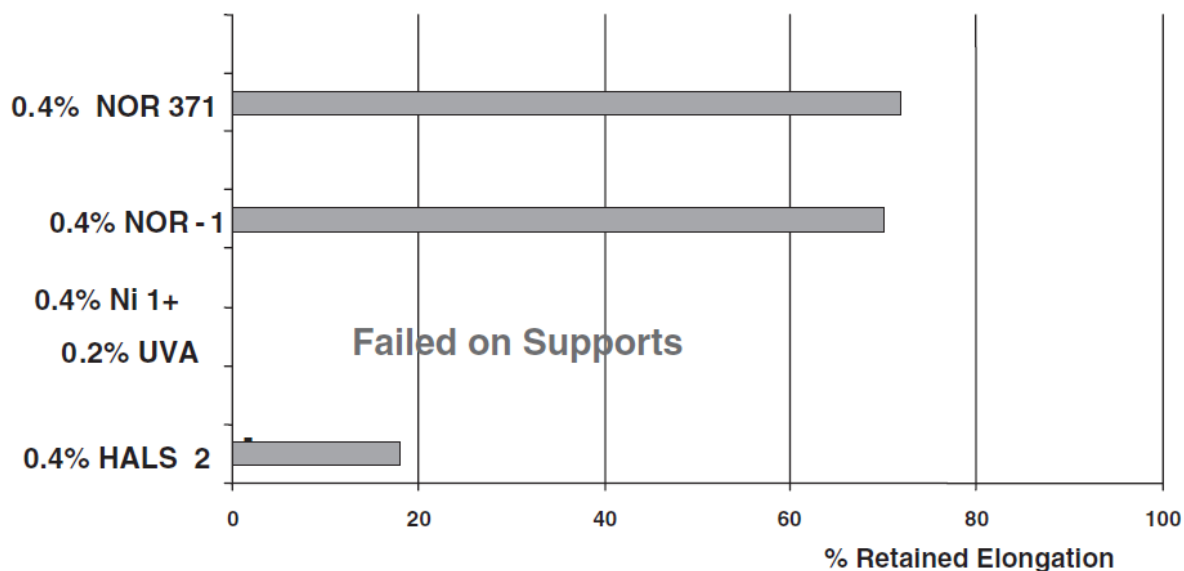


Grafico 26 – Allungamento residuo % di film di LDPE (150 μ m) esposti per 231kLy nel sito di Pontecchio Marconi in Italia. Trattamento con permetrina mensile e con metamsodium semestrale. Fonte: [9].

I valori limite di concentrazione in cui ci si aspetta che NOR-HALS 44 svolga al meglio la sua funzione sono tra i 1000 e i 2000 ppm di zolfo e tra i 100 e i 150 ppm di cloro, garantendo una durata del film di almeno 24 mesi. Sono stati prefissati due target in base alle concentrazioni limite di zolfo ed a quelle di additivo, tenendo come riferimento le concentrazioni di quelli attualmente in commercio. In Tabella 17 sono riportate le concentrazioni degli additivi che si testeranno nei film di LDPE secondo i target prefissati.

Tabella 17 - Target del progetto e concentrazione degli additivi stabilizzanti alla luce nei manufatti.

| Target A: 2 anni / 2000 ppm S | | Target B: 2 anni / 1000 ppm S | |
|-------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|
| Campioni | Controllo | Campioni | Controllo |
| 1.00% NOR-HALS 44 | 0,90% NOR-HALS 2 | 0.80% NOR-HALS 44 | 0.72% NOR-HALS 2 |
| 0.72% NOR-HALS 44 | | 0.54% NOR-HALS 44 | 1.00% HALS 1 |
| | | | 0.85% NOR-HALS 1 |
| | | | 1.10% CO-HALS 2 |

(Le formule chimiche ed altri dettagli non possono essere indicati per riservatezza industriale)

Inizialmente sono stati prodotti i masterbatch contenenti sia il nuovo additivo che gli altri attualmente commercializzati da BASF. Inoltre, è stata effettuata un'estrusione prolungata di masterbatch contenente il nuovo prodotto in esame per simulare un processo industriale, al fine di verificare la stabilità dell'additivo durante il processo di lavorazione attraverso analisi elementari dell'azoto di campioni raccolti a determinati intervalli temporali.

A seguire sono stati prodotti i film mediante filmatura in bolla multistrato, ottenendo 9 manufatti di cui 4 con diverse concentrazioni del nuovo stabilizzante ed i restanti 5 con additivi in commercio come termine di paragone (Tabella 17). I film ottenuti sono stati campionati, sottoponendoli contemporaneamente a weathering outdoor ed artificiale accelerato in WOM e in un dispositivo a fluorescenza QUV. Sono state effettuate analisi sui campioni tal quali con hazemeter e colorimetro per valutare le proprietà ottiche e la colorazione dei film non esposti.

A determinati intervalli temporali per le esposizioni artificiali e di irraggiamento per quelle outdoor, i campioni sono stati prelevati ed analizzati per valutarne il grado di degradazione. Questo è stato possibile attraverso analisi spettrofotometriche via FT-IR, con l'obiettivo di monitorare l'assorbanza del carbonile, analisi meccaniche al dinamometro, per valutare l'allungamento a rottura, e analisi elementari, per monitorare il contenuto di zolfo.

3. Preparazione campioni, materiali e strumentazione utilizzata

3.1. Esposizioni

3.1.1. Weathering accelerato artificiale

Sono stati utilizzati due strumenti differenti per l'esposizione artificiale accelerata.

- QUV (Accelerated Weathering Tester)

Lo strumento utilizza come fonte di irraggiamento 8 lampade UV-A fluorescenti (4 per lato) senza filtri. Le condizioni di esposizione rispettano la norma ASTM G154 Cycle 1 che definisce a $0.77\text{W/m}^2\cdot\text{nm}$ (340nm) l'irradianza e a $60 \pm 3^\circ\text{C}$ e $50 \pm 3^\circ\text{C}$ la temperatura del pannello nero, rispettivamente durante il ciclo di irraggiamento di 8 ore e durante quello di condensazione di 4 ore.

I campioni sono esposti su un supporto di PMMA bianco delle dimensioni di 130x65mm posto su una specifica cornice di alluminio anodizzato.

- WOM (Atlas Xenon Weather-Ometer) Ci65A

Lo strumento utilizza come fonte di irraggiamento una lampada allo xenon con due filtri Boro Silicato. Le condizioni di esposizione rispettano la norma ASTM G155- adattata che definisce a $0.35\text{W/m}^2\cdot\text{nm}$ (340nm) l'irradianza, a $63 \pm 3^\circ\text{C}$ la temperatura del pannello nero, a $42 \pm 4^\circ\text{C}$ la temperatura del bulbo umido e a $30 \pm 5\%$ l'umidità relativa. La norma è adattata in quanto il ciclo di esposizione è caratterizzato da irraggiamento continuo (motivazioni storiche).

I campioni sono stati fissati su di un supporto di cartoncino bianco delle dimensioni di 142x70mm, a sua volta inserito in una specifica cornice di alluminio anodizzato.

Sono state predisposte due diverse esposizioni all'aperto con le seguenti coordinate geografiche: latitudine $44^\circ25'42''\text{N}$, longitudine $11^\circ16'40''\text{E}$, altitudine di 75m. L'esposizione delle serre è verso sud (sito BASF di Pontecchio Marconi). La regione, Emilia-Romagna, è soggetta ad un clima di tipo temperato subcontinentale, con estati calde e umide ed inverni freddi.

- Esposizione in serra con presenza di metamsodium e permetrina (Figura 29)



Figura 29 - Struttura per l'esposizione in serra con trattamento alla permetrina mensile e al metamsodium semestrale.

I film lunghi 6 metri sono stati fissati su delle cornici di legno con un'inclinazione di 18° . A certi intervalli sono stati posti supporti in ferro zincato ed in legno di pino per simulare l'effetto sul materiale plastico (Figura 30). L'interno della serra viene irrorato con una soluzione acquosa di metamsodium su base semestrale e con permetrina su

base mensile. A determinati intervalli di irraggiamento sono state prelevate delle porzioni di film per le valutazioni meccaniche. L'esposizione è iniziata a metà aprile.



Figura 30 - Dettaglio del supporto per i campioni con le sezioni di legno e di ferro zincato.

- Pretrattamento in serrino in presenza di metamsodium

Questo agrofarmaco è servito anche come pretrattamento per campioni successivamente esposti in WOM. I campioni, insieme a provini di riferimento, sono stati posti in una struttura chiusa in cui sono stati spruzzati con una soluzione acquosa di metamsodium. Dopo il trattamento sono rimasti chiusi per 7 giorni nella struttura, esposti ai vapori dell'agrofarmaco, ed infine sono stati prelevati per sottoporli all'esposizione artificiale.

- Esposizione in serrino con presenza di zolfo (Figura 31)



I campioni di film sono stati incollati su dei supporti di legno di dimensioni 10x30.5cm, con un'apertura centrale di 5x25.5cm. Questi sono stati a loro volta montati su di un serrino con un'inclinazione di 45°, al cui interno viene sublimato zolfo in polvere per due ore ogni notte. I campioni sono stati accompagnati da provini di riferimento per la valutazione della concentrazione di zolfo. L'esposizione è iniziata a fine marzo.

I risultati di questo trattamento sono interessanti anche

Figura 31 - Struttura perché lo zolfo è un anti crittogamico utilizzabile in agricoltura biologica.
l'esposizione in serrino con
trattamento allo zolfo
sublimato.

3.2. Preparazione campioni e risultati

3.2.1. Produzione dei masterbatch

Sono state preparate 6 formulazioni per l'estrusione dei masterbatch. Per tutte è stato utilizzato Riblene FC30 (LDPE) in polvere, gli additivi stabilizzanti alla luce e un antiossidante di processo. Tutti i masterbatch sono stati ottenuti utilizzando un estrusore Collin Teach-Line ZK25T (Figura 32) alle condizioni sperimentali riportate in Tabella 18.



Figura 32 - Estrusore Collin Teach-Line ZK25T.







Tabella 18 - Condizioni di l'estrusione dei masterbatch.

processo durante

| Zona 1 | Zona 2 | Zona 3 | Zona 4 | Zona 5 | Giri vite | Giri dosatore |
|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|---------------|
| 160 °C | 180 °C | 190 °C | 200 °C | 200 °C | 180 rpm | 40 rpm |

In Tabella 19 sono riportate le composizioni dei masterbatch prodotti, il loro aspetto visivo e le sigle identificative dei diversi additivi/masterbatch.

Tabella 19 - Composizione dei masterbatch ed aspetto visivo.

| | | | |
|-----|--------------|-------|---|
| MB1 | Riblene FC30 | 81.5% |  |
| | Irganox B900 | 0.5% | |
| | NOR-HALS 44 | 18.0% | |
| MB2 | Riblene FC30 | 80.0% |  |
| | Irganox B900 | 0.5% | |
| | NOR-HALS 44 | 18.0% | |
| | Tinuvin 326 | 1.5% | |
| MB3 | Riblene FC30 | 81.5% |  |
| | Irganox B900 | 0.5% | |
| | NOR-HALS 2 | 18.0% | |
| MB4 | Riblene FC30 | 81.5% |  |
| | Irganox B900 | 0.5% | |
| | NOR-HALS 1 | 18.0% | |
| MB5 | Riblene FC30 | 81.5% |  |
| | Irganox B900 | 0.5% | |
| | CO-HALS 2 | 18.0% | |
| MB6 | Riblene FC30 | 81.5% |  |
| | Irganox B900 | 0.5% | |
| | HALS 1 | 18.0% | |

Il MB2 è servito per la valutazione dell'estrusione prolungata che simula il processo industriale, producendo 10kg di masterbatch in 3 ore.

3.2.2. Produzione dei film



I film dello spessore di 150 μ m, costituiti da 5 strati della medesima composizione di 50 μ m, 10 μ m, 30 μ m, 10 μ m e 50 μ m, sono stati prodotti con un estrusore a bolla multistrato Collin Blasanlage 180-400 (Figura 33), con 5 estrusori: E30P, E20TH, E25P, E20TH ed E30P. Le condizioni operative dei 5 estrusori sono riportate in Tabella 20.

Figura 33 – Estrusore Collin Blasanlage 180-400.

Tabella 20 - Condizioni di filmatura.

| | Estrusori | | | | |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | A30 | B20 | C25 | D20 | E30 |
| | (50 μ m) | (10 μ m) | (30 μ m) | (10 μ m) | (50 μ m) |
| Sotto tramoggia (°C) | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Zona 1 (°C) | 190 | 190 | 190 | 190 | 190 |
| Zona 2 (°C) | 195 | 195 | 195 | 195 | 195 |
| Zona 3 (°C) | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| Zona 4 (°C) | 205 | 205 | 205 | 205 | 205 |
| Adattatore (°C) | 210 | 210 | 210 | 210 | 210 |
| Tubo flessibile (°C) | 210 | 210 | 210 | 210 | 210 |
| Testa (°C) | 210 | 210 | 210 | 210 | 210 |
| Giri vite (rpm) | 60 | 55 | 76 | 55 | 60 |

I materiali utilizzati per la produzione dei film sono stati i masterbatch precedentemente ottenuti ed adeguatamente dosati con Riblene FC30 (LDPE) in pellets come polimero base. La composizione finale dei vari additivi e le sigle dei 9 film ottenuti sono elencati e descritti in Tabella 21.

Tabella 21 - Composizione dei film.

| Film con additivo sperimentale | | | Film di controllo | | |
|--------------------------------|--------------|--------|-------------------|--------------|--------|
| F1 | Riblene FC30 | 99.38% | F5 | Riblene FC30 | 99.23% |
| | Irganox B900 | 1.00% | | Irganox B900 | 1.00% |
| | NOR-HALS 44 | 0.58% | | NOR-HALS 2 | 0.72% |
| F2 | Riblene FC30 | 99.23% | F6 | Riblene FC30 | 99.05% |
| | Irganox B900 | 1.00% | | Irganox B900 | 1.00% |
| | NOR-HALS 44 | 0.72% | | NOR-HALS 2 | 0.9% |
| F3 | Riblene FC30 | 99.15% | F7 | Riblene FC30 | 99.10% |
| | Irganox B900 | 1.00% | | Irganox B900 | 1.00% |
| | NOR-HALS 44 | 0.80% | | NOR-HALS 1 | 0.85% |
| F4 | Riblene FC30 | 98.95% | F8 | Riblene FC30 | 98.83% |
| | Irganox B900 | 1.00% | | Irganox B900 | 1.00% |
| | NOR-HALS 44 | 1.00% | | CO-HALS 2 | 1.10% |
| | | | F9 | Riblene FC30 | 98.85% |
| | | | | Irganox B900 | 1.00% |
| | | | | HALS 1 | 1.00% |

3.2.3. Strumentazione utilizzata

- Hazemeter

È stato utilizzato un Hazemeter Haze-gard Plus di BYK per effettuare le misurazioni delle proprietà ottiche allo scopo di valutare la trasmittanza, l'haze e la clarity dei campioni.

- Colorimetro

Per l'analisi colorimetrica dei campioni è stato utilizzato uno spettrofotometro CM-3700A di Konika Minolta allo scopo di ottenere una rappresentazione grafica del colore dei film attraverso le coordinate dello spazio CIE L*a*b*. I dati sono stati acquisiti valutando un'area di misura di 24.5mm e con componente speculare

integrata. Come riferimento e backing è stata utilizzata una pietra di opale con $L^* 94.0 \pm 0.5$ e $YI 0.0 \pm 0.5$.

- Analizzatore d'azoto

Come strumento di analisi è stato usato un Nitrogen/Protein Analyzer FLASH 4000 di Thermo Scientific con rivelatore TCD ad elio. Con questa analisi è stato possibile rilevare il contenuto d'azoto all'interno dei film appena prodotti per risalire alla concentrazione di additivo reale al loro interno grazie a tabelle di correlazione interne.

- ICP-OES

Per l'analisi elementare dello zolfo è stato utilizzato uno spettrofotometro ICP-OES Optima 4200DV di Perkin Elmer. Lo strumento presenta un generatore al plasma RF Dual View ad argon, un rivelatore in matrice CCD bidimensionale su misura da 165 a 403nm. La lettura viene effettuata a 180.6 nm. La preparazione del campione e della retta di calibrazione e l'analisi seguono la procedura CEPLA MA-03, specifica per la determinazione del contenuto di zolfo nei manufatti per applicazioni agricola.

- Spettrofotometro IR

I campioni sono stati analizzati con uno spettrofotometro FT-IR Spectrum 100 di Perkin Elmer, agli scarichi designati.

La scansione dello spettro è stata effettuata da 7000 a 450cm^{-1} , con una risoluzione di 8cm^{-1} e raccolta dati ogni 2cm^{-1} . Il detector è MIR TGS ($15000\text{-}350\text{cm}^{-1}$). Per ogni campione, lo spettro in assorbanza ricavato è la media risultante da 16 acquisizioni.

Lo scopo di questa analisi è la valutazione dell'incremento del segnale di assorbimento del gruppo carbonilico (incremento carbonile), indice della degradazione del manufatto. Per i film F1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 è stato raccolto il dato applicando l'equazione:

$$A_{CO} = A_{max}(da\ 1730\ a\ 1700\ \text{cm}^{-1}) - A_{min}(da\ 1900\ a\ 1800\ \text{cm}^{-1})$$

Per il film F9 invece, a causa dell'additivo che porta ad un assorbimento vicino a quello dovuto al carbonile, è stata applicata l'equazione:

$$A_{CO} = A_{max}(da\ 1715\ a\ 1700\ \text{cm}^{-1}) - A_{min}(da\ 1900\ a\ 1800\ \text{cm}^{-1})$$

Infine, ad ogni dato raccolto è stato sottratto il contributo del carbonile misurato sul campione ancora non esposto, normalizzando lo spessore.

$$\Delta CO = (A_{CO} - A_{CO_{n.e}}) \frac{\text{spessore teorico}}{\text{spessore reale}}$$

- Dinamometro

I campioni sono stati sottoposti alla prova di trazione utilizzando un dinamometro BZ1.0/TH1S (1.0kN) di Zwick Roell. I provini sono stati mantenuti per almeno 24 ore alle condizioni di $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ di temperatura e $50\% \pm 5\%$ di umidità relativa e testati in accordo alla norma ISO 527-3 in cui un provino a forma di osso di cane viene allungato con una velocità di 100mm/min, ottenendo il grafico dello sforzo in funzione dell'allungamento. Per ogni campione, i risultati ottenuti sono il risultato della media tra 5 provini sottoposti al test.

L'obiettivo dell'analisi è valutare l'andamento delle proprietà meccaniche in base al tempo di esposizione. Viene posto come limite, oltre il quale il manufatto è considerato inutilizzabile, la perdita del 50% di allungamento rispetto al materiale non esposto.

Per i campioni esposti in serra sono state effettuate anche le analisi del contenuto di cloro da un altro laboratorio.

3.2.4. Riepilogo degli studi effettuati sui film

| Esposizioni | Trattamenti | Non trattati | Trattati con zolfo sublimato (2 ore a notte, ogni notte) | Pretrattati con metamsodium | Trattati con metamsodium (semestrale) + permetrina (mensile) |
|-------------|--|--|--|---|---|
| | <p>QUV (8 lampade UVA fluorescenti) (ASTM G154 C1) Irradianza 0.77W/m²·nm (340nm) Pannello nero 60 ± 3°C, ciclo luce 8 ore Pannello nero 50 ± 3°C, ciclo condensa 4 ore.</p> | Incremento carbonile | | | |
| | <p>WOM Atlas Ci65A (filtro Boro S/lampada xenon/filtro Boro S) (ASTM G155 adattata) Irradianza 0.35W/m²·nm (340nm) Pannello nero 63 ± 3°C Bulbo umido 42 ± 4°C Umidità relativa 30 ± 5%</p> | Incremento carbonile Prove trazione | | Incremento carbonile Prove trazione Analisi zolfo | |
| | <p>Serrino 44°25'42''N, 11°16'40''E, 75m s.l.m. Esposizione verso sud, 45°</p> | | Incremento carbonile Prove trazione Analisi zolfo | | |
| | <p>Serra 44°25'42''N, 11°16'40''E, 75m s.l.m. Esposizione verso sud, 18°</p> | | | | Incremento carbonile Prove trazione Analisi zolfo e cloro |

4. Risultati e Discussione

4.1.1.1. Analisi preliminari

In prima istanza sono state condotte delle analisi sui film non esposti per valutare le proprietà ottiche e colorimetriche e la quantità di azoto per verificare la concentrazione di additivo reale. I risultati ottenuti con l'hazemeter sono riportati in Grafico 26.

Dal grafico si può riscontrare come le proprietà ottiche dei film siano molto simili, con una trasmittanza intorno all'85% e un haze compreso tra il 12-15% circa. Il nuovo additivo quindi non porta cambiamenti significativi in questi parametri. Solo il campione F8 presenta un haze maggiore degli altri con il 23,6% di luce diffusa su quella trasmessa, risultato atteso a causa della specifica additivazione contenente una carica minerale.

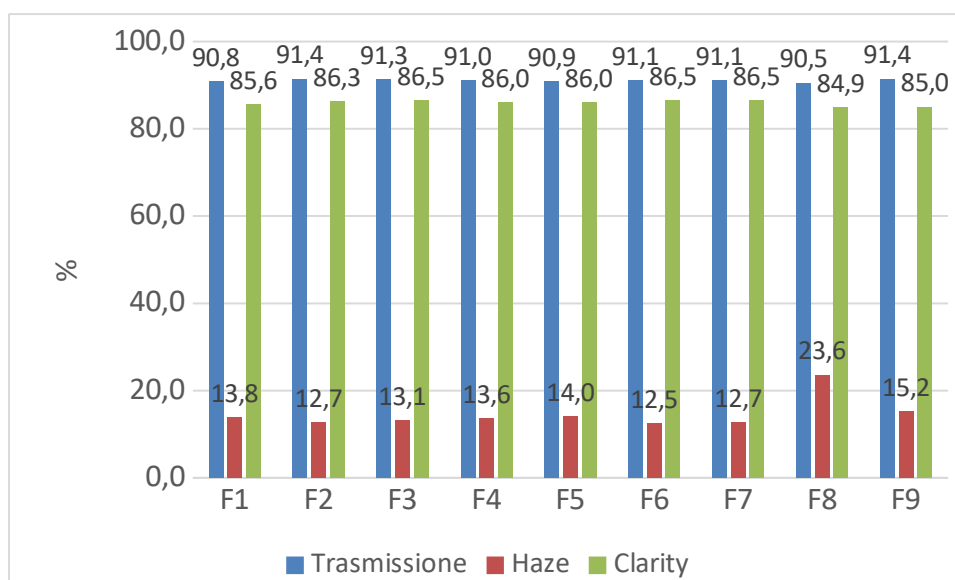


Grafico 26 - Percentuali di trasmissività, haze e clarity dei campioni.

Le analisi colorimetriche, riportate in Tabella 22, hanno rivelato che all'aumentare della concentrazione dell'additivo di interesse il film che si ottiene è più colorato.

Tabella 22 - Valori di colore nello spazio CIE Lab con Yellow Index.

| Campioni | L* | a* | b* | ΔE | C* | h | YI |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|------------------------------|-----------|----------|-----------|
| Pietra opale | 93.64 | -1.22 | 0.59 | | 1.36 | 154.38 | 0.19 |
| F1 | 92.79 | -1.26 | 0.87 | 0.90 | 1.54 | 145.45 | 0.71 |
| F2 | 92.76 | -1.27 | 0.93 | 0.95 | 1.57 | 143.64 | 0.83 |
| F3 | 92.73 | -1.27 | 0.96 | 0.98 | 1.59 | 142.86 | 0.89 |
| F4 | 92.74 | -1.25 | 0.98 | 0.99 | 1.59 | 141.93 | 0.94 |
| F5 | 92.81 | -1.28 | 0.79 | 0.86 | 1.51 | 148.27 | 0.55 |
| F6 | 92.77 | -1.28 | 0.93 | 0.94 | 1.59 | 144.07 | 0.82 |
| F7 | 92.84 | -1.30 | 0.68 | 0.81 | 1.47 | 152.55 | 0.30 |
| F8 | 93.12 | -1.29 | 0.50 | 0.53 | 1.39 | 158.82 | -0.03 |
| F9 | 92.9 | -1.29 | 0.44 | 0.76 | 1.36 | 161.10 | -0.15 |

I dati ottici e colorimetrici servono soprattutto nel confronto con i clienti: per quanto un nuovo additivo possa essere performante, se induce cambiamenti visibili nel film, per esempio un nuovo o diverso colore, può causare diffidenza negli acquirenti. In questo caso, sono scattate anche delle foto delle bobine per valutare l'impatto visivo della massa di film. In Figura 34 viene riportato il confronto tra una bobina additivata al 0.90% con NOR-HALS 2 (sinistra) e una con 1% di NOR-HALS 44 (destra).



Figura 34 – A sinistra una bobina di film contenente 0.90% di NOR-HALS 2. A destra una con 1% di NOR-HALS 44.

I dati ottenuti con l'analizzatore d'azoto hanno mostrato che le concentrazioni di additivi nei film rispecchiano quelle teoriche desiderate, indice di una buona miscelazione delle varie componenti in fase produttiva. Il polimero e l'antiossidante Irganox B900 non contengono azoto, quindi quello risultante deriva solo dal contributo dell'additivo (Tabella 23).

Tabella 23 - Concentrazione additivo, derivante dalla concentrazione di azoto, confrontata con quella teorica.

| | % additivo empirico | % additivo teorico |
|----|--------------------------------|-------------------------------|
| F1 | 0.60 | 0.58 |
| F2 | 0.78 | 0.72 |
| F3 | 0.85 | 0.80 |
| F4 | 0.95 | 1.00 |
| F5 | 0.68 | 0.72 |
| F6 | 0.94 | 0.90 |
| F7 | 0.88 | 0.85 |
| F8 | 0.96 | 1.10 |
| F9 | 1.07 | 1.00 |

L'analisi dell'azoto effettuata sul masterbatch ottenuto durante l'estrusione prolungata (MB2) ha mostrato costanza nella concentrazione di additivo (Tabella 24).

Tabella 24 - Percentuale di NOR-HALS 44 nel masterbatch MB2 da estrusione prolungata.

| 10 minuti | 90 minuti | 165 minuti |
|------------------|------------------|-------------------|
| 18.4% | 19.5% | 19.2% |

4.1.1.2. Risultati delle esposizioni

L'esposizione in QUV è servita per ottenere dei primi dati comparativi velocemente. I risultati raccolti sull' incremento carbonile (Grafico 27) non hanno rivelato anomalie in nessun campione né sono state riscontrate rotture/fessurazioni macroscopiche. I film contenenti NOR-HALS 44 hanno mostrato un andamento simile rispetto agli additivi attualmente in commercio. In assenza di trattamento con agrofarmaci non si attendono grandi differenze nei dati di ΔCO , specie all'inizio dell'esposizione. In base ai dati ottenuti ed alla tipologia di esposizione, insieme a quelli ricavati dall'analizzatore d'azoto sulla percentuale di additivo, è possibile affermare che i processi di miscelazione dei masterbatch con il polimero e di filmatura dei film sono avvenuti in maniera corretta, ottenendo un'ottima miscelazione degli additivi nella matrice polimerica. Questo è un indicatore del fatto che i dati che verranno ottenuti dalle esposizioni in WOM e in outdoor potranno considerarsi attendibili dal punto di vista dell'integrità del campione. Inoltre, la corretta miscelazione e formatura, insieme ai dati sulla concentrazione di azoto nell'estrusione prolungata, mostrano che questi additivi possono essere miscelati al polimero attraverso una produzione industriale su più larga scala.

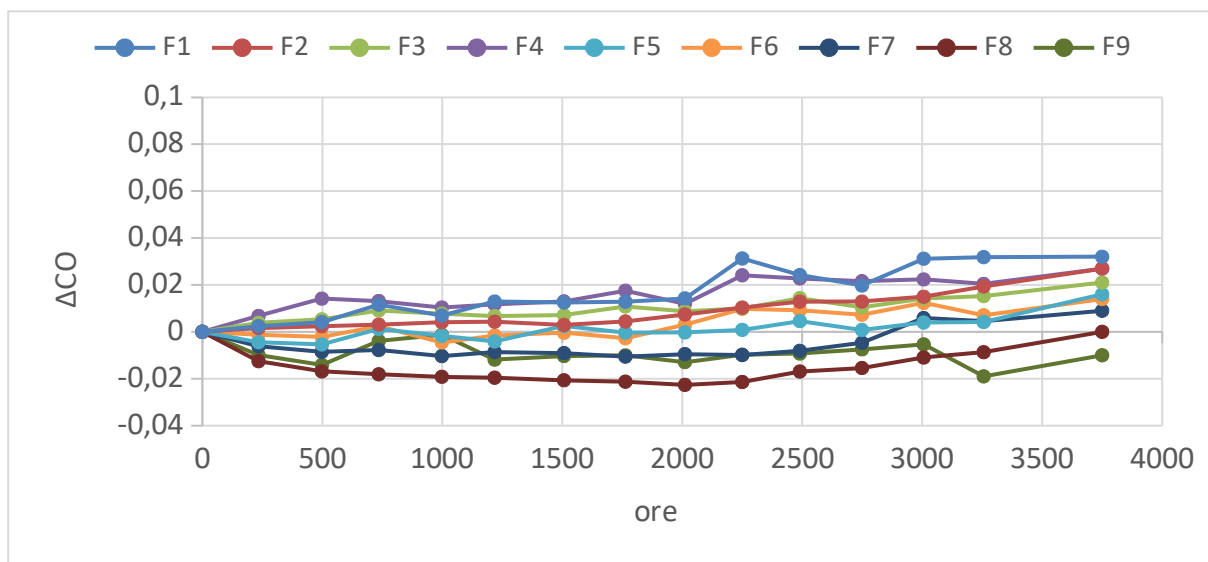


Grafico 27 - ΔCO in funzione delle ore di esposizione in QUV.

L'esposizione in WOM ha permesso di ottenere diversi dati interessanti per quanto riguarda la durabilità del manufatto e la resistenza dei nuovi additivi alla presenza di agrofarmaci.

Per quanto riguarda il WOM senza pretrattamento, i risultati complementari ottenuti attraverso il dinamometro e lo spettrofotometro FT-IR sono in linea tra di loro e non sono state evidenziate anomalie. Gli spettri acquisiti per i film contenenti il nuovo additivo hanno mostrato che l'incremento carbonile è ancora molto basso dopo 3500 ore di esposizione (attorno allo 0.03) e non si discosta dal trend seguito dalle formulazioni di controllo. In generale, anche in questo caso è difficile osservare grandi differenze nel ΔCO poiché l'esposizione è ancora nella sua fase iniziale. La presenza di alti valori di questo sarebbe un segnale più facilmente imputabile ad un'irregolarità nel film. Il Grafico 28 riporta i dati di incremento carbonile ottenuti mediante spettroscopia FT-IR.

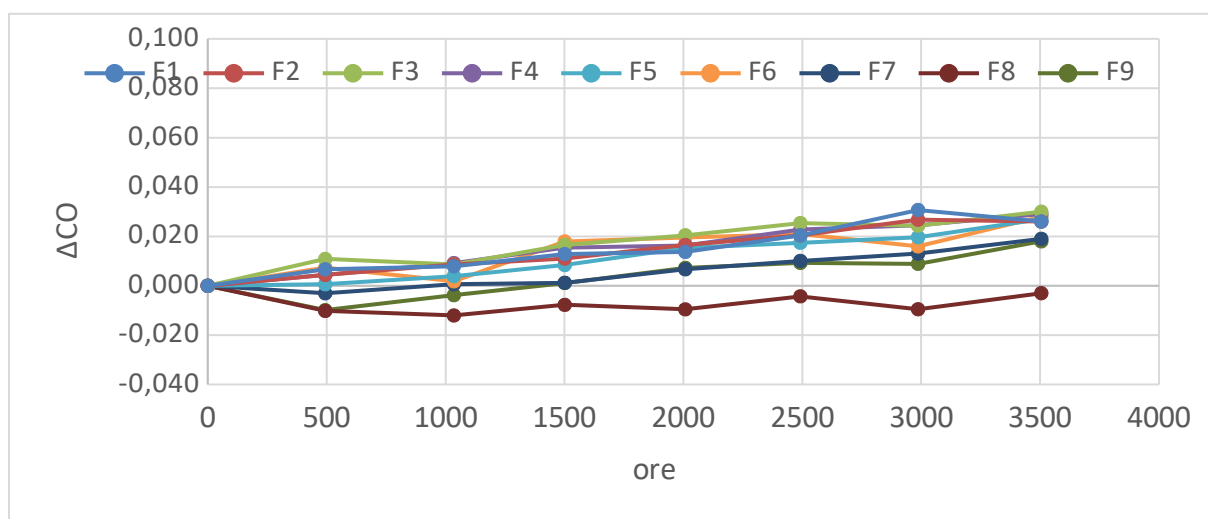


Grafico 2168 – ΔCO dei film in funzione delle ore di esposizione in WOM.

Le prove meccaniche di trazione hanno evidenziato che dopo 3000 ore di esposizione tutti i manufatti contenenti il nuovo additivo e quelli comparativi hanno raggiunto un allungamento residuo superiore al 100%, come riportato in Grafico 29. Questo risultato, in linea con studi precedenti, rispecchia il fatto che ΔCO sia ancora basso, indicando che la matrice polimerica in questa prima fase espositiva è andata incontro prevalentemente a cross-linking, solo nella fase amorfa del polimero, come già riportato anche in letteratura [17, 38]. Questo è dovuto al fatto che i radicali formati reagiscono in maggior parte tra di essi rispetto all'ossigeno, a causa della sua scarsa concentrazione dovuta alla lenta diffusione nel film.

In base al know-how interno al laboratorio ed a diversi studi del passato, ci si aspetta, per l'esposizione in WOM, una durata dei film pari almeno a 10'000 ore, circa 5 anni di esposizione outdoor a Pontecchio Marconi.

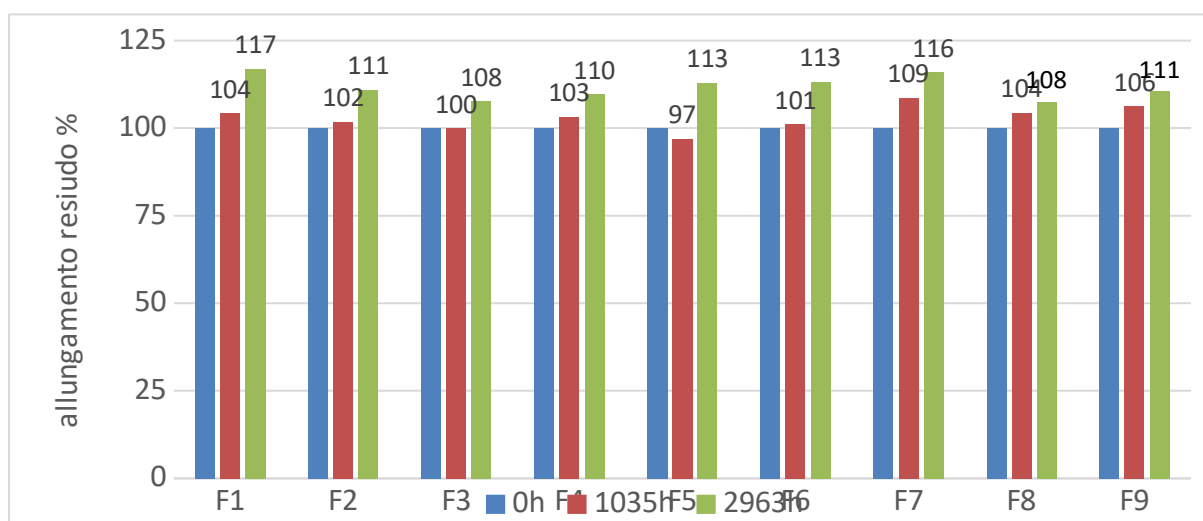


Grafico 29 – Allungamento residuo % dei film in funzione delle ore di esposizione in WOM.

I risultati ottenuti attraverso l'esposizione in WOM con pretrattamento hanno evidenziato l'influenza dell'agrofarmaco sulle prestazioni degli additivi.

I dati spettroscopici riportati in Grafico 30 rivelano che dopo 1500 ore di esposizione il ΔCO di questi film è maggiore rispetto a quello dei film esposti senza pretrattamento. In questa prima fase quelli contenenti il nuovo additivo hanno mostrato di avere un incremento carbonile leggermente maggiore rispetto a quelli con gli additivi commerciali e di circa il triplo rispetto agli stessi non pretrattati. In generale, comunque, la differenza tra i film di controllo e quelli con NOR-HALS 44 è minima (almeno in questa prima fase).

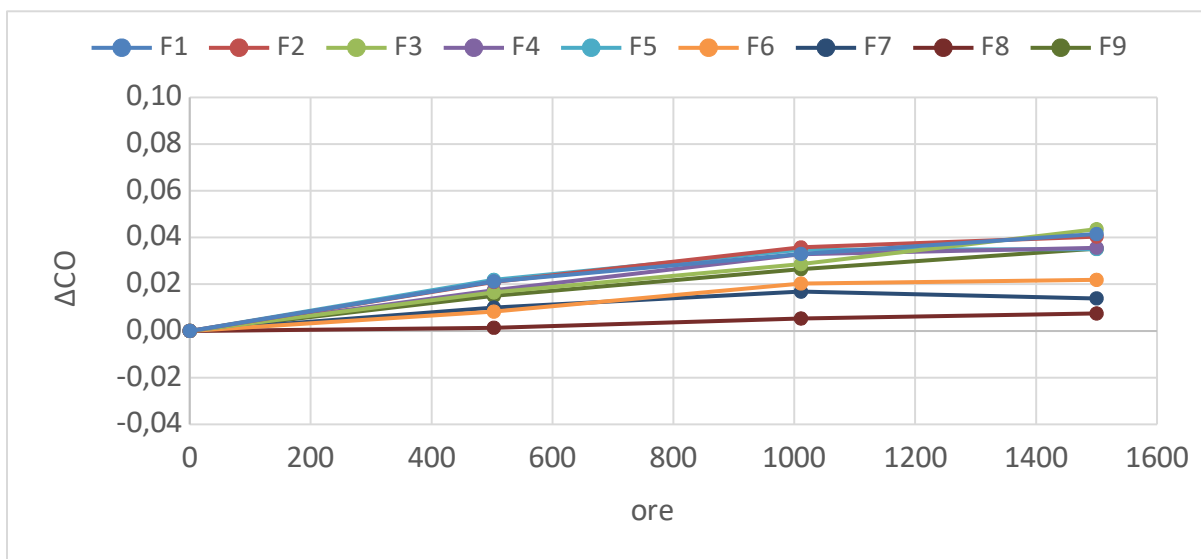


Grafico 30 - ΔCO dei film in funzione delle ore di esposizione in WOM con pretrattamento al metamsodium.

Le prove al dinamometro (Grafico 31) rispecchiano anche in questo caso i dati spettroscopici: tutti i film, a parte F9, hanno registrato un allungamento residuo maggiore del 100% (F9 del 98%). I residui rimasti dalle prove meccaniche sono stati utilizzati per l'analisi elementare dello zolfo derivante dal metamsodium. I dati ottenuti sono riportati in Tabella 25.

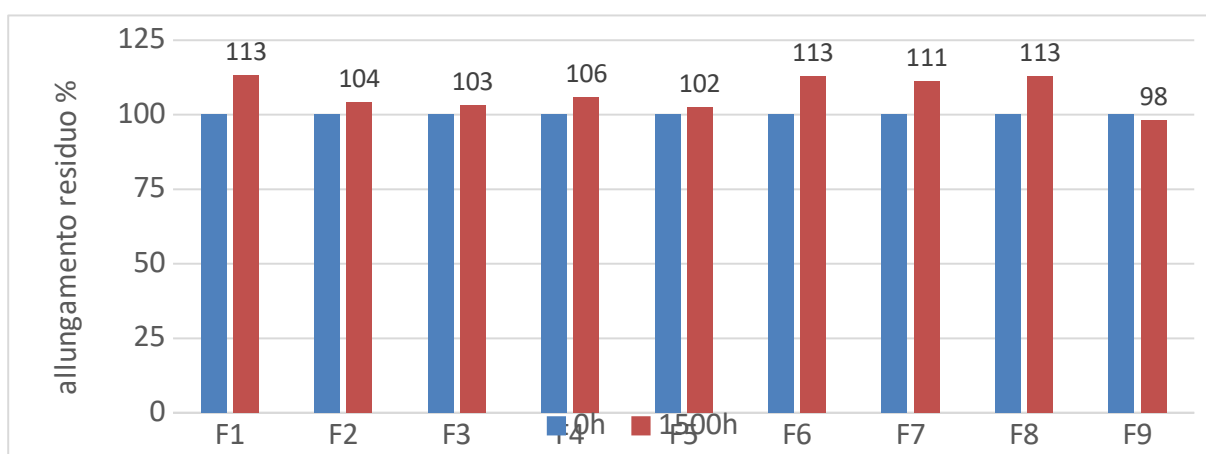


Grafico 31 - Allungamento residuo % dei film in funzione delle ore di esposizione in WOM con pretrattamento al metamsodium.

Tabella 25 - ppm di zolfo riscontrati nei residui dei provini con pretrattamento al metamsodium sottoposti alla prova di trazione.

| 1500 h | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 | F7 | F8 | F9 |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| S [ppm] | 525 | 629 | 642 | 683 | 345 | 355 | 360 | 343 | 361 |

I film esposti nel serrino con trattamento allo zolfo sublimato hanno mostrato risultati positivi per quanto riguarda il nuovo additivo (Grafico 32). In questo caso i dati spettroscopici sono di rilevanza marginale in quanto la linea di base dello spettro viene innalzata dallo zolfo assorbito nel manufatto. Le prove di trazione dopo 91kLy mostrano un allungamento residuo intorno al 100%. È interessante notare che il film che ha portato ai risultati migliori sia quello con l'additivo sperimentale a più bassa concentrazione, come pure nel caso del pretrattamento. In ogni caso tutti i film con il nuovo additivo hanno mostrato buone performance al trattamento con lo zolfo, paragonabili se non migliori ai film contenenti gli additivi commerciali. Questa affermazione è suffragata anche dai valori di zolfo riscontrati nei residui dei film sottoposti alla prova di trazione, che superano abbondantemente i valori target di 2000ppm e 1000ppm di zolfo. I dati ottenuti con l'ICP-OES sono riportati in Tabella 26.

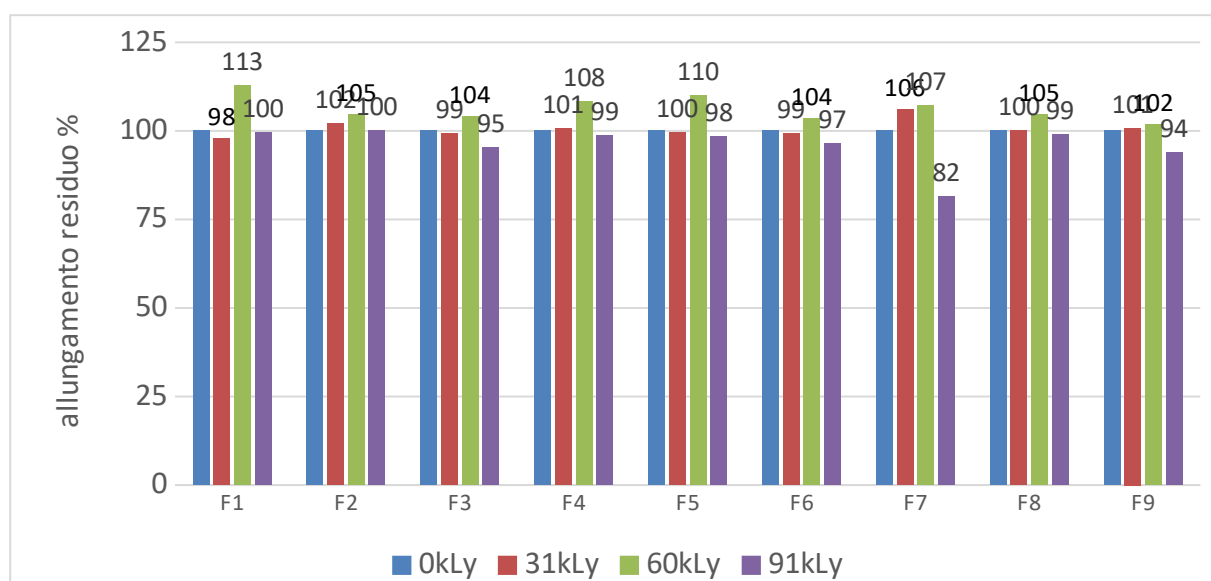


Grafico 32 – Allungamento residuo % dei film in funzione dell'irraggiamento ricevuto nel serrino con trattamento allo zolfo sublimato.

Tabella 26 - ppm di zolfo riscontrati nei provini del serrino zolfo sottoposti alla prova di trazione.

| S [ppm] | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 | F7 | F8 | F9 |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 31kLy | 2650 | 2240 | 2060 | 1910 | 2190 | 2060 | 1990 | 2250 | 2320 |
| 60kLy | 3600 | 3150 | 3470 | 3440 | 3450 | 3700 | 3610 | 4230 | 3870 |

L'esposizione in serra è iniziata il 16 aprile 2018 ed i dati acquisiti sono relativi ai primi 61kLy di irraggiamento. I risultati ottenuti sono ancora troppo prematuri per poter esprimere delle valutazioni. Sicuramente, però, non sono stati riscontrati dati anomali né differenze sostanziali tra le varie tipologie di supporto. Anche in questo caso le prestazioni del film col

nuovo additivo in percentuale più bassa (F1) ha registrato i dati migliori in questa prima fase espositiva. Il Grafico 33 mostra i dati di allungamento residuo ottenuti per i campioni ancorati sulle varie cornici: legno di pino, finestra e ferro zincato. Le Tabelle 27 e 28 riportano rispettivamente i ppm di zolfo e cloro riscontrati nei residui dei provini testati al dinamometro.

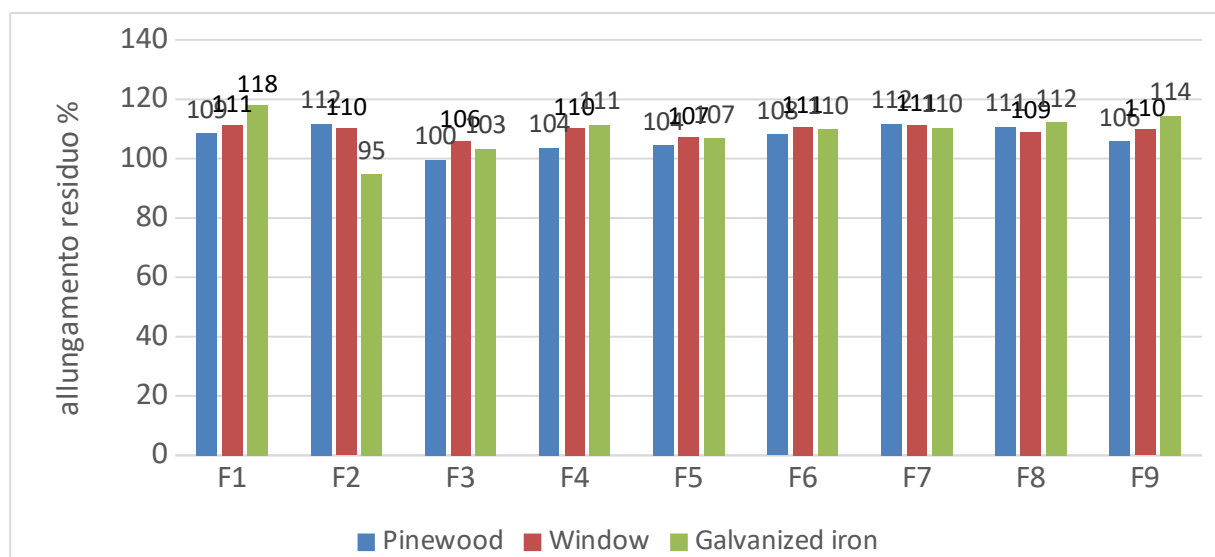


Grafico 33 - Allungamento residuo % dei film esposti in serra, montati sulle varie tipologie di supporti, dopo 61kLy di irraggiamento in Pontecchio Marconi.

Tabella 27 - ppm di zolfo riscontrati nei provini della serra sottoposti alla prova di trazione.

| 61kLy | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 | F7 | F8 | F9 |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| S [ppm] | 960 | 960 | 875 | 965 | 785 | 720 | 690 | 830 | 820 |

Tabella 28 - ppm di cloro riscontrati nei provini della serra sottoposti alla prova di trazione.

| 61kLy | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 | F7 | F8 | F9 |
|----------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Cl [ppm] | 15 | 10 | 15 | 15 | 10 | 10 | 15 | 15 | 15 |

Correlazione esposizione artificiale/outdoor

Il clima in cui sono stati condotti i test outdoor e che verrà preso come riferimento, quello dell'Emilia-Romagna, è di tipo temperato subcontinentale, con estati calde e umide seguite da inverni freddi. Le precipitazioni in pianura variano da 650 a 800mm annui. La centralina meteo posta vicino alle serre nel sito BASF di Pontecchio Marconi ha permesso di ottenere i dati mostrati nei Grafici 33, 34 e 35 sul livello di irraggiamento derivante dalla radiazione solare totale e UV. Dal 1997 al 2017 l'irraggiamento medio annuo, riportato in Grafico 33, è

stato di 119kLy. Questo è molto variabile durante il corso dell'anno a causa dell'alternanza delle stagioni, come si può vedere dal Grafico 34, ed i mesi in cui ne viene registrato il maggior livello sono quelli estivi, giugno, luglio e agosto, che da soli contribuiscono per circa il 42% dell'irraggiamento totale annuo.

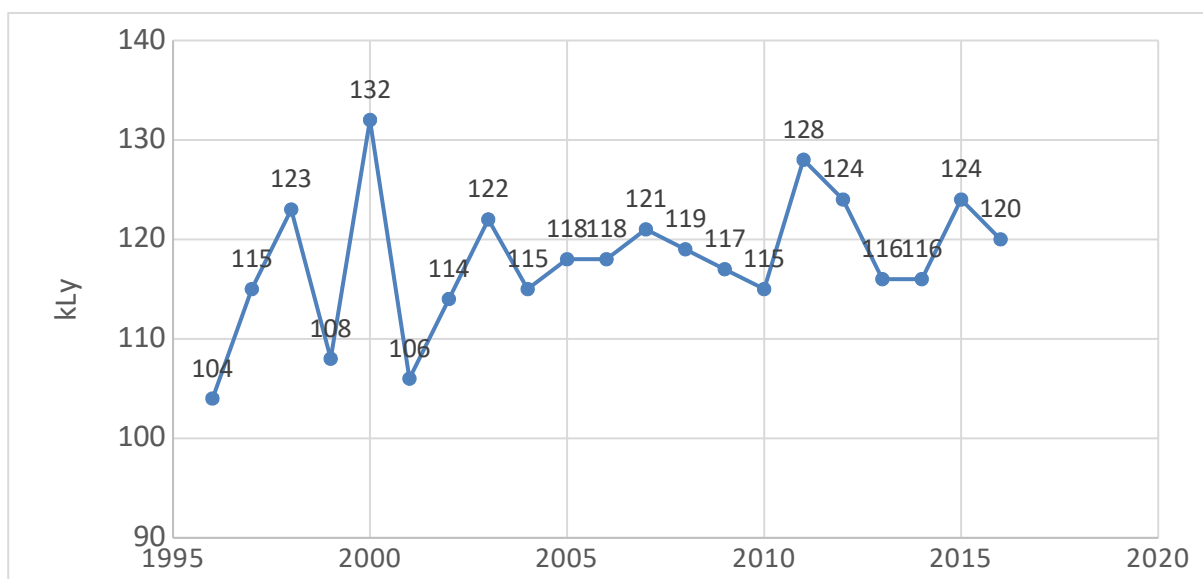


Grafico 33 - Irraggiamento annuo espresso in kLy dal 1997 al 2017. Dati raccolti dalla centralina meteo nel sito di BASF di Pontecchio Marconi.

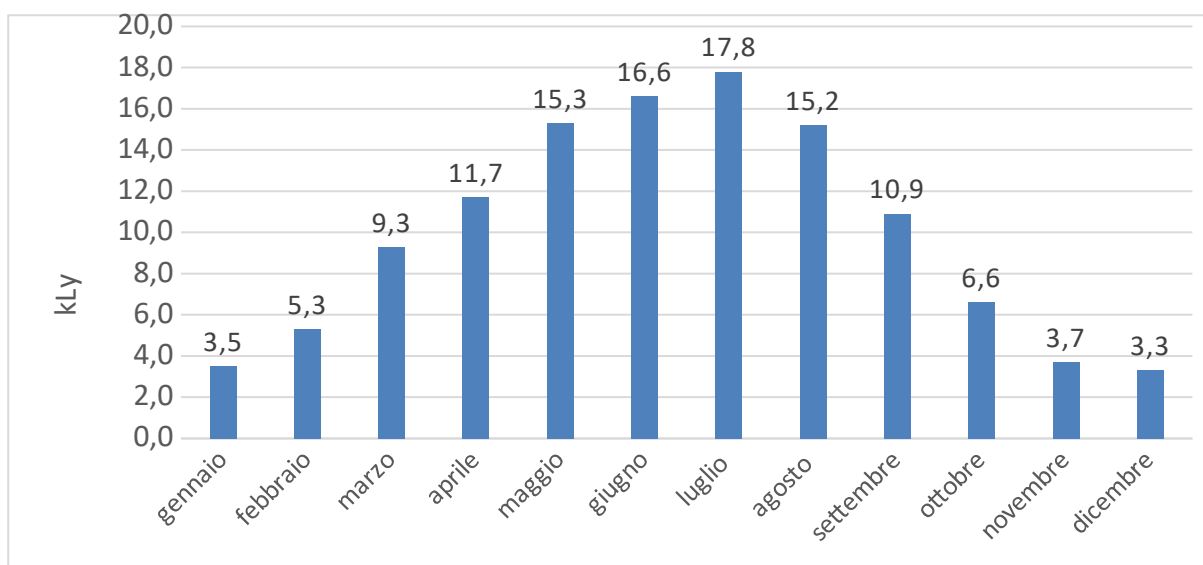


Grafico 34 - Irraggiamento mensile medio espresso in kLy dal 1997 al 2017. Dati raccolti dalla centralina meteo nel sito di BASF di Pontecchio Marconi.

I dati sulla radiazione UV sono stati raccolti da inizio 2016 a fine 2017. Il Grafico 35 mostra l'irraggiamento giornaliero medio in kW/m² dovuto alla radiazione solare totale e quello giornaliero derivante dalla sola radiazione UV (da 200 a 400nm) per ogni mese. Da questo si

è riscontrato come mediamente la componente ultravioletta partecipi per il 4.5% all'irraggiamento e subisca una variazione di circa l'1% dall'inverno all'estate.

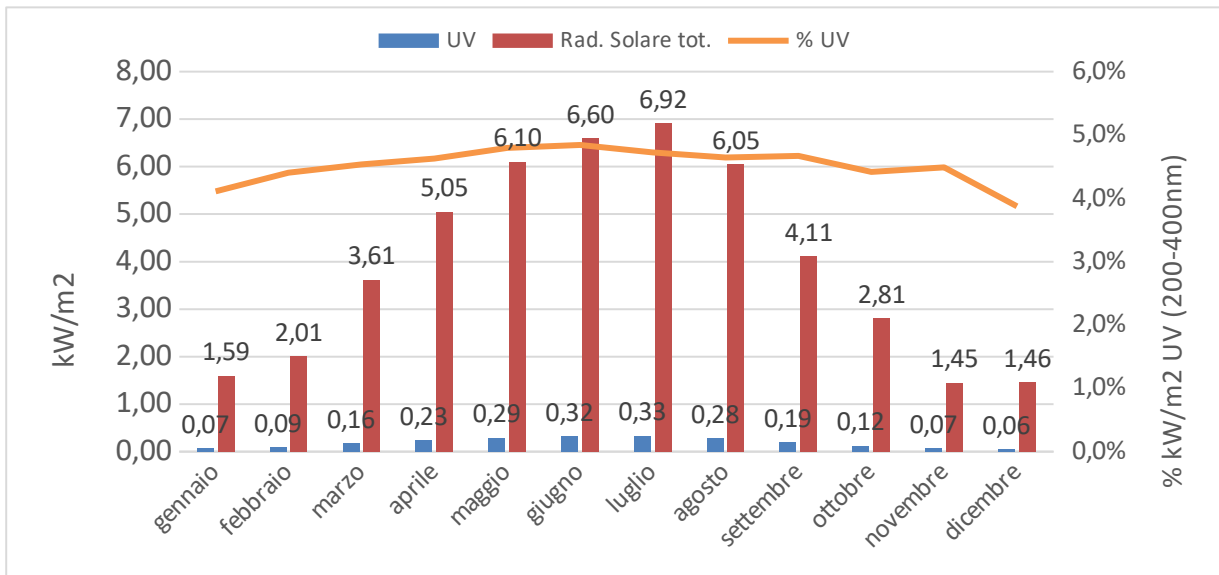


Grafico 35 - Irraggiamento medio giornaliero per ogni mese dall'inizio 2016 a fine 2017 espresso in kW/m² dovuto alla radiazione solare totale ed alla componente UV (200-400nm). Dati raccolti dalla centralina meteo di BASF di Pontecchio Marconi.

In base ai dati ottenuti è possibile effettuare una stima su quella che sarà la durata dei film contenenti il nuovo additivo per stabilire se il prodotto potrà essere inserito in prove sul campo al fine di portarlo in produzione e di immetterlo sul mercato.

I dati ottenuti dal WOM senza pretrattamento sono indicativi degli effetti della radiazione solare, dell'ossigeno e della temperatura. Considerando che il WOM lavora a 0.35W/m² a 340nm, la potenza irradiata nel range da 300 a 3000nm sarà di 700W/m² (in base a tabelle di conversione interne). Da questo ne deriva che un'ora di esposizione in WOM corrisponde 2.52MJ/m², convertibili in 0.060kLy grazie alla sorgente luminosa che riproduce lo spettro solare incidente sulla superficie terrestre. Come riportato precedentemente nel Grafico 24, la centralina meteo ha registrato una media annua di 119kLy. Questo significa che approssimativamente i campioni hanno subito un irraggiamento di 180kLy, pari a circa 1.5 anni (18 mesi) di esposizione outdoor. Considerando l'andamento delle prove a trazione è quindi possibile affermare che, per quanto riguarda le componenti di radiazione, ossigeno e temperatura, i manufatti contenenti il nuovo additivo possano avere una durata superiore ai due anni.

Basandoci esclusivamente sulla componente ultravioletta, in base allo spettro di attivazione del PE mostrato in Grafico 6, è possibile proporre un'ulteriore estrapolazione. In base a [6], l'energia attribuita alla radiazione di lunghezza d'onda di 340nm è all'incirca l'1% di quella attribuita al range UV (300-400nm). La centralina meteo nel sito di Pontecchio Marconi ha registrato 4979MJ/m² di irraggiamento solare medio annuo. Considerando che la componente UV rappresenta circa il 4.5% dell'irraggiamento totale, a questa si possono attribuire circa 224MJ/m² medi annui, quindi 2.24MJ/m² a 340nm. In base a queste considerazioni, un anno di esposizione outdoor nel sito di Pontecchio Marconi corrisponderebbe a 1778 ore di WOM, portando a ritenere che i campioni hanno subito un irraggiamento equivalente a circa 1.7 anni (20 mesi) senza mostrare alterazioni delle proprietà meccaniche.

I due approcci mostrano una differenza di soli 2 mesi, a riprova della loro equivalenza per quanto riguarda i dati meteorologici di Pontecchio Marconi.

Questo discorso è applicabile anche ai campioni esposti in WOM che hanno subito pretrattamento con il metamsodium. In questo caso il film è stato esposto per l'equivalente di 9-10 mesi in presenza di metamsodium senza che le proprietà meccaniche subissero variazioni.

5. Conclusioni

A causa dei lunghi tempi richiesti per gli studi di weathering dei film plastici per uso agricolo non è stato possibile seguire l'intero progetto. Comunque i dati ottenuti in questi primi mesi di esposizioni sono promettenti e permettono di esprimere alcune valutazioni.

Le analisi preliminari sulle proprietà ottiche e colorimetriche non hanno evidenziato differenze sostanziali con gli additivi commerciali. Le foto delle bobine con il film in massa rispecchiano i dati ottenuti, essendo i due film molto simili.

L'esposizione in QUV ha mostrato che i film ottenuti presentano un'ottima miscelazione della formulazione additivante con la matrice polimerica e questo rende anche i risultati delle altre esposizioni attendibili. Insieme ai dati sulla quantità di azoto, che confermano ancora la bontà dei film, indicano la possibilità di impiegare l'additivo in produzioni industriali su larga scala. I film additivati con NOR-HALS 44 esposti in WOM dopo 3000 ore non mostrano innalzamenti significativi nell'incremento carbonile e mantengono un allungamento residuo maggiore del 100%. In base alle correlazioni outdoor si può concludere che mostrano ottime

prestazioni dopo 1.5 anni di esposizione in Pontecchio Marconi, in assenza di agrofarmaci, e questo permette di ritenere (in base a know-how interno e precedenti studi) che dureranno fino a 10'000 ore, circa 5 anni di esposizione outdoor a Pontecchio Marconi.

L'esposizione in WOM con pretrattamento al metamsodium, per quanto mostrino un ΔCO leggermente più alto, a 1500 ore (9-10 mesi outdoor) mantengono ancora ottime proprietà meccaniche.

L'esposizione in serrino con zolfo sublimato dopo 91kLy mostra ancora un allungamento residuo superiore al 100%, sottoposto a concentrazioni di zolfo superiori a 2000 ppm. Questo trend di degradazione è promettente ed in base a studi precedenti sull'andamento dell'allungamento a rottura permette di proporre un andamento polinomiale mostrato nel Grafico 36. Il dato acquisito a 91kLy è minore rispetto al precedente: in base a questo ritengo che la fase di cross-linking sia terminata e sia iniziata quella di scissione delle catene. Le previsioni ottenute con queste tendenze polinomiali per l'allungamento residuo al 50% sono: F1 188kLy, F2 221kLy, F3 190kLy e F4 190kLy. In base a questo la previsione stima una durata da 1.6 a 1.9 anni di esposizione in serrino per questi film. Considerando che queste previsioni applicate agli studi precedenti sono sempre risultate in difetto, è possibile ipotizzare che questi film raggiungeranno, se non supereranno, il target di 2 anni prefissato.

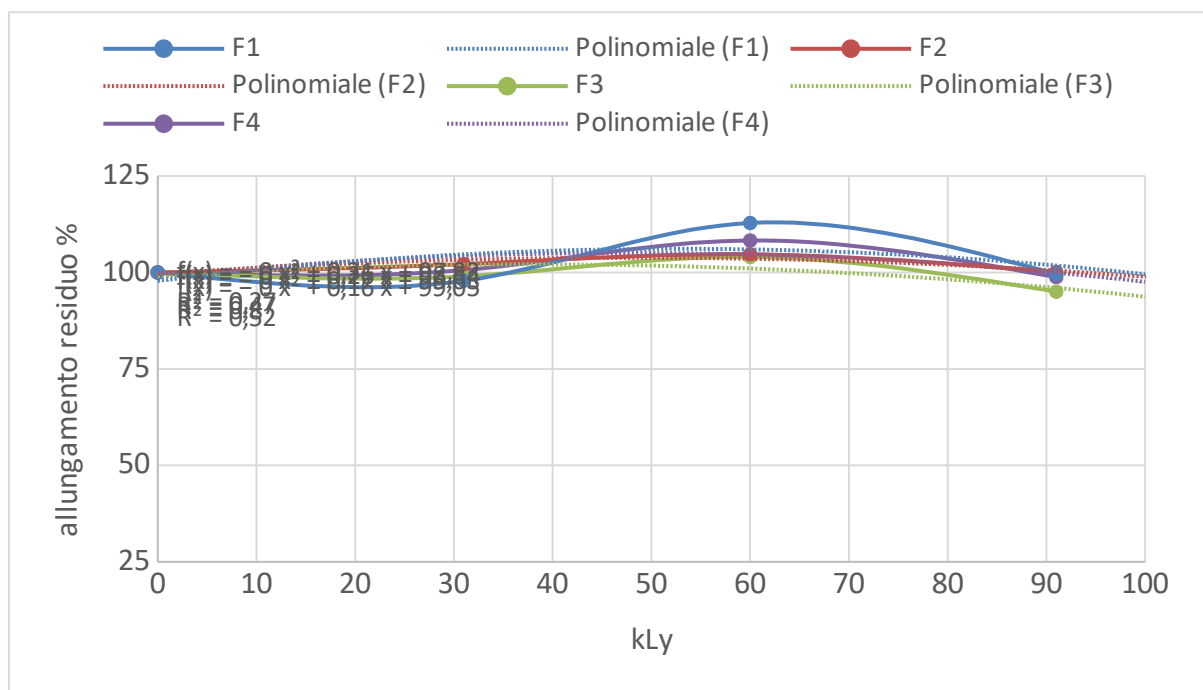


Grafico 36 – Previsione durata film esposti nel serrino in presenza di zolfo sublimato.

L'esposizione in serra sarà quella che darà i dati più significativi sulle performance di NOR-HALS 44 in applicazioni quasi reali, ma lo studio è in fase iniziale e non è quindi possibile proporre delle ipotesi.

6. Bibliografia

[1] Geyer R., Jambeck J. R., Lavender K. L., *Production, use and fate of all plastics ever made*, Science Advance, Vol. 3, Luglio 2017.

[2] PlasticsEurope, *Plastics – the Facts 2017*.

[3] Pilz. H., Schweighofer J., Kletze E., *The Contribution of Plastic Products to Resource Efficiency*, Final Report, versione 1.1, Vienna, 2005.

[4] Hocking, M.B, *Reusable and disposable cups: An energy-based evaluation*, Environmental Management, 1994, Vol. 18, pp 889–899.

[5] Espí E., Salmerón A., Fontecha A., García Y., *Plastic Films for Agricultural Applications*, Journal of Plastic Film and Sheeting, Vol. 22, Madrid, 2006.

[6] Jouet J. P., *Plastics In The World*, Plasticulture, 2, No. 120, 2001, pp 108-26.

[7] MarketsandMarkets, *Agricultural Films Market by Applications & Polymers – Global Trends & Forecasts to 2017*, 2012.

[8] Todesco R. V., Ergenc N., *Additives in Plastic Applications*, Additives in Plastics and Paints, CHIMIA, Vol. 56, No. 5, 2002, pp 225-238.

[9] Landuzzi A., Ghosh J., *Improving Functionality of Polyolefin Films Through the use of Additives*, Journal of Plastic Film & Sheeting, Vol. 19, 2003, pp 173-187.

[10] Battistel P., *Trasmissività e diffusività*, Colture Protette, 2015, pp30-34.

- [11] United Nations, Department of Economic and Social Affairs, *World Population Prospects: The 2017 Revision*, 2017.
- [12] X. Zhao, Z. Li, Y. Chen, L. Shi, Y. Zhu, *Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 268, 2007, pp 101-106.
- [13] Fox J. J., Martin A. E., *Trans Faraday Soc*, 1940, 36:897.
- [14] Mandelkern L., Peacock A. J., *Stud. Phys. Theor., Chem.*, 1988, 54:201.
- [15] Peacock A. J., Mandelkern L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 1990, 28:1917.
- [16] Peacock A. J., *Handbook of Polyethylene – Structures, Properties and Applications*, New York, Marcel Dekker, 2000, 534
- [17] M. Lassaiz, J. Pouyet, J. Verdu, *Effect of photochemical ageing on the tensile properties and behavior law of unstabilized films of low-density polyethylene*, *Journal of Materials Science*, Vol. 29, 1994, pp 2177-2181.
- [18] Dehbi A., Mourad A. I., *Durability of mono-layer versus tri-layer LDPE films used as greenhouse cover: Comparative study*, *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 9, 2016, pp 282-289.
- [19] Xingzhou H., *Wavelength sensitivity of photo-oxidation of polyethylene*, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 55, Ed 2^a, 1997, pp 131-134.
- [20] Peter P., Klemchuk & Matthew E., Gande E., *Stabilization mechanisms of Hindered Amines*, *Polymer Degradation and Stability*, Vol 22, Ed. 3^a, 1988, pp 241-274.
- [21] Jennifer L., Hodgson & Michelle L. Coote, *Clarifying the Mechanism of the Denisov Cycle: How do Hindered Amine Light Stabilizers Protect Polymer Coatings from Photo-oxidative Degradation?*, *Macromolecules*, Vol 43, 2010, pp 4573-4583.

[22] Gugumus. F., *Current trends in mode of action of hindered amine light stabilizer*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 40, 1993, pp 167-215.

[23] Peter P. Klemchuk, Matthew E. Gande & Enzo Cordola, *Hindered Amine Mechanism: Part III-Invetigation Using Isotopic Labelling*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 27, 1990, pp 65-74.

[24] Scoponi M., Cimmino S., Kaci M., *Photo-stabilisation mechanism under natural weathering and accelerated photo-oxidative conditions of LDPE films for agricultural applications*, Polymer, Vol. 41, 2000, pp 7969-7980.

[25] Hans Zweifel, *Plastics Additives Handbook*, Hanser Publishers, 5 ed., Munich, 2001, pp 244-247.

[26] Gugumus F., *Aspects of the impact of stabilizer mass on performance in polymers 3. Performance of HALS in polyethylene*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 69, 2000, pp 93-104.

[27] Atlas, *Weathering Testing Guidebook*.

[28] Zerlaut G. A., *Solar Ultraviolet Radiation: Aspects of Importance to the Weathering of Materials*, Accelerated and Outdoor Durability Testing for Organic Materials, ASTM STP 1202, Warren Ketola and Douglas Grossman, Eds., American Society for Testing Philadelphia, 1994.

[29] S. Massey, A. Adnot, A. Rjeb, D. Roy, *Action of water in the degradation of low-density polyethylene studied by X-ray photoelectron spectroscopy*, eXPRESS Polymer Letters, Vol. 1, No. 8, 2007, pp 506-511.

[30] Kockott D., *Natural and Artificial Weathering of Polymers*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 25, Ed. 2-4^a, 1989, pp 181-208.

- [31] Dehbi A., Mourad A. I., Bouaza A., *Degradation Assessment of LDPE Multilayer Films used as a Greenhouse Cover: Natural and Artificial Aging Impacts*, Wiley Online Library, 2011.
- [32] D. Briassoulis, A. Aristopoulou, M. Bonora, I. Verlodt, *Degradation Characterisation of Agricultural Low-density Polyethylene Films*, *Biosystems Engineering*, Vol. 88, No. 2, 2004, pp 131-143.
- [33] Yijun Ye, R. E. King III, *Additives for Polyolefin Film Products: An Overview of Chemistry and Effects*, Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, 2006.
- [34] M. Guo, D. Horsey, *Stabilization of Agricultural Films: Basics and New Development*, Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, 1998.
- [35] K. Keck-Antoine, D. Scharf & H. Koch, *Interactions of Hindered Amine Stabilizers in Acidic and Alkaline Environments*, *Weathering of Plastics: Testing to Mirror Life Performance*, Plastic Design Library, New York, 1999.
- [36] Epacher E., Pllkanschky B., *Interactions of Pesticides and Stabilizers in PE Films for Agricultural Use*, *Weathering of Plastics: Testing to Mirror Life Performance*, Plastic Design Library, New York, 1999.
- [37] Hans Zweifel, *Plastics Additives Handbook*, Hanser Publishers, 5 ed., Munich, 2001, pp 320-330.
- [38] M. U. Amin, G. Scott, L. M. Tillekeratne, *Eur. Polym. J.*, Vol. 11, 1976, 85.