

Labec Design srl

Start up Innovativa

www.labecdesign.com

labecdesign@gmail.com



RELAZIONE

LUMEN CENTER ITALIA S.r.l.

**Analisi e caratterizzazioni chemo-reologica
termodegradativa di materiali selezionati attualmente in
uso dalla Lumen al fine di definire le proprietà base dei
sistemi convenzionali**

Indice

Introduzione	3
Parte sperimentale	12
1. Analisi chimica: spettroscopia FTIR	12
2. Analisi termodegradativa: TGA	15
3. Analisi calorimetrica: DSC	20
4. Caratterizzazione reologica	24
APPENDICE TECNICHE STRUMENTALI UTILIZZATE	29
1. Spettroscopia nell'infrarosso a trasformata di Fourier (FT-IR).....	29
2. Analisi termodegradativa (TGA)	32
3. Calorimetria a scansione differenziale (DSC)	33
4. Reometro rotazionale a piatti paralleli.....	35
Bibliografia	39

Introduzione

Per la realizzazione di lampade tipicamente i produttori utilizzano una varietà di materiali e la decisione finale di scegliere un materiale piuttosto che un altro dipenderà essenzialmente dall'atmosfera che essa deve creare nella stanza.

I materiali più comuni utilizzati per la realizzazione di una lampada sono metallo, vetro, ceramica e pietra, tessuto, legno e plastica (materiale polimerico organico).

Le lampade realizzate con materiali come la carta, tessuto e materiali polimerici sono generalmente più leggere di quelle realizzate in metallo, legno e vetro; il loro costo così come la longevità, la robustezza risulta, essenzialmente, legato alla qualità del materiale, al design e della finitura della lampada.

Tra i materiali sopra riportati i polimeri risultano ad oggi tra quelli maggiormente utilizzati dai designer per la realizzazione di lampade e lampadari data la maggiore facilità di modellabilità, colorazione e tipologia di texture a disposizione.

In linea generale, i polimeri più comunemente utilizzati per le applicazioni di illuminazione sono di origine petrolchimica e non rinnovabili, tra i più comuni ci sono polietilene (PE) (a diversi gradi di cristallinità), i polimeri poliacrilici (plexiglass) ed il policarbonato (PC). I designers scelgono questi polimeri, anche perché sono trasparenti e possono essere utilizzati come alternativa al vetro tradizionale che di contro si rompe troppo facilmente ed è troppo pesante. In definitiva, tali polimeri sono caratterizzati da elevata resistenza agli urti, leggerezza e flessibilità.

In linea del tutto generale, i polimeri sono macromolecole (molecole di grandi dimensioni) ad elevato peso molecolare costituite da numerose unità strutturali legate tra loro mediante legami chimici (generalmente legami covalenti), che secondo la definizione internazionale IUPAC vengono denominate: unità ripetitive costituzionale (CRU, Constitutional Repeating Unit) il cui termine è dovuto a Jons Jacob Berzelius (XVIII° secolo). Le unità di partenza, con le quali si forma il polimero, vengono chiamate monomeri; essi sono di basso peso molecolare e posseggono uno o più doppi legami o due o più gruppi funzionali in grado di reagire tra loro.

Il monomero è un composto costituito da molecole tutte uguali, ciascuna delle quali fornisce un'unità strutturale di ripetizione nel polimero. I polimeri strutturalmente possono essere rappresentati dalla seguente formula generale:



Il numero e le caratteristiche di queste unità determinano le proprietà del polimero, queste dipendono dal tipo di monomero con cui è stato ottenuto, dalla lunghezza, dalla struttura e dal modo in cui si dispongono nello spazio le diverse macromolecole. Il numero di unità monomeriche contenute nelle molecole di un polimero è detto *“grado di polimerizzazione”*, di tale grandezza possiamo definirne un valore medio attraverso appropriate misure fisiche. La massa molecolare media delle macromolecole contenute in un polimero, detta comunemente, ma impropriamente, peso molecolare del polimero, è il prodotto del grado di polimerizzazione per la massa molecolare dell'unità monomerica.

Il termine polimero è generalmente riferito a sostanze con valori elevati di peso molecolare mentre si utilizza il termine oligomeri per indicare polimeri a basso peso molecolare, formati da poche unità ripetitive.

La reazione che permette di unire i monomeri tra loro ed ottenere il polimero viene denominata polimerizzazione.

Diversi sono i metodi di classificazione dei polimeri comunemente utilizzati nel settore chimico-industriale. Se ci si sofferma ad analizzarne la provenienza, i polimeri possono essere suddivisi in:

- Polimeri sintetici (ottenuti da fonti fossili);
- Polimeri bio-based (ottenuti da sorgenti rinnovabili o naturali o di scarto).

Un criterio di classificazione tiene conto del tipo di struttura primaria con cui si presentano queste catene di unità monomeriche, dividendole in:

- Polimeri lineari, nei quali le catene sono formate esclusivamente da unità bifunzionali;
- Polimeri ramificati, nei quali sono presenti anche unità polifunzionali.

Un ulteriore criterio di classificazione è fatto considerando la deformazione del polimero in seguito a uno sforzo meccanico esterno, a cui è associato un maggiore o minore allungamento percentuale, quindi una classificazione che tiene conto del diagramma sforzo-deformazione.

In generale, come è possibile osservare dalla Figura 1, possiamo distinguere tra:

- Fibre, ottenute stirando i polimeri lungo una data direzione tale che, lungo la direzione di stiro, le proprietà meccaniche risultano essere migliori rispetto alla direzione perpendicolare a quella di stiro;
- Polimeri termoindurenti, sono particolari polimeri reticolati che, una volta prodotti, non possono essere fusi senza andare incontro a degradazione chimica ("carbonizzazione") [1]. Tale comportamento è dovuto all'elevato grado di reticolazione che ostacola la mobilità delle macromolecole rendendo il materiale rigido, fragile e infusibile;
- Polimeri termoplastici, formati da catene lineari o poco ramificate, non legate l'una con l'altra (ovvero non reticolate) [1-2]. E' sufficiente quindi aumentare la temperatura per portarli ad uno stato viscoso e poterli formare;
- Elastomeri, comunemente chiamati gomme le cui caratteristiche si riassumono in una elevata deformabilità ed elasticità.

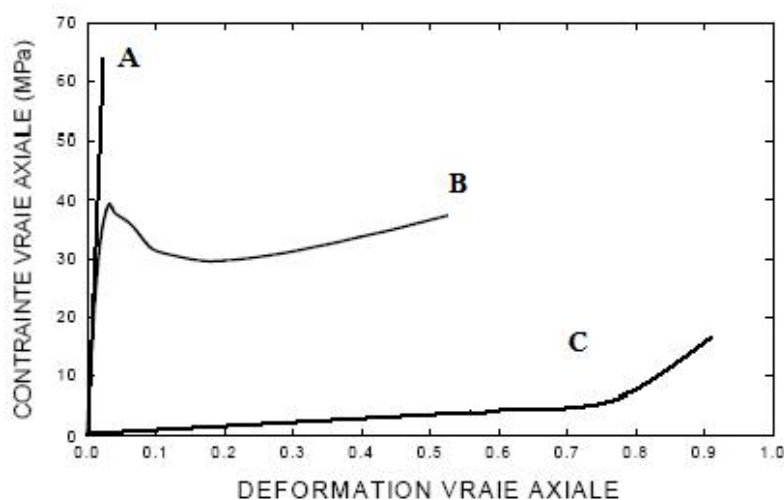


Figura 1: Diagramma sforzo-deformazione per i polimeri: A) Fibre, B) Termoplastici/termoindurenti, C) Elastomeri.

Inoltre bisogna sempre considerare che i polimeri possono essere totalmente amorfi o semicristallini:

- I polimeri totalmente amorfi sono generalmente resine o gomme caratterizzati da una struttura le cui macromolecole hanno una conformazione irregolare definita random coil. Tali

polimeri sono duri e fragili al di sotto di una data temperatura (la “temperatura di transizione vetrosa”) e flessibili e gommosi al di sopra della temperatura di transizione vetrosa;

- I polimeri semicristallini sono generalmente plastiche dove le catene del polimero, ripiegandosi, riescono a disporre regolarmente tratti più o meno lunghi gli uni a fianco gli altri, formando regioni cristalline (dette “cristalliti”). Un esempio è rappresentato dal polietilene a bassa densità (LDPE)

Nel 1929 i polimeri furono distinti da Wallace Carothers in polimeri di addizione e polimeri di condensazione, a seconda che la reazione di polimerizzazione portasse alla formazione solo del polimero o anche una specie di basso peso molecolare (chiamata “condensato”) [2-3].

Più tardi nel 1953, Paul Flory distinse i polimeri in base al meccanismo di reazione seguito dalla sintesi dei polimeri [4]. A seconda del meccanismo di reazione, infatti, la reazione di polimerizzazione può essere infatti distinta in:

- Polimerizzazione a catena: la reazione è innescata dalla formazione di una specie chimica attiva, chiamata iniziatore, che può essere costituita da un radicale, un carbocatione o un carbanione. In genere si tratta di una polimerizzazione per addizione. Si possono avere diverse tipologie di polimerizzazione a catena, a seconda della specie attiva:
 1. Polimerizzazione radicalica [5];
 2. Polimerizzazione ionica [5];
 3. Polimerizzazione cationica;
 4. Polimerizzazione anionica;
- Polimerizzazione a stadi: la reazione è spesso una polimerizzazione per condensazione (cioè con espulsione di una molecola a basso peso molecolare) dove i monomeri coinvolti possono essere bi- o poli-funzionali (cioè aventi due o più gruppi funzionali). Ad esempio il poliuretano è un polimero di addizione, ma la sua produzione avviene tramite polimerizzazione a stadi.

Nella polimerizzazione a stadi si ha che:

1. Le reazioni di inizio e di propagazione avvengono con circa la stessa velocità ($k_i \approx k_p$) e non si ha bisogno di attivare il sistema con un iniziatore;
2. Formazione degli oligomeri;
3. Aumento del grado di polimerizzazione nel tempo.

Una caratteristica fondamentale dei polimeri è il loro grado di cristallinità. È noto che un cristallo solido è una struttura in cui le unità costituenti, atomi o molecole, sono disposte in modo ordinato nello spazio secondo schemi ripetitivi. Nessun polimero, invece, è completamente cristallino; in generale i polimeri sono materiali semicristallini in cui si possono distinguere zone cristalline e zone amorfe. La temperatura è una grandezza che influenza i polimeri e si esplica in modo differenziato: nei polimeri cristallini, aumentando la T si arriva ad un punto in cui avviene la fusione, mentre in quelli amorfi si ha una transizione vetrosa ad una temperatura indicata come T_g . La transizione vetrosa non è una transizione termodinamica bensì cinetica, alla quale non corrisponde nessun cambiamento della posizione degli atomi o delle molecole nello spazio, ma il polimero conserva il disordine strutturale caratteristico dello stato amorfo. Al di sotto della T_g il polimero è caratterizzato da una mobilità molecolare limitata e si presenta rigido ma fragile, dunque è vetroso; al di sopra della T_g si mostra flessibile, duttile, malleabile o viscoelastico, pertanto è gommoso. Questa proprietà viene definita come viscoelasticità, spiegabile considerando la mobilità che la catena polimerica acquisisce a diverse temperature. Il peso molecolare influenza considerevolmente le proprietà meccaniche: maggiore sarà la massa molecolare media più il polimero apparirà rigido, di conseguenza si noterà un aumento della transizione vetrosa.

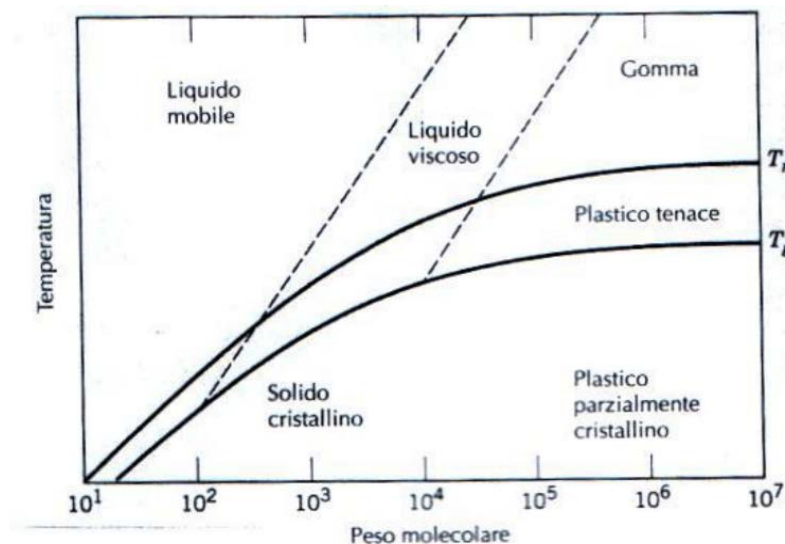


Figura 2: Diagramma Andamento della temperatura di fusione e transizione vetrosa al variare del peso molecolare nei polimeri.

Le prime scoperte inerenti alle materie plastiche risalgono agli inizi dell'XI secolo dove alcune tribù indigene dell'America del sud raccoglievano una resina bianca come il latte da un albero, l'Hevea Brasiliensis, (*caa-o-chu*: "albero che piange") per farne oggetti diversi di culto o di svago. Formalmente la sostanza polimerica scoperta viene considerata come il polimero di un diene, l'isoprene o 2-metil-butadiene.

Nel 1839 Charles Goodyear scoprì la vulcanizzazione [5-8], ovvero la capacità del lattice di gomma di unirsi allo zolfo ad alta temperatura e di trasformarsi in un prodotto dotato di proprietà meccaniche e fisiche le quali l'aumento di elasticità e resistenza a trazione dovuto alla formazione di legami tioeterei R-S-R diffusi principalmente a livello intermolecolare e, secondariamente, a livello intramolecolare, a seguito di ripiegamenti delle catene.

Negli anni seguenti molti altri tentativi portarono alla sintesi di altrettanti nuovi polimeri che ebbero poi grande successo, dal punto di vista commerciale, a partire dai primi anni del XX secolo. I più importanti sono:

Polivinilcloruro (PVC): Sintetizzato in Russia nel 1912;

Polistirene (PS): Sintetizzato dalla Dow in Germania nel 1930;

Polietilene (PE): Sintetizzato dalla ICI in Inghilterra nel 1935;

Poliammide (PA): Sintetizzato dalla Du Pont da Carothers nel 1941;

Politetrafluoroetilene(PTFE): Sintetizzato dalla Du Pont da Plunkett e commercializzato sotto il nome di teflon nel 1941;

Polipropilene (PP): Sintetizzato da Giulio Natta in Italia nel 1954.

Oltre ai suddetti materiali polimerici di origine sintetica c'è anche il Policarbonato (PC) che grazie alle sue numerose e rilevanti proprietà meccaniche (come l'elevata resistenza, la duttilità) e termiche (come l'alta temperatura di transizione vetrosa) nonché ottiche (come la trasparenza), trovava impiego in numerosi settori come in apparecchi elettronici, automotive, aerospazio e arredamento.

In definitiva, tutti questi materiali polimerici rispondevano a tutti i requisiti richiesti per un materiale, presentando caratteristiche vantaggiose rispetto ai materiali metallici e non metallici: l'elevata leggerezza, l'economicità, la facilità di lavorazione, l'isolamento acustico, termico, elettrico e meccanico. Queste caratteristiche fanno sì che i polimeri [7-15] siano i prodotti più utilizzati, infatti

il volume di materiali polimerici prodotti ha superato, o sta per superare, quelli di quasi tutti i materiali utilizzati dall'uomo. Gli ultimi dati del comparto nell'edizione 2019 di "Plastics the facts [7]" mostrano che: la produzione di plastica nel mondo e in Europa ha raggiunto i 360 milioni di tonnellate. In Europa, la produzione di materie plastiche ha quasi raggiunto i 62 milioni di tonnellate [7-8] come mostrato in Figura 3.

La distribuzione globale di plastica in Cina ha raggiunto il 30% della plastica mondiale prodotta [8] come mostrato in Figura 4;

Nel 2018, le industrie europee hanno raggiunto un valore positivo di commercio di oltre 15 miliardi di euro [8].

Nel 2018, c'è stato il primo scambio partner tra gli Stati Uniti e i paesi Europei [8]. I polimeri leader, richiesti nel 2018, sono le poliolefine (PE e PP) [8-13] come mostrato in Figura 5. Nel 2018, il quantitativo di plastica post-consumo riciclata ha raggiunto valori di 17,8 milioni di tonnellate [7-8].

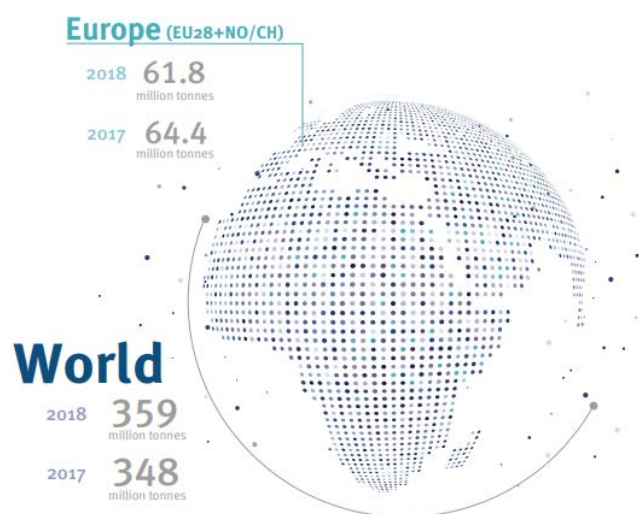


Figura 3: Trend mondiale ed Europeo per la produzione di plastica.

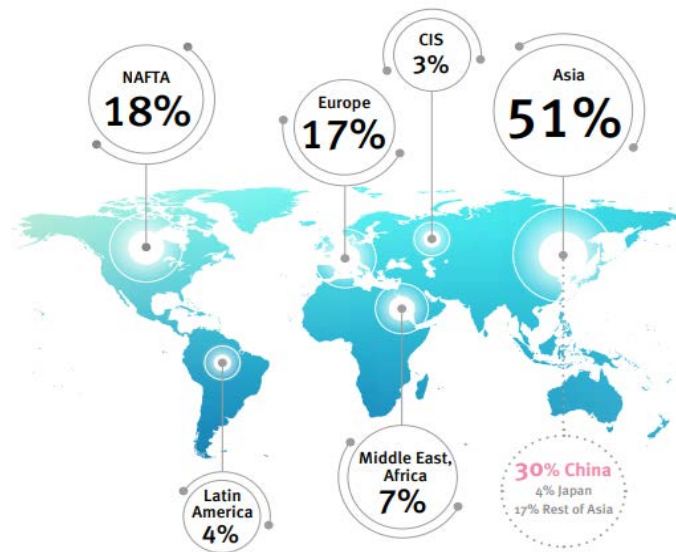


Figura 4: Trend della distribuzione mondiale di Plastica nel mondo.

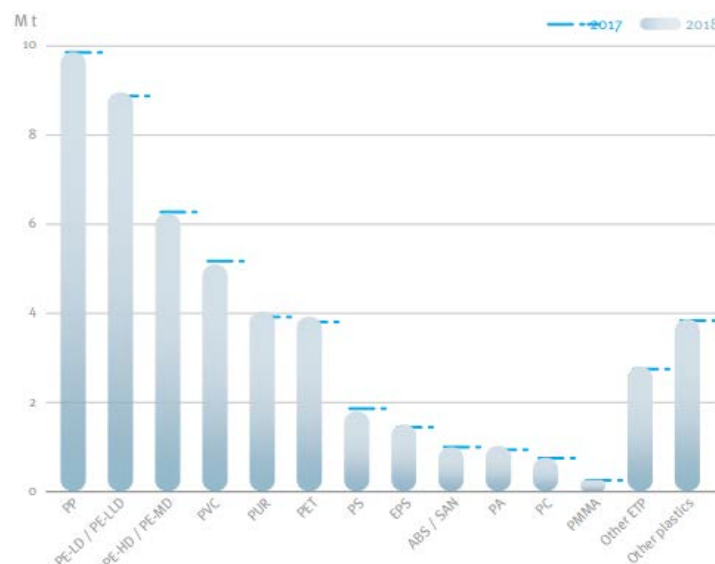


Figura 5: Principali plastiche richieste e prodotte nel mondo.

Per i motivi sopra esposti la ricerca oggi si sta orientando verso quelli che vengono chiamati biopolimeri. Per biopolimero si intende un polimero prodotto da organismi viventi, interamente *bio-based*, derivato da biomassa (piante) e biodegradabile; da non confondersi con la bioplastica, che, secondo la *European Bioplastics* [9], si riferisce ad un materiale che deriva, anche parzialmente, da risorse rinnovabili, o è biodegradabile, in Figura 6 sono riassunti alcuni dei biopolimeri più conosciuti.

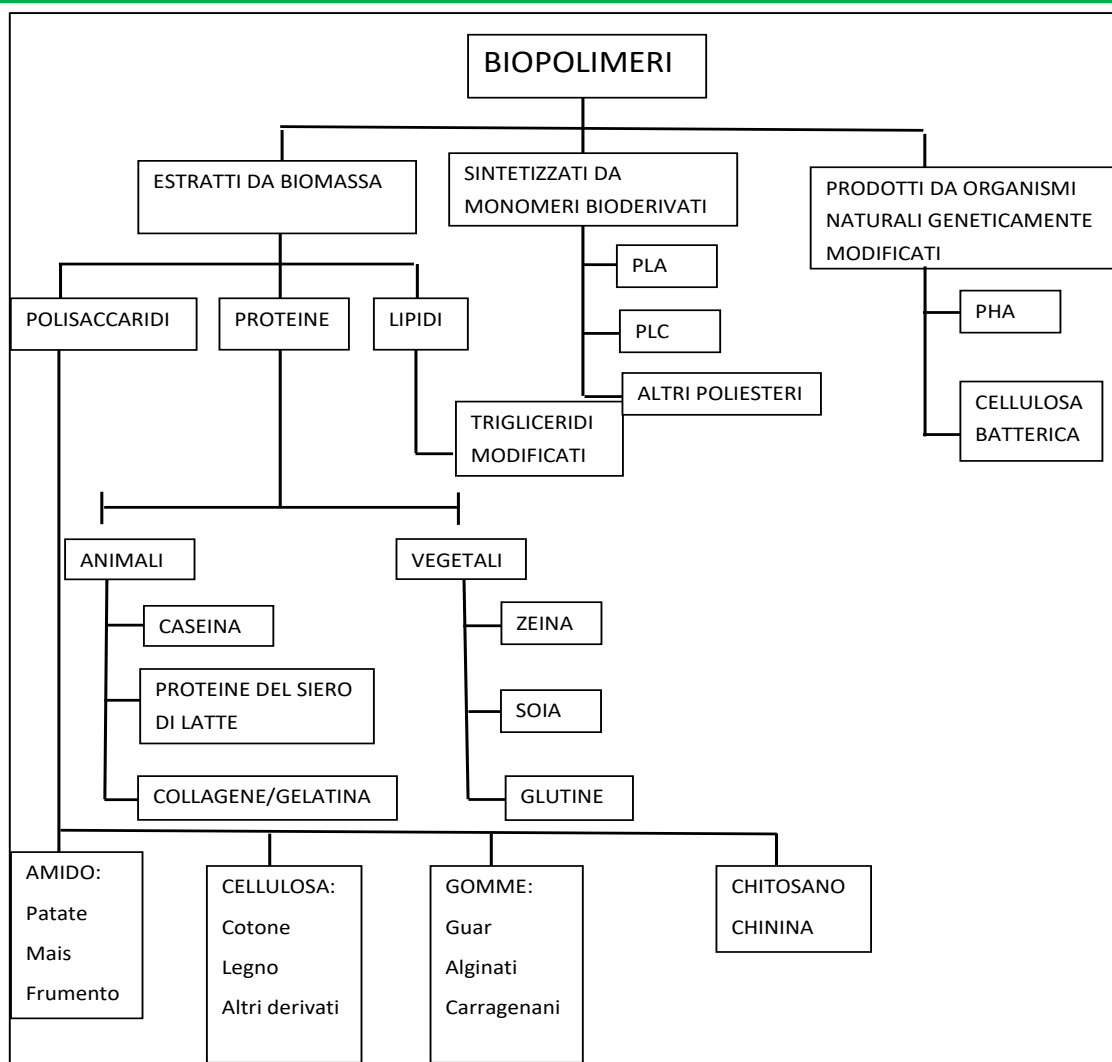


Figura 6: Schema dei principali polimeri bio-based sulla base delle fonti da cui provengono [16-17].

Ad oggi non esiste un prodotto di illuminazione interamente biodegradabile, ma diverse sono le tipologie di materiali bio-based (tra cui il PLA, la cellulosa, PP bio-based etc) che possono, opportunamente modificate, essere utilizzate per la realizzazione di prodotti di illuminazioni. [16-17].

Per individuare il materiale bio-based più opportuno è stato effettuato uno studio dei materiali attualmente utilizzati dall'azienda del settore. In particolare l'azienda ha fornito due tipologie di materiali polimerici pulverulenti (Code R215 e R266) ed uno a scaglie (Code granuli). Questi materiali sono stati sottoposti a caratterizzazione chimico-fisica, termodegradativa e reologica con il fine di avere le proprietà base dei materiali convenzionali.

Parte sperimentale

Nella seguente parte sperimentale si riportano i risultati relativi alla caratterizzazione dei materiali base forniti dall'azienda, in particolare i materiali catalogati come: Code R266, Code R215 e Code granuli.

Taluni materiali sono stati sottoposti alle seguenti caratterizzazioni:

1. Analisi chimica: spettroscopia FTIR
2. Analisi termodegradativa: TGA
3. Analisi Termica: calorimetria a scansione differenziale (DSC)
4. Analisi reologica

Di seguito si riportano i dettagli dell'attività sperimentale:

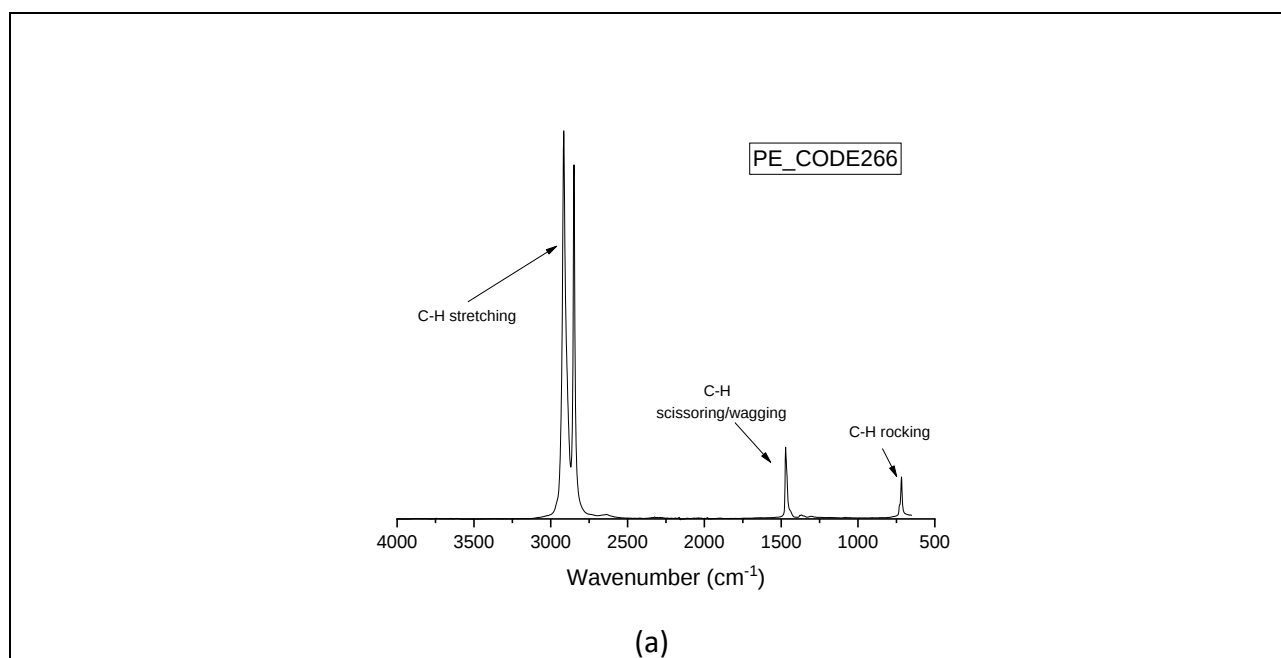
1. Analisi chimica: spettroscopia FTIR

Di seguito si riportano le analisi FTIR dei campioni codificati come: Code R266 (a), Code R215 (b) e Code granuli (c) eseguite a temperatura ambiente utilizzando uno spettrometro FT-IR (Frontier Dual Ranger, Perkin Elmer, USA) in modalità ATR nel range $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, con una risoluzione di 4 cm^{-1} e un numero di scansioni pari a 64.

In Figura 7 si riportano gli spettri FTIR dei campioni sopra menzionati, in particolare in Figura 7a) e 7 b) i picchi di assorbimento sono identici ed associati alla struttura chimica del polietilene. In linea generale, si distinguono i due picchi caratteristici relativi allo stretching C-H del polietilene [18-19], nel range $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, e due picchi netti intorno a 1470 cm^{-1} e $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$. In particolare Krimm e Liang [18] hanno dimostrato che le due bande di stretching, a 2921 e 2852 cm^{-1} , sono da imputare in parte allo scissoring dei gruppi terminali CH_3 , ed in parte ai modi di *wagging* dei gruppi CH_2 delle catene della parte amorfa, anche la presenza dei picchi a 1470 e 700 cm^{-1} sono da imputare ai gruppi CH_2 della zona amorfa del polietilene. Infatti gran parte degli studi sul polietilene [18, 20-23], confermano l'assenza di bande nella regione tra 1480 e 1350 cm^{-1} per lo spettro di un polietilene 100% cristallino. Il pattern che appare nello spettro tra i 1400 e 1350 cm^{-1} , attribuito agli

scissoring dei CH₃ e dei modi di *wagging* dei gruppi CH₂, è quindi totalmente da attribuire alla componente amorfa del campione, cioè alle molecole di polietilene in conformazione “*distorta*” nel quale sono presenti difetti associati alla presenza di angoli torsionali gauche. Infine, nella regione dello spettro al di sotto dei 1400 cm⁻¹, (a~720 cm⁻¹), si registra il picco di assorbimento caratteristico dei movimenti di “*rocking*” dei gruppi etilenici CH₂. Da tali risultati si può dedurre che entrambi i campioni possono essere assimilati a composti di polietilene a media densità, MDPE.

Nella Figura 7c) il campione in granuli risulta presentare un “fingerprint” correlabile al polycarbonato. In particolare, si individuano i seguenti segnali tipici del polimero polycarbonato: stretching del legame C-O (nel range di lunghezza d’onda 1165-1228 cm⁻¹); stretching di assorbimento relativo all'anello aromatico a 1506 cm⁻¹, del legame carbonilico C=O a 1774 cm⁻¹ ed i picchi di stretching C-H intorno ai 2900 cm⁻¹ [24].



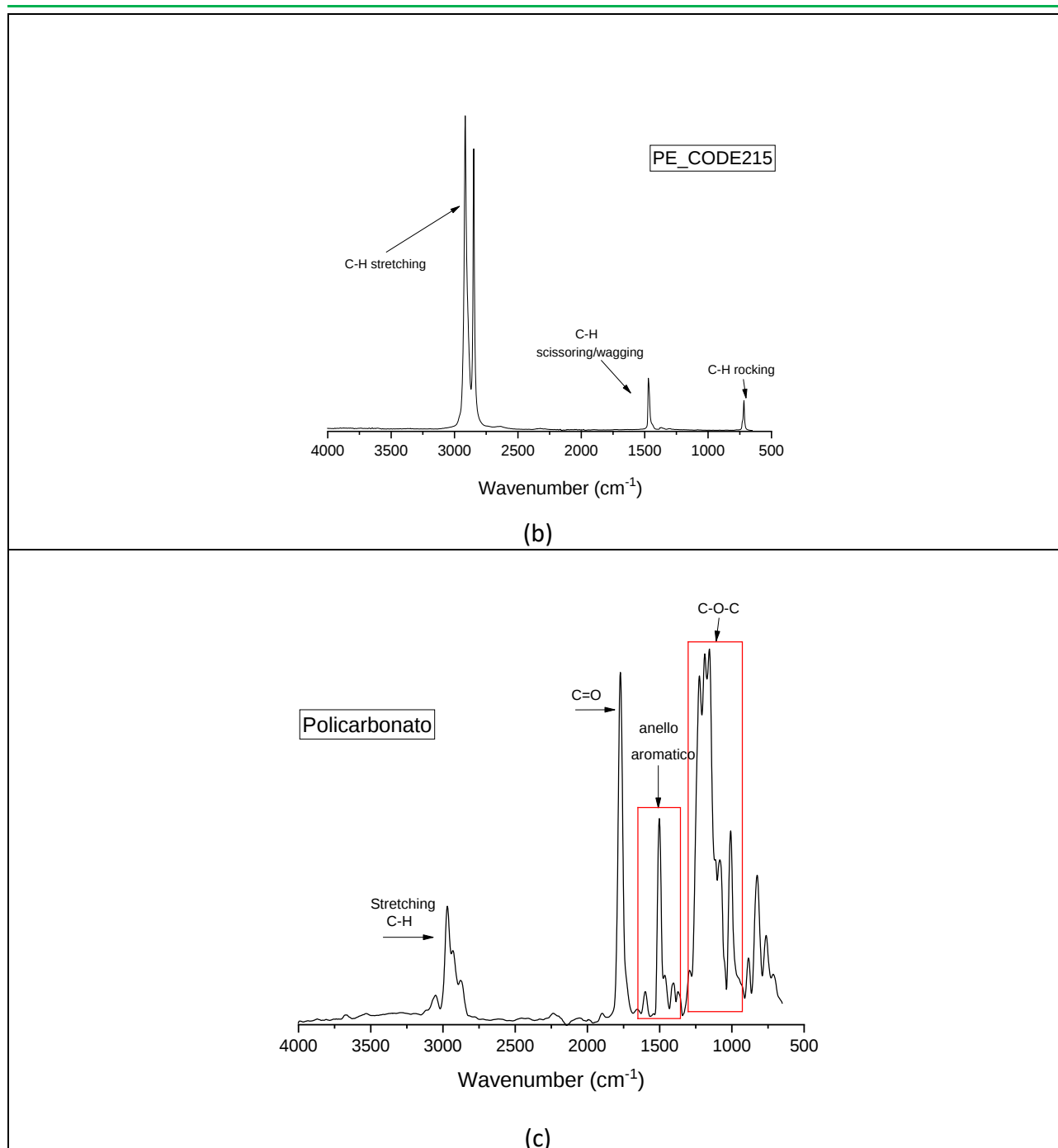


Figura 7: Spettri FTIR dei campioni: (a) Code R266, (b) Code R215 e (c) Code granuli.

2. Analisi termodegradativa: TGA

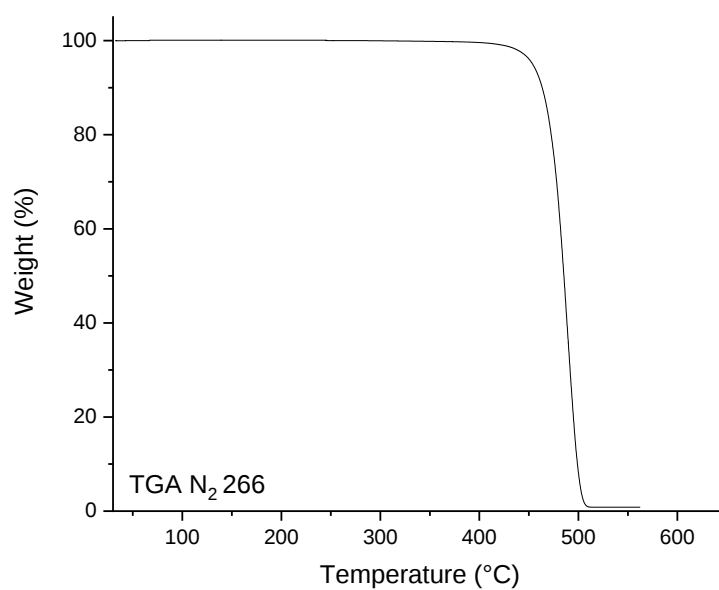
Di seguito si riportano le analisi TGA effettuate con un apparato TGA Q 500 (T.A. Instruments, USA) sia in atmosfera inerte che in aria in un range di temperatura che va da 20°C a 700°C con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min.

Le curve termogravimetriche in atmosfera inerte (N₂) dei campioni codificati come: Code R266 (a), Code R215(b) e Code granuli (c), sono riportate nelle Figure 8 a), b) e c). Dall'analisi TGA, ossia dall'andamento del peso residuo del campione sottoposto a riscaldamento, si possono ricavare numerose informazioni sul materiale in esame, quali: il contenuto delle sostanze costituenti e la loro temperatura di decomposizione (T di onset). Inoltre per ogni curva TGA si riporta anche la derivata prima che consente di individuare la temperatura massima di degradazione.

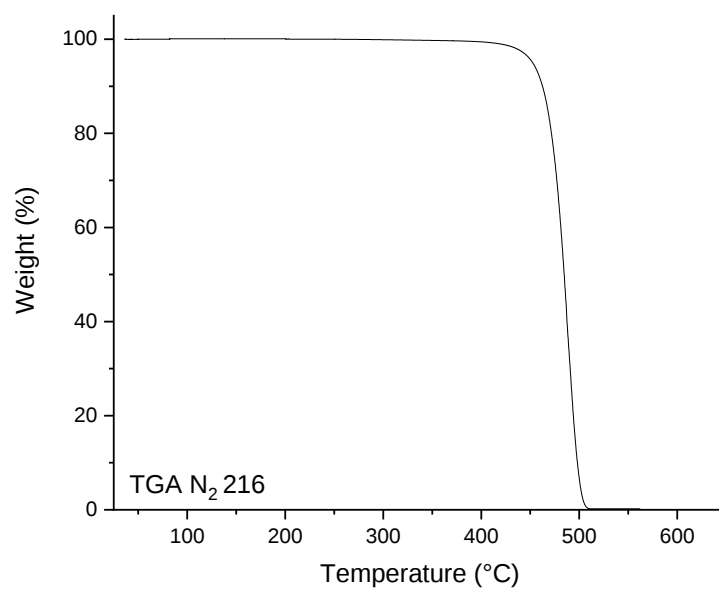
La Figure riportate di seguito sono relative ai termogrammi di tutti e 3 campioni.

Campioni Code R266 e Code R215 (N₂): i campioni analizzati presentano lo stesso comportamento termodegradativo, in particolare per entrambi i campioni l'intervallo di temperatura del processo di decomposizione in azoto è 400-500°C (Figura 8a) e 8b)) con un massimo di degradazione registrato a 449 °C circa. A fine processo degradativo non è presente residuo carbonioso. L'analisi TGA conferma che entrambi i campioni in esame sono polietilene a media densità [25].

Campione Code granuli (N₂): il campione analizzato presenta un solo step termodegradativo nel range del 460-580°C (Figura 8c)) con un massimo di degradazione registrato a 489 °C circa. La degradazione termica del campione avviene attraverso diverse vie di reazione. Nella fase iniziale della pirolisi, intorno ai 450°C, prendono il via le reazioni di scambio intramolecolare, che danno origine a reazioni cicliche e di idrolisi, che generano gruppi terminali fenolici e CO₂, e la decarbossilazione dei gruppi carbonati, che producono ponti eterei. A fine processo degradativo è presente residuo carbonioso del 21wt%. Tale processo degradativo è ascrivibile ad un campione di policarbonato [26-27].



(a)



(b)

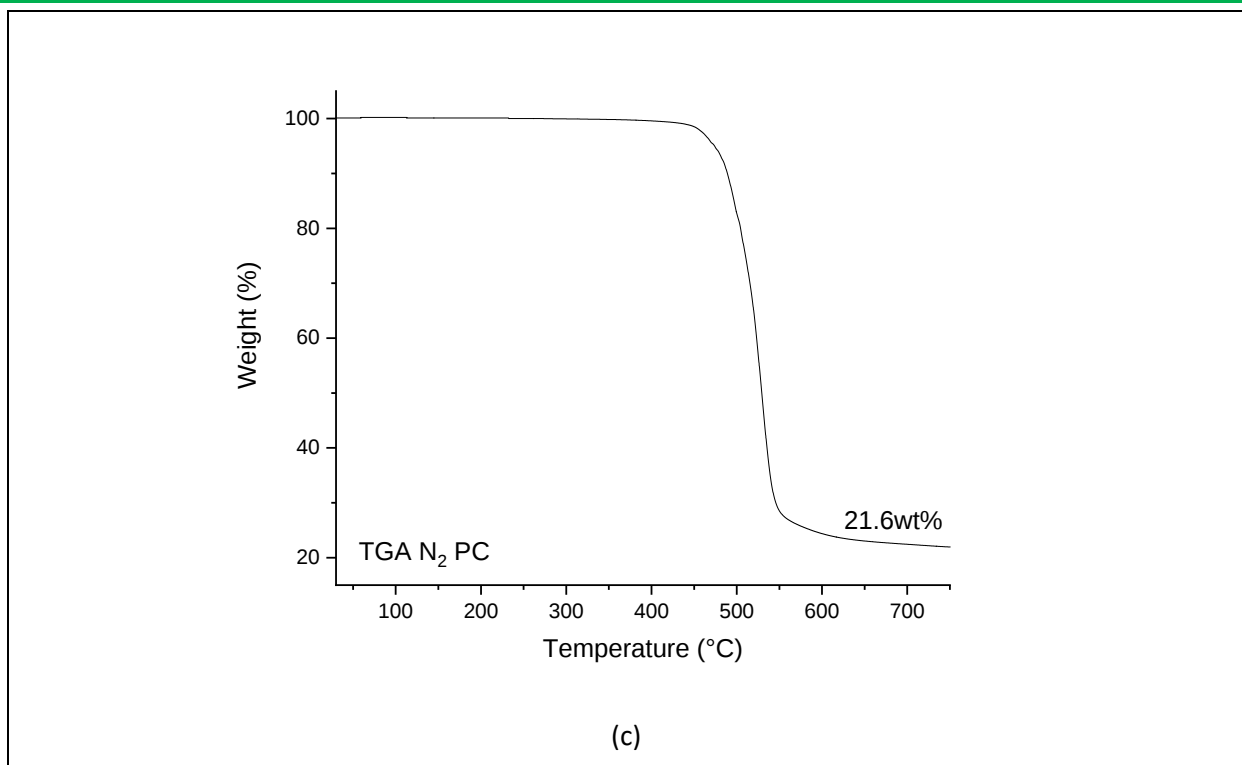


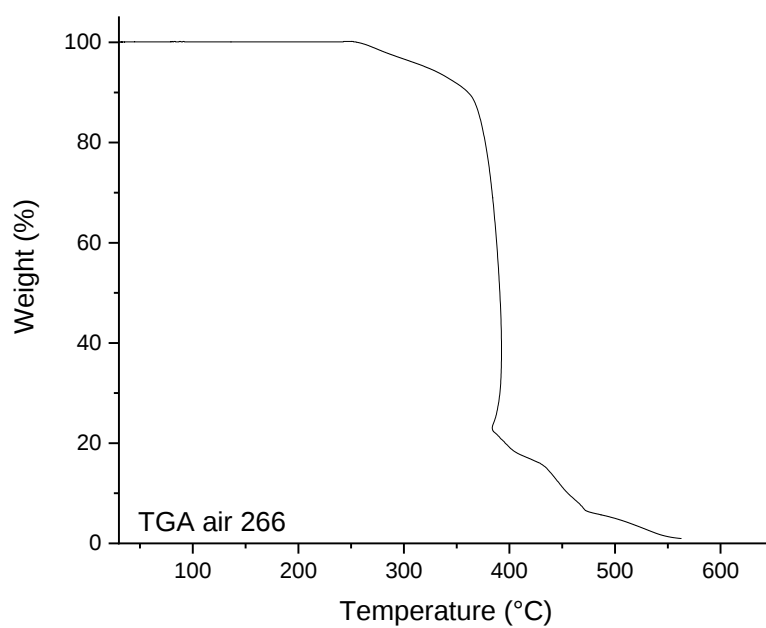
Figura 8: Termogrammi dei campioni: (a) Code R266, (b) Code R215 e (c) Code granuli.

Nelle Figure 9 a), b) e c), si riportano i termogrammi degli stessi campioni sottoposti a TGA in aria.

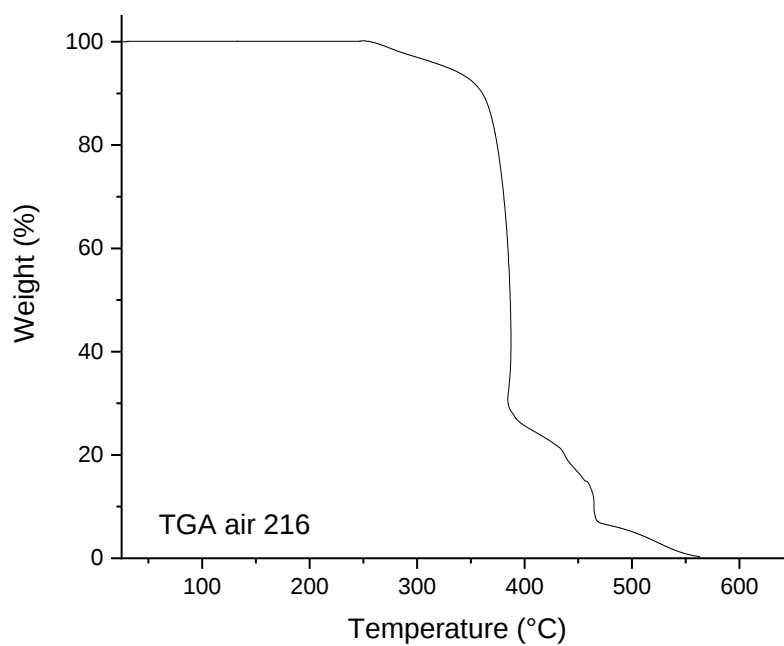
Campioni Code R266 e Code R215 (air): come già osservato per le analisi TGA in azoto anche in aria mediamente i due campioni analizzati presentano lo stesso comportamento termodegradativo.

In particolare per entrambi i campioni si osservano due step degradativi principali, il primo nel range 300-400°C (Figura 9a) e 9b)) legato alla degradazione della macromolecola di polietilene, il secondo step alla ossidazione dei componenti prodotti nella prima fase di decomposizione. [25].

Campione Code granuli (air): il campione analizzato presenta due step termodegradativi, il primo nel range del 480-550°C (Figura 9c)) associato alla degradazione ossidativa del campione, il secondo step legato alla totale ossidazione dei composti carboniosi provenienti dal primo stage degradativo [26-27].



(a)



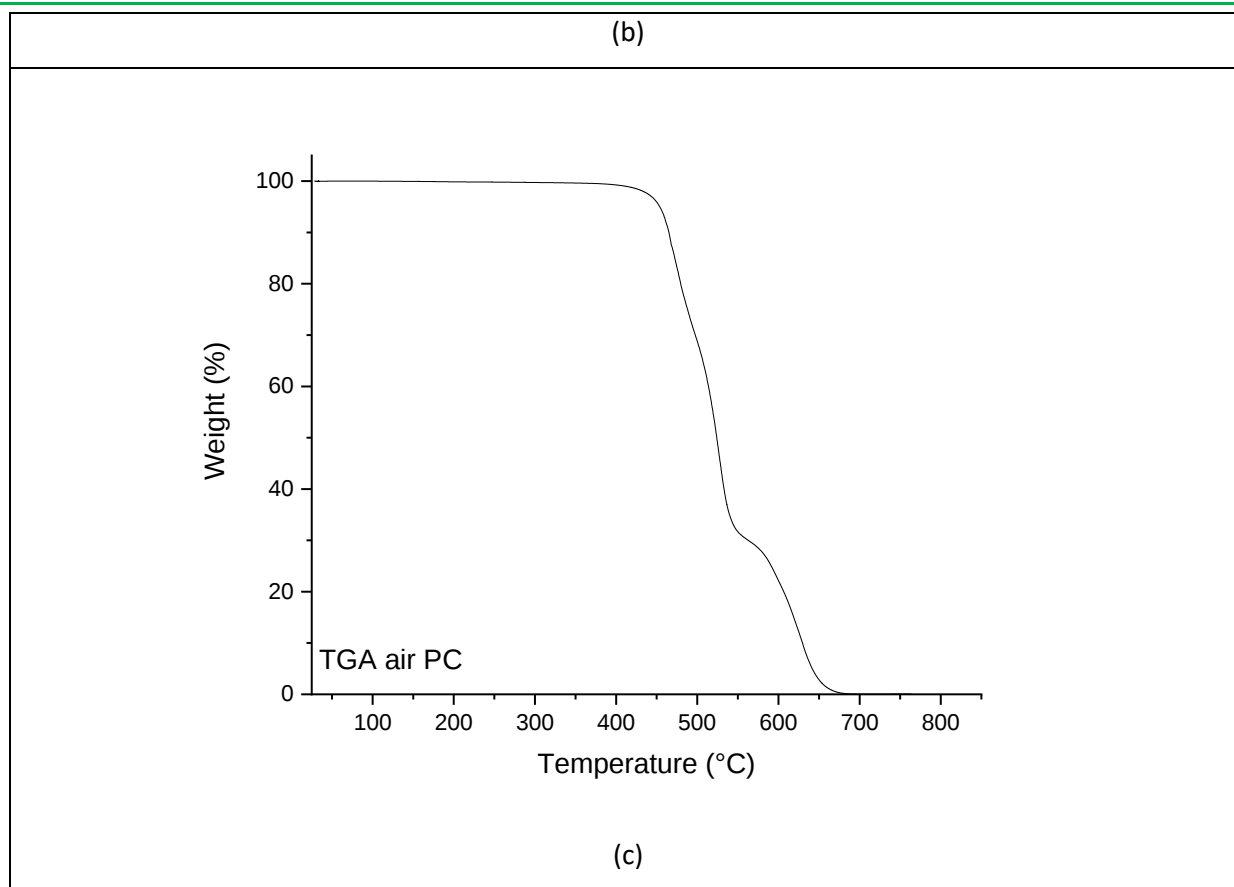


Figura 9: Termogrammi in aria dei campioni: (a) Code R266, (b) Code R216 e (c) Code granuli.

3. Analisi calorimetrica: DSC

Le proprietà termiche dei materiali base forniti dall'azienda, come la temperatura di transizione vetrosa T_g , la temperatura di cristallizzazione T_c , la temperatura di fusione T_f , l'entalpia di fusione ΔH_f e il grado di cristallinità X_c sono state analizzate mediante l'utilizzo di un calorimetro a scansione differenziale (DSC). In particolare, le misure sono state condotte utilizzando il DSC Q 1000 della TA Instruments, USA. Ciascun campione è stato sottoposto a due scansioni consecutive da -50°C a 250°C alla velocità di $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La prima scansione in riscaldamento serve ad eliminare la storia termica del campione in esame. Le curve DSC di cristallizzazione e di fusione per i materiali campioni codificati come: Code R266, Code R215 e Code granuli sono riportate nelle Figure 10 a) e b), 11 a) e b) e 12 a) e b), rispettivamente. Mentre i campioni Code R266 e Code R215 presentano un picco di cristallizzazione e uno di fusione e quindi sono polimeri cristallini/semicristallini, il campione Code granuli presenta solo uno scalino nella curva DSC sia di raffreddamento che di riscaldamento che corrisponde ad una transizione chiamata transizione vetrosa e quindi è un polimero amorfo.

I campioni Code R266 e Code R215 presentano, in particolare, una T_c di 114°C e 111°C rispettivamente e una T_f di 124°C per entrambi i campioni, temperature caratteristiche del polietilene. Quindi anche dall'analisi termica al DSC, come dall'analisi TGA e FTIR si evince che i campioni codificati come code R266 e R215 sono due polietileni.

I dati DSC sono riassunti in Tabella 1. Il valore di T_c è stato calcolato dallo scan di cristallizzazione (scan di raffreddamento), i valori di T_f e ΔH_f dallo scan di fusione (secondo scan di riscaldamento). Il grado di cristallinità, X_c , è stato calcolato utilizzando la seguente equazione:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0}$$

dove ΔH_f è l'entalpia di fusione del polimero misurata, ΔH_0 è l'entalpia di fusione del polimero 100% cristallino (che per il polietilene è pari a 293J/g [28]).

Tabella 1: Dati DSC dei materiali base forniti dall'azienda. *ND=non detected.

Campione	T _c °C	T _g °C	T _f °C	ΔH _f J/g	X _c %
R266	114	ND*	124	131.8	45
R215	111	ND*	124	99.12	34
Granuli	-	143	-	-	-

Il campione Code R266 presenta una cristallinità maggiore del campione Code R215. Li et al. [29] riporta che la T_c e la T_f del polietilene aumenta all'aumentare del suo peso molecolare e che per il polietilene a medio e alto peso molecolare le temperature sono molto simili, ciò che cambia è X_c che risulta essere più alto per quello ad alto peso molecolare. Da un confronto dei valori riportati da Li et al. [29] e quelli misurati, è possibile concludere che i due campioni code R266 e code R215 sono polietileni semicristallini ad alta/media densità. La T_g dei due campioni non è stata identificata, perché come sappiamo la T_g del polietilene è intorno a -110°C, temperatura non ammissibile dallo strumento.

Il campione Code granuli invece presenta una T_g pari a 143°C, tipica del policarbonato. Anche in questo caso, l'analisi DSC porta alle stesse conclusioni ottenute dall'analisi TGA e FTIR. Come sappiamo, la temperatura di transizione vetrosa è la temperatura alla quale un polimero amorfo passa da uno stato duro/vetroso a uno morbido/ruvido o viceversa. La transizione comporta una variazione del calore specifico e non avviene improvvisamente ma si verifica in un certo intervallo di temperatura. La T_g, come riportato in letteratura, è stata individuata come la temperatura del punto medio della tangente allo scalino. Solitamente, la T_g dei policarbonati aromatici-aromatici è più alta di quella dei policarbonati aromatici-alifatici [30]. La più alta T_g dei policarbonati aromatici-aromatici potrebbe essere dovuta all'effetto irrigidente dei gruppi aromatici che limita il movimento delle catene polimeriche con conseguente aumento della T_g. La presenza, invece, di segmenti alifatici nella catena polimerica impartisce flessibilità al movimento delle catene polimeriche sotto l'effetto della temperatura. Questa facilità di movimento si riflette in valori più bassi della T_g dei policarbonati aromatici—alifatici [30]. Il valore alto di T_g del campione Code granuli corrisponde ad un policarbonato aromatico-aromatico.

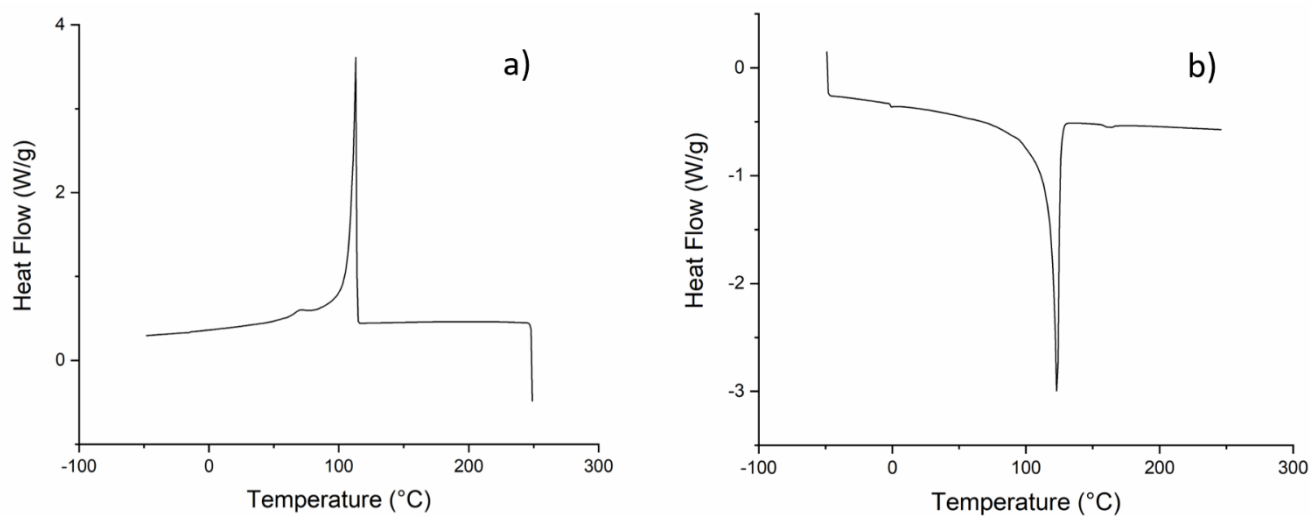
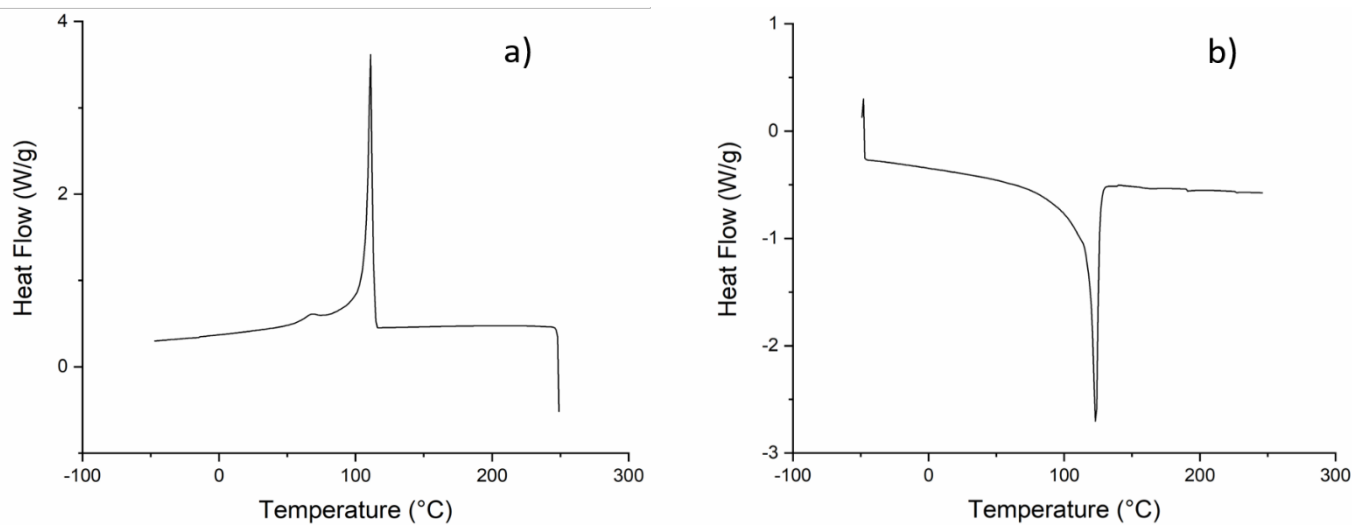


Figura 10: Curve DSC per il campione Code R266: a) curva di cristallizzazione, b) curva di fusione.

Figura 11: Curve DSC per il campione Code R215: a) curva di cristallizzazione, b) curva di fusione.



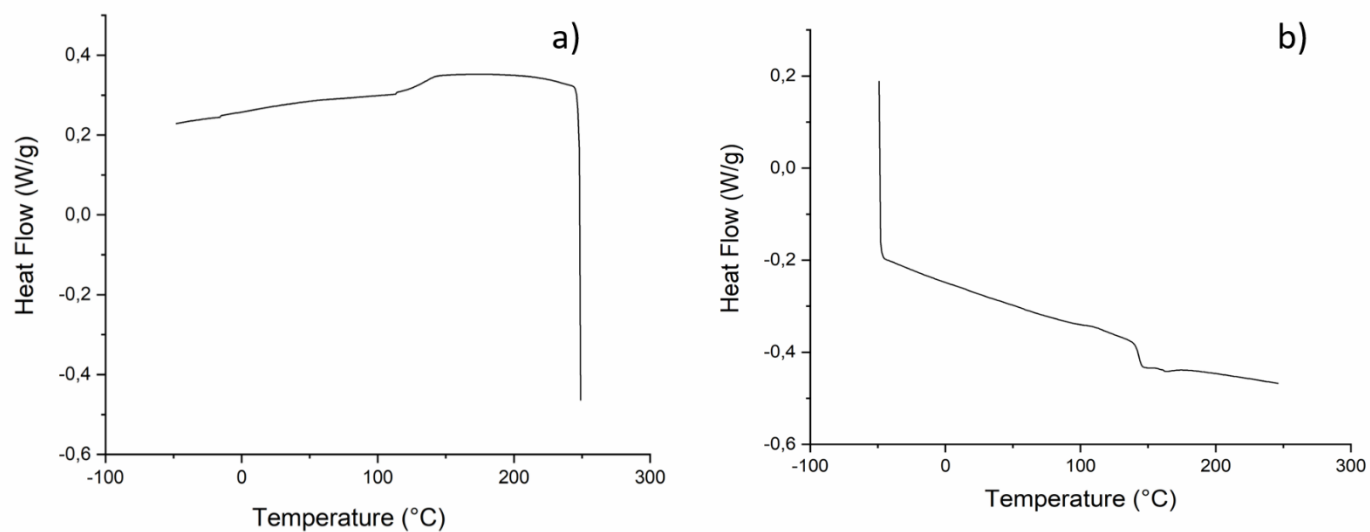


Figura 12: Curve DSC per il campione Code granuli: a) curva di cristallizzazione, b) curva di fusione.

4. Caratterizzazione reologica

Grazie a misure di reologia si possono collegare le proprietà fisiche di un materiale o di una formulazione durante le varie tappe del processo alle proprietà d'uso del prodotto e alle sue prestazioni per l'utilizzatore finale. La misura delle proprietà viscoelastiche dei polimeri è generalmente effettuata su soluzioni diluite o polimeri fusi, e sono critiche per la determinazione dell'architettura molecolare (peso molecolare, distribuzione, grado di branching), del comportamento durante il processo e delle performance del prodotto finale. La sola misura del melt-index, molto diffusa nell'industria dei polimeri, consiste nella determinazione di un singolo punto di viscosità, assolutamente inaccurato per caratterizzare materiali complessi come i polimeri che presentano dei comportamenti di tipo liquido o solido a seconda della temperatura, della forza o della deformazione applicata. In effetti la misura del melt-index non è sensibile, a differenza della misura reologica, alle differenze di architettura molecolare e non consente di simulare il comportamento di un polimero durante il processo.

In molti casi i materiali polimerici, una volta sintetizzati, devono essere fusi per poterli sottoporre a fasi di lavorazione specifiche a seconda del tipo di applicazione a cui sono destinati. Ogni processo di trasformazione è caratterizzato da un ben definito intervallo di velocità di deformazione come si può vedere dalla figura 13, dove si riporta la curva di viscosità al variare della velocità di deformazione per un polietilene commerciale [31]. Se si considera un processo come lo stampaggio rotazionale (rotomolding) in cui è coinvolta la deposizione lenta di polvere di polimero che deve, una volta raggiunto il punto di fusione, ricoprire la parte interna di uno stampo adatto alla preparazione di parti cave di grandi dimensioni, sarà necessario considerare valori di viscosità prossimi a quello di zero shear. Nella fattispecie si tratta di valori superiori a 10 kPa·s. Nel caso invece in cui si consideri un processo di filatura (fiber spinning) la velocità di deformazione a cui sono sottoposti gli elementi di fluido quando fuoriescono dalla filiera è sensibilmente maggiore e questo comporta un valore di viscosità di due ordini di grandezza inferiore (circa 100 Pa·s).

È importante fare un'osservazione, la Figura 13 è relativa ad applicazioni in cui la deformazione del polimero fuso è realizzata in "condizioni di taglio" (shear). Per situazioni in cui il flusso coinvolge invece componenti elongazionali, come la filatura appena citata, ci si deve attrezzare per misurare anche la viscosità elongazionale [31].

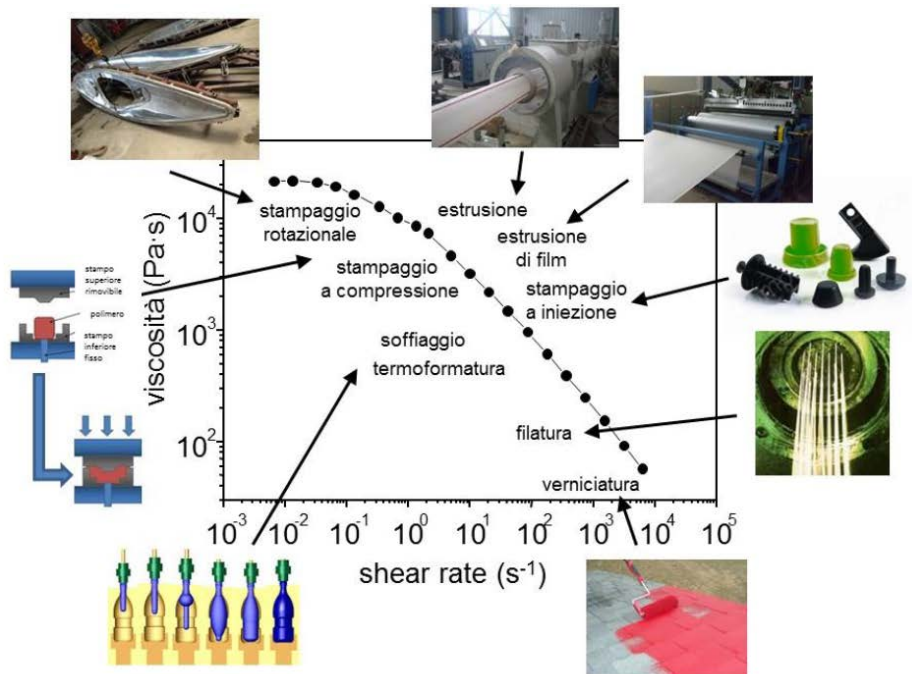


Figura 13: Curva di viscosità di un polietilene lineare commerciale e intervalli indicativi tipici di alcuni dei più diffusi processi di trasformazione.

Sulla base di queste considerazioni, si è deciso dunque di effettuare una caratterizzazione reologica dei campioni codificati Code R266, Code R215 e Code granuli mediante l'utilizzo di un reometro rotazionale. In particolare, gli esperimenti reologici sono stati effettuati tramite l'HAAKE MARS III, prodotto dalla Thermo Scientific.

Si è adottata la seguente procedura:

- Sono stati prodotti dei film a partire dai campioni codificati come Code R266, Code R215 e Code granuli mediante l'utilizzo di una pressa a caldo, da cui sono stati ricavati i dischetti per le prove reologiche.
- attraverso il controllo manuale si è impostata la temperatura in corrispondenza della quale si vuole effettuare l'esperimento reologico. Una temperatura di 200°C è stata fissata per i campioni Code R266 e Code R215, mentre una temperatura di 25°C è stata impostata per il campione Code granuli.

- una volta che lo strumento ha raggiunto la temperatura settata, si può attivare l'opzione "automatic zero", che permette di raggiungere lo zero automaticamente;
- è così stato calibrato lo strumento per la prova, a questo punto si carica il dischetto di polimero sul piatto inferiore e si raggiunge il gap desiderato.

- Si stabilisce che tipo di prova si vuole effettuare impostando i parametri richiesti dal tipo di test. Nel nostro caso specifico abbiamo effettuato una prova di sweep in frequenza da 0.01 a 100 Hz alla temperatura scelta con una deformazione applicata dell'1%.

In figura 14 a) e b), 15 a) e b) e 16 a) e 16 b) sono riportate gli andamenti del modulo elastico G' , del modulo viscoso G'' e della viscosità in funzione della frequenza per i campioni Code R266, Code R215 e Code granuli, rispettivamente. In figura 17 è riportato invece un confronto delle curve di viscosità al variare della frequenza per i due polietileni Code R266 e Code R215.

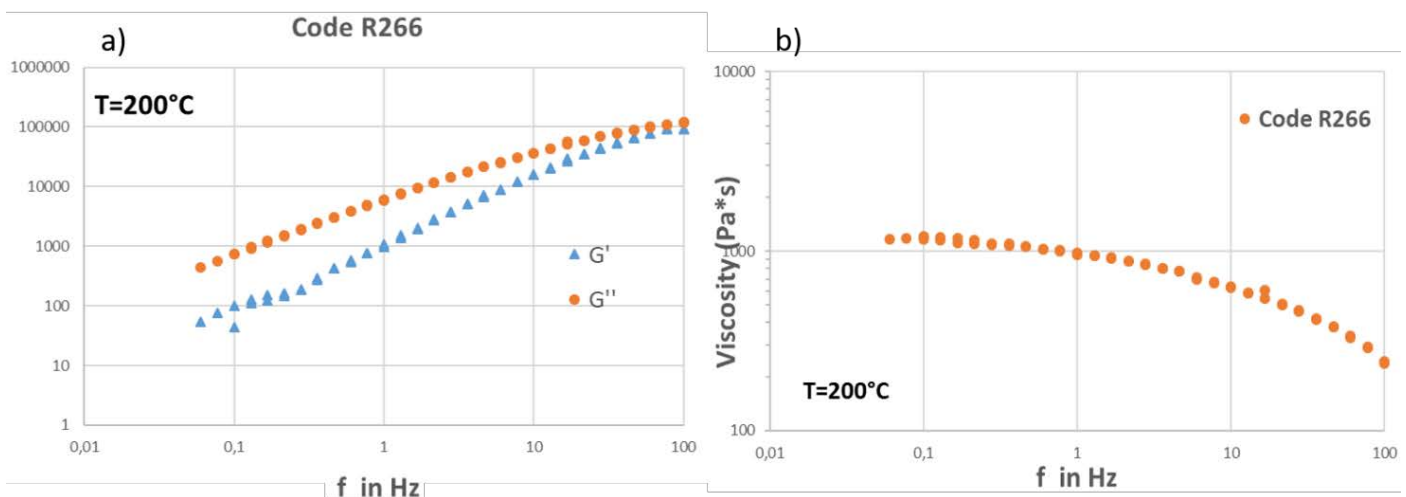


Figura 14: Curve reologiche per il campione Code R266: a) G' e G'' , b) viscosità.

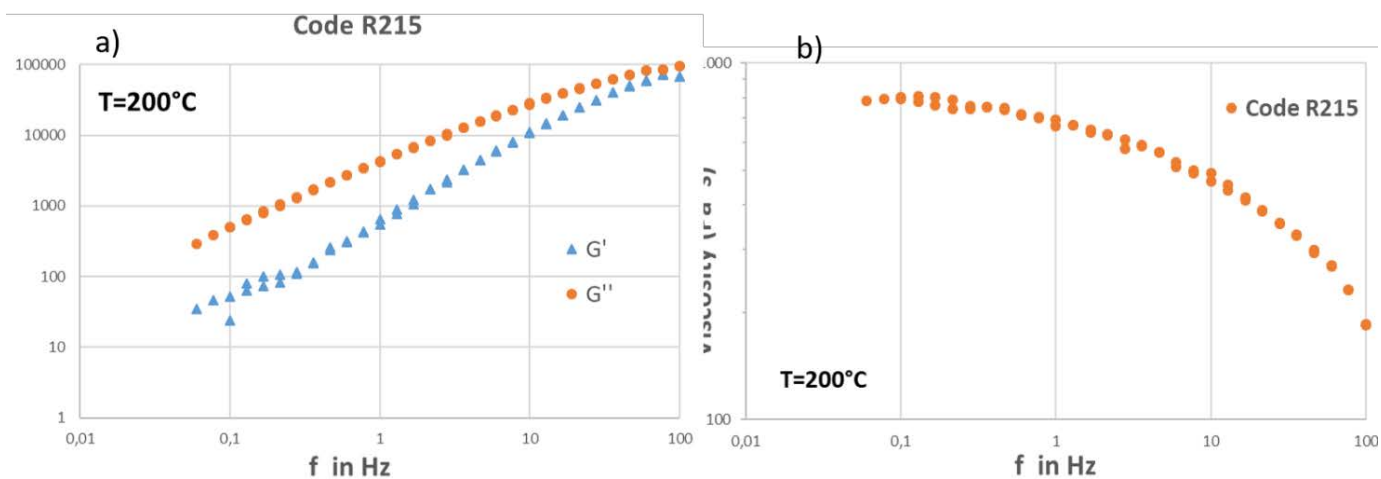


Figura 15: Curve reologiche per il campione Code R215: a) G' e G'' , b) viscosità.

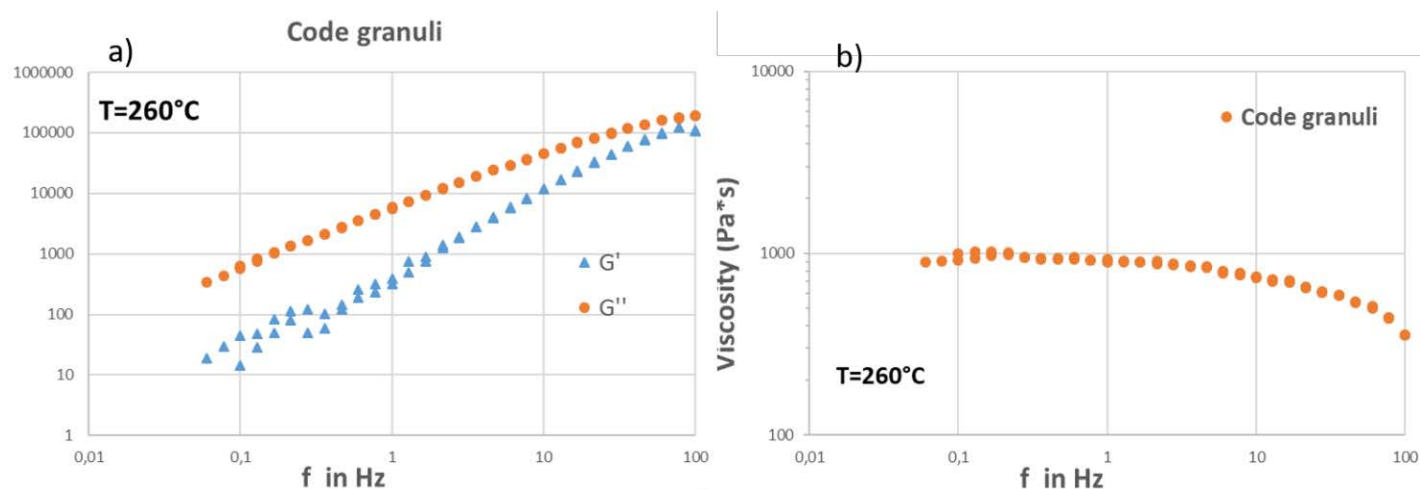


Figura 16: Curve reologiche per il campione Code granuli: a) G' e G'' , b) viscosità.

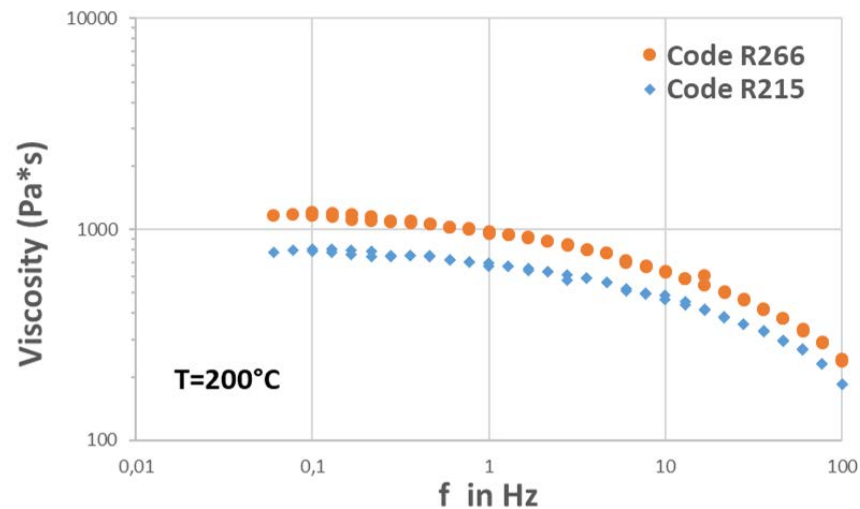


Figura 17: Viscosità in funzione della frequenza: effetto del tipo di polietilene.

Tutti e tre i campioni mostrano un comportamento viscoso ($G'' > G'$) e mostrano un plateau newtoniano a bassi valori di frequenza e un effetto di diminuzione di viscosità con l'aumentare della frequenza noto come fenomeno di shear thinning. I valori di viscosità sono comunque quelli necessari per l'applicazione prevista. Dal confronto dei due polietilene Code R266 e Code R215, notiamo che la curva di viscosità del campione Code R266 è più alta di quella del campione Code R215 in tutto il range di frequenze analizzato. Questo significa che il campione R266 è un polietilene a più alto PM o un polietilene più ramificato del campione R215.

APPENDICE TECNICHE STRUMENTALI UTILIZZATE

1. Spettroscopia nell'infrarosso a trasformata di Fourier (FT-IR)

La spettroscopia a trasformata di Fourier è un metodo di analisi non distruttiva utilizzata per l'identificazione dei materiali tramite l'analisi delle vibrazioni dei legami chimici. Si basa sull'assorbimento da parte dei materiali della radiazione infrarossa.

La radiazione infrarossa si riferisce, in generale, a quella parte dello spettro elettromagnetico che si trova tra le regioni del visibile e delle microonde.

In particolare dividiamo questa zona in:

- IR vicino (*IR*): $13.000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$
- IR medio (*MIR*): $4.000 - 200 \text{ cm}^{-1}$
- IR lontano (*FIR*): $200 - 10 \text{ cm}^{-1}$

La zona d'indagine che comunque interessa maggiormente è quella compresa fra 4.000 e 400 cm^{-1} . Considerando quanto detto, più precisamente questa è una spettroscopia di vibrazione, infatti quando una molecola organica viene investita da una radiazione infrarossa la cui frequenza (espressa in termini di numeri d'onda) sia compresa fra 10.000 e 100 cm^{-1} , l'energia ceduta dalla radiazione stessa viene convertita in energia vibrazionale, e ci sono due modi in cui la molecola può vibrare:

- Vibrazione di *stretching* (stiramento): dovuto a stiramento ritmico lungo l'asse di legame quindi legato alla variazione della lunghezza di legame;
- Vibrazione di *Bending* (piegamento): dovuto a variazioni dell'angolo di legame;

Una vibrazione di stretching, quindi, è un movimento ritmico lungo l'asse di legame con conseguente aumento e diminuzione della distanza interatomica.

Una vibrazione di bending invece può essere dovuta ad una variazione dell'angolo nei legami con un atomo in comune, oppure ad un movimento di un gruppo di atomi rispetto al resto della molecola senza che si muovano gli atomi nel gruppo, uno rispetto all'altro.

Lo spettro che viene fuori da un'analisi FTIR sarà rappresentato da un grafico assorbanza vs lunghezza d'onda oppure trasmittanza vs numero d'onda. I parametri che caratterizzano una banda di assorbimento IR sono:

- **POSIZIONE:** la posizione di una banda viene indicata con la sua $\lambda_{\max}$ (in micrometri) o più spesso in numero d'onda ν (cm^{-1}). La $\nu_{\max}$ (e quindi la $\lambda_{\max}$) dipende dalla costante di forza di legame interessato ovvero più rigido è il legame, quanto maggiore è l'energia necessaria per amplificare le vibrazioni.
- **INTENSITA':** l'intensità di una banda (cioè l'altezza del picco) esprime la probabilità che avvenga la transizione energetica dallo stato fondamentale a quello eccitato (da parte del gruppo funzionale) che provoca l'assorbimento. Tale parametro dipende strettamente dalla variazione del momento dipolare. È dunque possibile classifica e le bande in:
 - forti (*strong*): *s*;
 - medie (*medium*): *m*;
 - deboli (*weak*): *w*;
- **FORMA:** La forma delle bande IR possono essere di due tipi:
 - Stretta (*sharp*)
 - Larga (*broad*)

Lo spettrofotometro FT-IR focalizza la radiazione infrarossa sul campione per misurare le lunghezze d'onda assorbite dal materiale e l'intensità dell'assorbimento, cioè la concentrazione del gruppo chimico responsabile dell'assorbimento. Ciò viene realizzato sfruttando l'interferometro, la radiazione IR policromatica emessa dalla sorgente (istante per istante con la medesima intensità) in un interferogramma, dove l'assorbimento non è più funzione della frequenza, ma del tempo (cioè si passa da dominio delle frequenze a dominio dei tempi). A differenza degli spettrofotometri tradizionali, quindi, in questa apparecchiatura non si ha un monocromatore a dispersione, ma viene utilizzato l'interferometro di *Michelson*, il quale produce nel corso di una speciale scansione l'interferogramma della sostanza in esame dove quest'ultimo viene trasformato da un computer in un tradizionale spettro infrarosso mediante un'operazione matematica, la cosiddetta trasformata di Fourier.

Lo spettrofotometro si compone:

- Di una sorgente luminosa ad incandescenza che emette un raggio luminoso nel campo dell'IR mediante l'utilizzo di un filamento di *Nerst*;

- Uno specchio semiriflettente (*beamsplitter*, un cristallo di KBr rivestito di Geranio) che divide il raggio luminoso in due parti;
- Uno specchio mobile e uno specchio fisso a cui giunge il raggio luminoso suddiviso e direzionato dallo specchio semiriflettente: la prima torna sempre con la stessa lunghezza d'onda, mentre la seconda ritorna al punto di partenza implicando un'interferenza distruttiva o costruttiva. Il fine di questa divisione è che al materiale arrivi una singola frequenza.
- Una cella porta campione a cui arriva una singola radiazione infrarossa.
- Un rivelatore che registra eventuali interazioni tra la frequenza mandata ed il materiale;
- Un sistema di elaborazione segnale e presentazione dati;

Il risultato ottico dello spettrofotometro è un interferogramma in cui è riportata l'intensità luminosa in funzione del tempo e riferisce se la molecola ha reagito o meno. Il calcolatore, mediante la trasformata di *Fourier* si passa dall'interferogramma allo spettro in cui sarà riportata l'intensità luminosa in funzione del numero d'onda.

Per registrare uno spettro IR è necessario collocare il campione lungo il percorso del raggio di analisi, ma i dispositivi per fare ciò sono ovviamente diversi a seconda che i campioni siano solidi, liquidi o gassosi. Nel caso della preparazione di un campione solido, quest'ultimi non sono solubili nei comuni solventi usati per l'infrarosso, o comunque i solventi impiegati in genere causano interferenze con l'analisi. La sospensione in fase liquida può essere effettuata mediante l'utilizzo di circa 1 *mg* di olio di paraffina è macinato finemente in un mortaio di agata. La pasta che ne deriva viene inserita fra due lastre di NaCl in modo da ottenere un film uniforme. Oppure si può operare mediante l'utilizzo di pastiglie di KBr, dove il solido viene macinato e quindi aggiunto al KBr anidro, in un mortaio di agata ed infine compresso sottovuoto con una pressa idraulica fino ad ottenere una pastiglia omogenea. Si usa il KBr poiché risulta completamente trasparente all'IR.

2. Analisi termodegradativa (TGA)

L'analisi termogravimetrica, TGA, è una tecnica analitica che consente un'analisi termica quantitativa di un campione, senza però identificare la natura dei componenti, ma solo misurando quanto peso viene perso dal campione ad una data temperatura. Da questa analisi si ottengono dei grafici (massa in funzione della temperatura) chiamate curve termogravimetriche. La termogravimetria è una tecnica di analisi termica largamente impiegata nel caso dei materiali polimeri. E' noto come il meccanismo di degradazione termica dei polimeri possa essere notevolmente influenzato dalle condizioni sperimentali in cui viene eseguito il riscaldamento. Pertanto, la riproducibilità dei dati di termogravimetria dei polimeri richiede un controllo molto dettagliato delle condizioni operative dell'esperimento quali dimensione e forma del campione, velocità di riscaldamento, tipo di atmosfera nella quale si scalda il campione.

Le condizioni di impiego della termogravimetria dipendono dalle informazioni che si vogliono ottenere. Tuttavia gli esperimenti termogravimetrici impiegati per osservare la degradazione di un materiale vengono eseguiti mediante un riscaldamento in corrente di gas inerte con innalzamento della temperatura di 10°C/min. I risultati dell'esperimento sono normalmente descritti e rappresentati in termini di percentuali di peso residuo del campione, in funzione della temperatura di riscaldamento.

Uno degli usi più frequenti della TGA riguarda la valutazione della stabilità termica dei polimeri, in relazione alla possibilità di utilizzarli a temperature al di sopra della temperatura ambiente, cioè la massima temperatura alla quale si può scaldare un polimero, prima che esso subisca modificazioni fisiche irreversibili, con corrispondente alterazione delle sue proprietà.

La strumentazione (Figura 1) è relativamente semplice, ma molto delicata e precisa e necessita di controllo e calibrazione periodici. In sostanza è una bilancia di estrema precisione in cui il campione viene riscaldato progressivamente dalla temperatura ambiente fin ad oltre 1000°C con rampe di salita in temperatura programmabili. I componenti principali dell'apparato sono:

- a. Bilancia analitica sensibili (di portata compresa tra 5 e 20 mg)
- b. Fornace (temperatura dai 25 ai 1500°C)

- c. Sistema di gas di spurgo che assicura un'atmosfera inerte e la diffusione del calore in ogni punto
- d. Elaboratore per il controllo dello strumento, l'acquisizione e la visualizzazione dei dati.

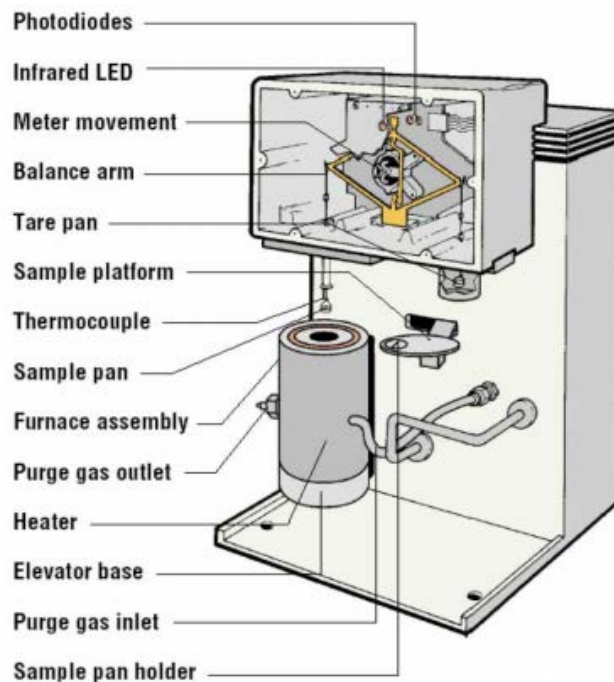


Figura 1: Rappresentazione schematica dell'analizzatore termogravimetrico

3. Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

La calorimetria a scansione differenziale è una delle principali tecniche di analisi termica più utilizzata per caratterizzare i materiali tra cui polimeri e metalli.

Si basa sul principio che ogni modifica dello stato fisico del materiale avviene con assorbimento o cessione di calore. Ha lo scopo di determinare le *temperature* caratteristiche a cui avvengono questi

processi e le entalpie ad esse associate. Quindi la tecnica consiste nel misurare la differenza di flusso di calore fra il campione in esame rispetto a un sistema di riferimento, costituito da materiale *“termicamente inerte”*, nell’intervallo di *temperatura* considerato.

Per quanto riguarda i materiali polimerici consente di determinare la temperatura di transizione vetrosa, di cristallizzazione, di fusione e le entalpie associate alle transizioni di fase.

Lo strumento prevede un’apposita cella in cui sono alloggiare capsule di alluminio o platino con il campione in esame e quello di riferimento. La cella usa un disco di costantana come metodo per trasferire il calore al campione e al riferimento. Inoltre, è presente un programmatore di temperatura ed un sistema di controllo per assicurarsi che la temperatura media del campione e quella del riferimento siano uguali e coincidano con quella del programmatore. Il flusso di calore viene misurato tramite termocoppie alloggiare sotto il campione. L’analisi viene condotta in ambiente inerte di N₂ preriscaldato prima di entrare nella camera di campionamento.

Il risultato della scansione è un termogramma in cui si riporta il flusso di calore misurato dallo strumento (o grandezze direttamente collegate ad esso) in funzione della temperatura o del tempo. C’è da precisare che le curve DSC sono influenzate da fattori connessi sia con il tipo di apparato (fattori strumentali quali: velocità di riscaldamento, capacità termiche di porta campioni e termocoppia ecc.) sia con la natura fisica e chimica del campione utilizzato (per esempio dimensione del campione, storia termica del campione ecc.); pertanto grande attenzione deve essere riposta nella standardizzazione del metodo e nella determinazione dei fattori che possono alterare la curva. In generale, bisogna operare a basse velocità di scansione per evitare fenomeni indesiderati quali surriscaldamento, sotto raffreddamento, ricottura e ricristallizzazione.

4. Reometro rotazionale a piatti paralleli

Un esperimento di reometria consiste nella valutazione contemporanea di due grandezze una di natura dinamica (forza, momento, differenza di pressione etc.) e una cinematica (velocità, portata, etc.), una imposta e l'altra misurata.

Un reometro è uno strumento atto a misurare le proprietà reologiche di un materiale. In particolare, di sistemi allo stato liquido (liquidi puri o loro miscele) e di fluidi strutturati quali, per esempio, sospensioni, emulsioni e soluzioni polimeriche.

Il tipo di cinematica del sistema di misura permette di suddividere i reometri in *non rotazionali* e *rotazionali*.

Nel primo caso si hanno traiettorie aperte e quindi il flusso non è mai a regime; la mancanza degli effetti centrifughi permette di raggiungere elevate shear rate; questi tipi di reometri (a capillare, magnetici, a caduta di sfera...) sono adatti, per esempio, a determinare la viscosità di fluidi che devono essere vaporizzati e quindi sottoposti ad elevatissimi gradienti di velocità.

Nel secondo caso si hanno invece traiettorie chiuse e quindi in teoria si possono sempre raggiungere condizioni stazionarie; per contro occorre fare attenzione agli effetti inerziali della rotazione, cioè le forze centrifughe, e agli effetti di bordo, che limitano necessariamente la valutazione della viscosità a basse shear rate (<100 1/s).

Nel caso di reometri rotazionali, le procedure sperimentali per la misura delle proprietà viscosive e viscoelastiche utilizzano due tipi di geometrie, piatto-piatto e piatto-cono.

La geometria piatto-piatto non permette la misura *diretta* della viscosità per materiali non newtoniani poiché la velocità di scorrimento non è la stessa lungo tutte le superfici di flusso.

Il reometro rotazionale a piatti paralleli è costituito da due piatti circolari paralleli e il campione viene posto fra le due superfici in rotazione l'una rispetto all'altra in maniera tale da non avere fuoriuscita di campione dal piatto durante l'esperimento.

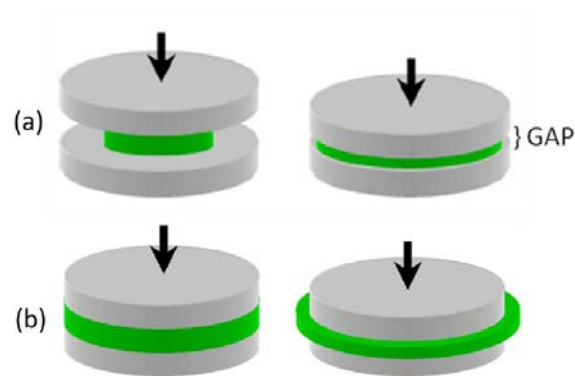


Figura 2: Schema del caricamento del campione su una geometria piatto-piatto: campione in quantità insufficiente **(a)** e fuoriuscita del campione dal piatto **(b)**.

Il piatto superiore (direttamente collegato al motore) è posto in movimento ed è un piatto acrilico del diametro di 20 mm, mentre quello inferiore è fermo.

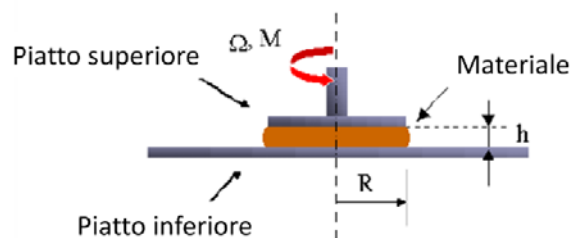
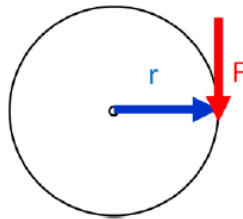


Figura 3: schema di una geometria piatto-piatto.

h è la distanza (gap) fra i piatti, r è il raggio del piatto e Ω la velocità angolare del motore. In un esperimento di reologia si studia la relazione tra *stress* (forza/area) e *deformazione*. I fattori che in un reometro rotazionale si possono direttamente controllare sono il *torque*, lo *spostamento angolare* e la *velocità angolare*.

1) Torque



Il *torque* M in un reometro rotazionale rappresenta l'entità della forza di taglio (*shear*) che il motore deve applicare al campione per farlo ruotare.

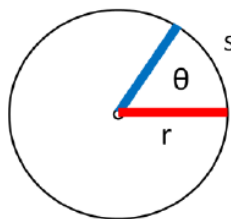
$$M = r \cdot F \cdot \sin(\theta)$$

r è il raggio della geometria, F è la forza applicata e θ è l'angolo percorso in rotazione. La relazione tra **torque** e **shear stress** è:

$$\sigma = \frac{2}{\pi \cdot r^3} \cdot M$$

È evidente dalla relazione che la valutazione dello stress dipende dalla geometria del sistema.

2) Spostamento angolare



Lo *spostamento angolare* s rappresenta l'angolo percorso (in radianti) dal motore durante lo spostamento:

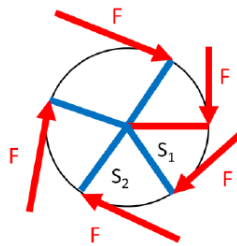
$$s = r \cdot \theta$$

La relazione tra **spostamento angolare** e **shear strain** è:

$$\gamma = \frac{r}{h} \cdot \theta$$

Anche in questo caso c'è dipendenza dalla geometria.

3) Velocità angolare



La *velocità angolare* Ω del motore può essere messa in relazione allo shear rate, cioè alla variazione di deformazione per unità di tempo della misura.

La relazione tra **velocità angolare** e **shear rate** è:

$$\dot{\gamma} = \frac{r}{h} \cdot \Omega$$

I tipi di test che si effettuano in un esperimento di reologia sono:

test in oscillazione: permettono di individuare la zona di viscoelasticità dei campioni (scansione di sforzo-deformazione, “*stress-strain sweep*”) e il comportamento dei moduli elastico G' e viscoso G'' nel tempo e/o dopo sollecitazione (pre-shear) (scansione nel tempo, “*time sweep*”). I test in oscillazione permettono, inoltre, di ottenere spettri meccanici del materiale (scansione in frequenza, “*frequency sweep*”);

test in flusso: permettono di avere informazioni sulla viscosità dinamica dei campioni, cioè l'andamento della viscosità in funzione dell'intensità della sollecitazione applicata (flusso in stato stazionario, “*steady state flow*”);

test transienti: permettono di valutare la capacità o meno di recuperare la deformazione subita dal campione all'applicazione di un carico costante (“*creep-recovery*”) o viceversa la capacità di rilassamento dello stress all'applicazione di una deformazione costante (“*stress relaxation*”).

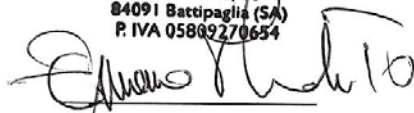
Bibliografia

1. U.W. Gedde, *"Polymer physics"*, Springer, 1999, 1, 1-18.
2. W. H. Carothers, *"Journal of American Chemical Society"*, Chem Rev, 1929.
3. P.J. Flory, *"Principles of Polymer Chemistry"*, Cornell University Press, 1953.
4. E. M. Selke, J. D. Culter, R. J. Hernandez, *"Plastics packaging: Properties, processing, applications, and regulations"*, Hanser, 2004.
5. E. Hamielec, H.Tobita, *"Polymerization Processes, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry"*, 2000.
6. E. Wildman, *"Famous Leaders of Industry"*, 2008.
7. *"An analysis of European plastics production demand and waste data"*, Plastics – the Facts, 2019, 141019, 1-42,
8. *"Plastics Europe Market Research Group (PEMRG) and Conversion Market & Strategy GmbH"*
<https://www.european-bioplastics.org/>
9. W. T. Elliott, *"Surface Coatings"*, Raw Materials and Their Usage, Springer Netherlands, 1993, 1, 76–109
10. W.H.Carothers, *"Polymerization"*, Chem Rev, 1931, 8, 353-425.
11. E. Takiyama, N. Harigai, T.Hokari, *"Japanese Patent"*, 5-70566, 1993.
12. E. Takiyama, S. Seki, *"Japanese Patent"*, 1, 5-70572, 1993.
13. T. Fujimaki, E. Takiyama, *"Symposium of Polymers"*, Society of Polymer Science, 1994.
14. Y. Doi, K. Fukuda, G. Scott, *"Biodegradable Plastic and Polymers"*, 12, 1501994.
15. T. Fujimaki, E. Takiyama, E. Fujimaki, *"Processability and properties of aliphatic polyesters, BIONOLLE, synthesized by polycondensation reaction"*, Polym Degrad Stab, 59, 209-214, 1998.

16. K. Chrisafis, K. Paraskevopoulos, D. Bkiris. *“Thermal degradation mechanism of poly(rthylene succinate) and poly(butylenes succinate): comparative study”* ThermochimActa, 435, 142-150, 2005.
17. D.L. Kaplan, *“Biopolymer from renewable resources”*, Springer -Verlag, 1, 367-411, 1998.
18. Krimm, S.; Liang, C. Y.; Sutherland, G. B. B. M.; J. Chem. Phys. 25, 549-562, 1956.
19. Zicovich-Wilson, C. M.; L'opez Gejo, F.; Civalleri, B.; Orlando, R.; Dovesi, R.; J. Comp. Chem. 25, 888-897, 2004.
20. Barnes, J.; Fanconi, B.; J. Phys. Chem. Rev. Data 7, 1309-1321, 1978.
21. Painter, P. C.; Havens, J.; Hart, W. W.; Koenig, J. L.; J. Polym. Sci., 15 1237, 1977.
22. Pascale, F.; Zicovich-Wilson, C. M.; L'opez Gejo, F.; Civalleri, B.; Orlando, R.; Dovesi, R.; J. Comp. Chem. 25, 888-897, 2004.
23. Karasawa, N.; Dasgupta, S.; Goddard, W. A. III; J. Phys. Chem. 95, 2260-2272, 1991.
24. E. Vega, J.A. González-Calderón, A. Villegas, R. Montiel, E. Pérez, J. Vallejo-Montesinos. A bezel of an automotive headlamp: scrap/virgin ratio effects on its physicochemical properties due to the use of recycled polycarbonate. ACTA Universitaria. Vol. 26 No. 3, 2016.
25. K. Tomaszewska et al. Thermal and thermo-catalytic degradation of polyolefins as a simple and efficient method of landfill clearing. Thermal and thermo-catalytic degradation of polyolefins as a simple and efficient method of landfill clearing. Polish Journal of Chemical Technology, 12, 3, 50—57, 2010.
26. R. Yadav et al. Structural and Thermal Stability of Polycarbonate Decorated Fumed Silica Nanocomposite via Thermomechanical Analysis and In-situ Temperature Assisted SAXS. Sci Rep. 7: 7706, 2017.
27. I.C. McNeill et al. Thermal degradation of polycarbonates: Reaction conditions and reaction mechanisms, Polymer Degradation and Stability, 39, 1, 1993.

-
28. S. Alapati et al. Effect of morphology on electrical treeing in low density polyethylene nanocomposites, IET Sci. Meas. Technol. 8, 60-68, 2014.
 29. D. Li et al. Effect of crystallinity of polyethylene with different densities on breakdown strength and conductance property, Materials, 12, 1746, 2019.
 30. B. A. Sweileh et al. Synthesis and characterization of polycarbonates by melt phase interchange reactions of alkylene and arylene diacetates with alkylene and arylene diphenyl dicarbonates, Molecules, 15, 3661-3682, 2010.
 31. D. Ferri, Reologia dei polimeri: quanto può aiutare l'industria? Bollettino Panta Rei, 15, 20-29, 2016.

Battipaglia, 24 ottobre 2022

A handwritten signature in black ink is written over a rectangular stamp. The signature appears to be 'Emanuele Ruffino'.

LABEC DESIGN S.r.l.
Via Caserta, 18
84091 Battipaglia (SA)
P. IVA 05809270654