

UNIVERSITÀ' DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

**IMPIEGO DI BOTTOM E FLY ASH PER LO SVILUPPO DI
COMPOSITI POLIMERICI**

Relatore: Prof.Ing. Michele Modesti

Correlatore: Dott.Ing. Denis Hrelja

Laureando: Fabio Guerra

ANNO ACCADEMICO 2013-2014

Indice

Introduzione.....	1
Capitolo 1. Tipologie di ceneri da incenerimento RSU e centrali termoelettriche.....	3
1.1 Processo di incenerimento di rifiuti solidi urbani (RSU).....	4
1.2 Caratteristiche delle ceneri leggere (fly ashes).....	4
1.3 Caratteristiche delle ceneri pesanti (bottom ashes).....	5
1.3.1 Composizione chimica delle ceneri pesanti (bottom ashes).....	6
1.4 Ceneri leggere derivanti dalla combustione del carbone (coal fly ashes).....	9
1.5 Ceneri di desolforazione (FGD ashes).....	9
1.6 Inertizzazione delle fly ashes mediante silice colloidale: <i>la tecnologia Cosmos</i>	10
1.7 Inertizzazione delle fly ashes mediante lolla di riso: il progetto Cosmos Rice.....	12
1.7.1 Lolla di riso (RH) e cenere di lolla di riso (RHA).....	12
1.7.2 La tecnologia Cosmos Rice: “metodo diretto”.....	16
1.7.3 Impieghi attuali e futuri della cenere di lolla di riso (RHA).....	17
Bibliografia.....	18
Capitolo 2. Il polipropilene.....	21
2.1 Struttura chimica e caratteristiche.....	21
2.2 Produzione commerciale.....	23
2.3 Applicazioni.....	24
2.4 Un possibile riempitivo di rinforzo per il polipropilene: le fibre di vetro.....	25

Bibliografia.....	26
Capitolo 3. Stato dell'arte sui compositi polimero – ceneri.....	27
3.1 Compositi a matrice polimerica termoplastica + fly ash (FA).....	27
3.1.1 Sperimentazione del progetto Cosmos su polimeri termoplastici a base Polipropilene (PP).....	27
3.1.2 Studi su compositi a base PP con ceneri leggere caricate.....	29
3.1.3 Studi su compositi a base Polietilene (PE) con ceneri leggere caricate.....	30
3.1.4 Studi su compositi a base PET con leggeri leggere caricate.....	32
3.1.5 Studi su compositi a base PVC con ceneri leggere caricate.....	33
3.1.6 Altri studi svolti sull'impiego delle ceneri leggere.....	33
Bibliografia.....	36
Capitolo 4. Strumenti di produzione caratterizzazione.....	39
4.1 Estrusore.....	39
4.1.1 L'estrusore bivate co-rotante intermeshing.....	41
4.2 Pressa per stampaggio ad iniezione.....	43
4.2.1 La macchina da stampaggio ad iniezione.....	44
4.2.2 Parametri che influenzano il processo di iniezione.....	51
4.3 Test meccanici: prove al dinamometro.....	54
4.3.1 Prove di trazione al dinamometro (UNI EN ISO-527).....	56
4.3.2 Prove di flessione al dinamometro (UNI EN ISO-178).....	58
4.4 Strumenti per i test di caratterizzazione termica.....	59
4.4.1 DSC (Differential Scanning Calorimetry).....	59

4.4.1.1 DSC a flusso di calore.....	61
4.4.2 TGA (Thermo Gravimetric Analysis).....	63
4.4.3 HDT (Heat Deflection Temperature).....	64
4.5 Analisi morfologica.....	65
4.5.1 Microscopio elettronico a scansione (SEM).....	65
4.6 MFI (Melt Flow Index).....	68
4.7 Densità.....	69
Bibliografia.....	70
Capitolo 5. Sintesi e proprietà di composite PP/Cosmos Rice.....	71
5.1 Preparazione dei compositi PP/Cosmos Rice mediante estrusore bivate.....	71
5.1.1 Parametri impiegati nella fase di estrusione.....	73
5.2 Stampaggio ad iniezione dei campioni di PP puro e dei compositi con Cosmos Rice.....	75
5.2.1 Parametri impiegati nella fase di stampaggio dei campioni.....	75
5.3 Risultati dei test meccanici.....	77
5.3.1 Prove meccaniche a trazione sui compositi PP/Cosmos Rice.....	77
5.3.2 Prove meccaniche a flessione sui compositi PP/Cosmos Rice.....	81
5.4 Risultati dei test termici.....	84
5.4.1 Prove termiche DSC sui compositi PP/Cosmos Rice.....	84
5.4.2 Prove termo-gravimetriche TGA sui compositi PP/Cosmos Rice.....	88
5.4.3 Prove DMA-HDT sui compositi PP/Cosmos Rice.....	90
5.5 Risultati delle prove densimetriche sui compositi PP/Cosmos Rice.....	91
5.6 Risultati delle prove MFI sui compositi PP/Cosmos Rice.....	92

5.7 Analisi morfologica al microscopio SEM dei compositi PP/Cosmos Rice.....	93
--	----

Capitolo 6. Confronto tra le proprietà di compositi ottenuti con Cosmos Rice

e Cosmos.....	97
----------------------	-----------

6.1 Risultati dei test meccanici per i compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos.....	97
--	----

6.1.1 Prove meccaniche di trazione.....	98
---	----

6.1.2 Prove meccaniche a flessione.....	101
---	-----

6.2 Risultati dei test termici sui compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos.....	103
--	-----

6.2.1 Prove termiche DSC.....	103
-------------------------------	-----

6.2.2 Prove termo-gravimetriche TGA.....	107
--	-----

6.2.3 Prove DMA-HDT.....	108
--------------------------	-----

6.3 Risultati delle prove densimetriche sui compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos.....	109
---	-----

6.4 Risultati delle prove MFI sui compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos.....	110
---	-----

6.5 Analisi morfologica al microscopio SEM dei provini con Cosmos Rice e Cosmos.....	112
--	-----

Capitolo 7. Confronto fra le proprietà dei compositi a base polipropilene

(PP) ottenuti con Cosmos Rice, Cosmos, bottom ash e CaCO₃.....	115
--	------------

7.1 Preparazione dei compositi con bottom ash e CaCO ₃ mediante estrusore bivite.....	115
--	-----

7.2 Stampaggio ad iniezione dei campioni con bottom ash e CaCO ₃	116
---	-----

7.3 Risultati dei test meccanici (confronto CR-C-BA-CaCO ₃).....	117
--	-----

7.3.1 Prove meccaniche a trazione.....	117
--	-----

7.3.2 Prove meccaniche a flessione.....	119
---	-----

7.4 Risultati dei test termici (confronto CR-C-BA-CaCO ₃).....	121
--	-----

7.4.1 Prove termiche DSC.....	121
-------------------------------	-----

7.4.2 Prove termo-gravimetriche TGA.....	124
7.4.3 Prove DMA-HDT.....	126
7.5 Prove densimetriche (confronto CR-C-BA-CaCO ₃).....	127
7.6 Prove per la determinazione del MFI (confronto CR-C-BA-CaCO ₃).....	127
7.7 Analisi morfologica al microscopio SEM (confronto CR-C-BA-CaCO ₃).....	128
Conclusioni.....	131

Introduzione

L'incenerimento dei rifiuti solidi urbani (RSU) è una tecnica molto efficace per la gestione dei rifiuti stessi e rappresenta un'alternativa al loro stoccaggio in discarica.

Tuttavia lo smaltimento dei sottoprodotti ottenuti, soprattutto ceneri pesanti (*bottom ashes*) e leggere (*fly ashes*), costituisce un problema ambientale a causa del loro elevato contenuto di metalli pesanti che possono essere lisciviati.

Esistono ceneri ottenute mediante altri processi, come le ceneri volanti prodotte dalle centrali termiche a carbone (*coal fly ash*) e quelle da desolforazione (FGD).

La legislazione incoraggia il riuso e il riciclo dei rifiuti promuovendo la produzione di materie prime secondarie. Tuttavia le ceneri, che sono classificate come rifiuto, non possono essere riutilizzate direttamente a causa del possibile rilascio di metalli pesanti nell'ambiente.

L'Università di Brescia ha messo a punto un metodo di inertizzazione delle ceneri da inceneritore di RSU, basato sull'uso di silice colloidale commerciale e il materiale prodotto, denominato Cosmos, può essere riutilizzato come materia prima secondaria in diverse applicazioni.

Considerando che la cenere di lolla di riso (*rice husk ash*, RHA) può contenere fino al 90% di SiO_2 , l'Università di Brescia ha successivamente pensato di poterla utilizzare come fonte di silice amorfa nel processo di inertizzazione al posto della silice colloidale (ad un costo più contenuto). Sono stati considerati due processi alternativi di inertizzazione basati sull'utilizzo di RHA: il primo sfrutta la silice presente nel gel estratto dalle ceneri di lolla di riso, mentre il secondo sfrutta la silice amorfa direttamente presente nell'RHA ("metodo diretto").

Il materiale solido così prodotto è stato denominato Cosmos Rice (*Colloidal Silica Medium, to Obtain Safe inert, from rice husk ash*).

Il lavoro di questa tesi ha riguardato l'inserimento delle suddette ceneri in una matrice polimerica, a base polipropilene, e la caratterizzazione dei compositi così ottenuti. Per completezza dello studio questi compositi polimerici sono stati confrontati con altri contenenti una carica largamente utilizzata a livello industriale, il carbonato di calcio.

I test hanno fornito risultati positivi che hanno permesso di valutare che il riutilizzo di Cosmos come aggregato inerte, conferisce al polipropilene un miglioramento generale delle

caratteristiche termo-meccaniche.

Per meglio caratterizzare le proprietà conferite, rispettivamente, dal Cosmos Rice e dal Cosmos al composito polimerico, sono stati prodotti dei granuli con contenuto di filler crescente in peso (5, 15, e 30%) e per ciascun campione sono state utilizzate due velocità di miscelazione differenti durante il processo di estrusione dei polimeri (50 e 100 rpm).

Per ogni tipologia di campione sono stati stampati provini necessari per svolgere i vari test di caratterizzazione dei compositi polimerici PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos.

Il lavoro di questa tesi, svolto presso i laboratori del gruppo di ricerca di Ingegneria dei Polimeri appartenente al Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova, ha riguardato lo svolgimento e la discussione dei risultati ottenuti dai test di caratterizzazione meccanica (prove di trazione e di flessione al dinamometro), termica (DSC a flusso di calore), termo-gravimetrica (TGA), dinamico-meccanica (DMA-HDT), reologica (MFI) e densimetrica relativi ai materiali, rispettivamente, con Cosmos Rice e Cosmos, riutilizzati come aggregati inerti (filler) in compositi polimerici a base di polipropilene (PP).

Una volta svolti tutti questi test di caratterizzazione, sono stati confrontati i risultati ottenuti, normalizzati rispetto a quelli del PP puro, cercando di comprendere le peculiarità e i punti di debolezza dovuti all'utilizzo di queste due tecnologie innovative di riciclo e reimpiego dei rifiuti da incenerimento (ossia la tecnologia relativa al Cosmos e quella al Cosmos Rice), che altrimenti andrebbero a finire inutilmente in discarica, con costi economici e soprattutto ambientali non trascurabili.

Infine, nell'ultima sezione di questa tesi, è stato fatto un confronto riassuntivo sulle varie proprietà di vari compositi, sempre a base PP, caricati rispettivamente con Cosmos Rice, Cosmos, bottom ash e carbonato di calcio (CaCO_3), tutti con la stessa percentuale in peso di filler aggiunto (30%), e ottenuti sempre alla stessa velocità di miscelazione durante la fase di estrusione (100rpm).

Capitolo 1

Tipologie di ceneri da incenerimento RSU e centrali termoelettriche

A partire dall'inizio dell'era industriale lo sviluppo economico europeo si è sempre più basato sullo sfruttamento indiscriminato di risorse naturali, materie prime (metalli, minerali, legnami, ecc.), energia e suolo. Nel 2008 è stata stimata una produzione pro capite di rifiuti nell'Unione Europea pari a circa 5.2 tonnellate, dove si è calcolato che ogni cittadino europeo produce mediamente 444 kg di rifiuti domestici l'anno. Numeri che, secondo le previsioni, sono destinati ad aumentare ulteriormente [1]. In merito alla gestione dei rifiuti la politica dell'Unione europea negli ultimi anni ha sempre più posto l'attenzione sul processo di produzione dei rifiuti, considerando secondariamente il loro riutilizzo, riciclaggio, recupero come fonte energetica, per esempio prodotta da incenerimento di rifiuti, e da ultimo il loro smaltimento in discarica. Tale politica ha condotto, negli anni dal 1995 al 2008, a diminuire il quantitativo di rifiuti diretti in discarica e si è avuto un aumento dei rifiuti solidi urbani (RSU) per i quali, se considerati non riciclabili, l'unica destinazione alternativa allo stoccaggio in discarica è quella dell'incenerimento.

La tecnica dell'incenerimento porta sostanzialmente ad una diminuzione del volume dei rifiuti del 70-80%, e del loro peso del 60-70% . Con l'incenerimento viene prodotta una notevole quantità di energia termica che, mediante opportuni impianti di cogenerazione, può essere sfruttata nel teleriscaldamento o per produrre energia elettrica [2]. Il processo di incenerimento produce un alto quantitativo di ceneri leggere e pesanti che, se non riutilizzate in altra maniera, sono destinate a finire in discarica; il loro riutilizzo diventa quindi un aspetto importante su cui puntare nella gestione dei rifiuti. Esso, infatti, porta a dei notevoli vantaggi sia dal punto di vista

economico che ambientale, preservando così le risorse naturali dallo sfruttamento sconsiderato avvenuto negli anni passati, riducendone il fabbisogno tramite la loro sostituzione con altri materiali inerti ricavati dal trattamento delle ceneri.

Il problema che si presenta nel riutilizzare queste ceneri è che in esse sono presenti dei metalli pesanti che, se non opportunamente isolati, possono venire rilasciati nell'ambiente inquinandolo.

1.1 Processo di incenerimento di rifiuti solidi urbani (RSU)

Nella camera di combustione dei termovalorizzatori viene bruciato il rifiuto solido e vengono prodotti composti volatili contenenti metalli tossici altamente nocivi per l'uomo, come piombo, cadmio, mercurio e cromo.

Le ceneri leggere (*fly ashes*) prodotte da tale processo sono costituite da particelle fini che vengono trasportate dai fumi e successivamente "catturate" dagli impianti di abbattimento polveri, costituiti da elettrofiltri o filtri a maniche, in modo da ridurre l'emissione in atmosfera. Esse contengono, come già detto, una notevole quantità di metalli pesanti molto nocivi per l'ambiente e sono classificate come rifiuto speciale pericoloso (codice CER 19 01 13).

Le ceneri pesanti (*bottom ashes*), invece, finiscono direttamente sul fondo delle camere di combustione, dalle quali vengono poi prelevate. In Italia le ceneri pesanti vengono prevalentemente poste in discarica, richiedendo quindi un certo costo, mentre solamente una ridotta percentuale di esse viene impiegata come materia prima nell'industria cementiera per la produzione di un aggregato industriale di bassa qualità che può essere riutilizzato come materiale nel settore delle costruzioni.

1.2 Caratteristiche delle ceneri leggere (fly ashes)

La composizione delle ceneri da incenerimento di RSU è abbastanza varia, in quanto dipende dalla composizione dei rifiuti inceneriti. Tuttavia gli elementi presenti sono in particolare Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na e Cl. Tra i metalli pesanti invece si possono trovare Cd, Cr, Cu, Hg, Ni e soprattutto Zn e Pb.

Tabella 1.1 Concentrazioni medie nelle fly ash [mg/kg] [3]

Elemento	FLY ASH concentrazioni [mg/kg]
Al	49000 - 90000
As	37 - 320
Ba	330 - 3100
Ca	74000 - 130000
Cd	50 - 450
Cl	29000 - 210000
Cr	140 - 1100
Cu	60 - 3200
Fe	12000 - 44000
Hg	0.7 - 30
K	22000 - 62000
Mg	11000 - 19000
Mn	800 - 1900
Mo	15 - 150
Na	15000 - 57000
Ni	60 - 260
Pb	5300 - 26000
S	11000 - 45000
Sb	260 - 1100
Si	95000 - 210000
V	29 - 150
Zn	9000 - 70000

1.3 Caratteristiche delle ceneri pesanti (bottom ashes)

Le ceneri pesanti di un inceneritore si presentano sotto forma di miscuglio eterogeneo grigio scuro di frammenti di metalli ferrosi e non ferrosi, di ceramiche, di vetri e di altri materiali incombusti. Le proprietà delle ceneri pesanti si dividono sostanzialmente in:

- *fisiche*: distribuzione granulometrica, contenuto di umidità, densità, resistenza a compressione, permeabilità, porosità;
- *chimiche*: composizione chimica, composti volatili, concentrazione di metalli pesanti e lisciviabilità, composti organici, contenuto di cloro.

Da un punto di vista fisico le ceneri pesanti sono caratterizzate da una composizione granulometrica in prevalenza rappresentata da quella di sabbie e ghiaie:

- frazione grossolana o breccia (granulometria maggiore di 5 mm): rappresenta circa il 45% delle ceneri ed è costituita in buona parte di vetro, ossidi metallici e residui metallici semifusi, con scarse tracce di materiali incombusti;
- frazione intermedia (granulometria compresa tra 1 e 5 mm): rappresenta circa il 35% delle

ceneri ed è costituita principalmente da vetro e residui metallici semifusi con scarso tenore di carbonio incombusto;

- frazione fine (granulometria compresa tra 0.1 e 1 mm): è una sabbia fine che costituisce il 10% delle ceneri e che contiene silicati di calcio, quarzo e solfati, un buon tenore di ferro e materiale organico incombusto pari a circa il 7%
- frazione finissima e surnatante (granulometria inferiore a 0,1 mm): costituisce circa il 10% delle ceneri ed è costituita da calcite, quarzo e silicato di calcio, sali di cloro, fosforo e bromo e un tenore elevato di composti organici (circa il 9%).

A livello mineralogico la composizione delle scorie, pur essendo variabile in relazione alle caratteristiche del rifiuto incenerito, è riconducibile ad una matrice prevalentemente costituita da silicoalluminati di calcio, magnesio e ferro, molto simile a quella di rocce eruttive come basalti e graniti, ma con concentrazioni decisamente superiori di metalli pesanti. Rispetto ai granulati naturali, però, le scorie d'incenerimento possono assorbire più acqua. La massa volumica apparente delle scorie da RSU deferrizzate e frantumate è compresa tra 1.100 e 1.200 kg/m³, la massa volumica reale può raggiungere 2.500 kg/m³. Si tratta quindi di un materiale molto leggero in rapporto ai granulati naturali.

1.3.1 Composizione chimica delle ceneri pesanti (bottom ashes)

La composizione dei rifiuti solidi urbani varia nel tempo e da paese a paese a causa delle differenze socio-economiche, dei livelli di raccolta differenziata, ecc; varia di conseguenza la composizione delle ceneri pesanti prodotte [4].

In generale la caratterizzazione fisica e chimica delle ceneri è funzione di molti fattori, tra cui le caratteristiche del rifiuto in ingresso al forno, condizioni operative, tipo di inceneritore, layout e dall'efficienza del sistema di abbattimento degli inquinanti presenti nei fumi.

Per ciò che attiene alla composizione chimica, gli elementi presenti in quantità maggiori sono Si, Al, Fe, Mg, Ca, K, Na e Cl. Gli ossidi SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O sono quelli presenti in maggiori tenori nelle ceneri pesanti, in particolare SiO₂ è il composto più abbondante, raggiungendo persino una percentuale in peso di oltre il 49%.

Tabella 1.2 Contenuto in ossidi delle ceneri pesanti da incenerimento di rifiuti urbani [4]

Tipo di cenere	BA	MSWI	MSWI	MSWI	BA	BA	BA
SiO ₂	27.8	29.4	12.01	5.44	13.44	46.7	49.38
Al ₂ O ₃	9.9	18	8.1	3.1	1.26	6.86	6.58
CaO	25.9	27.2	13.86	42.55	50.39	26.3	14.68
Fe ₂ O ₃	4	13.3	1.21	1.69	8.84	4.69	8.38
MgO	3.3	1.6	2.62	1.83	2.26	2.22	2.32
K ₂ O	1.8	0.9	7.41	4.31	1.78	0.89	1.41
Na ₂ O	3.3	3.6	17.19	4.82	12.66	4.62	7.78
SO ₃	N/A	N/A	N/A	12.73	0.5	0.86	N/A
P ₂ O ₅	6.9	N/A	N/A	1.62	N/A	0.86	N/A
TiO ₂	2	N/A	N/A	0.92	2.36	0.77	N/A
Autori	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]	[11]

Per ciò che riguarda la distribuzione in funzione delle diverse classi dimensionali (Tabella 1.3), dalle analisi condotte su ceneri provenienti da inceneritori del Nord Italia [16] si evince che:

- il ferro è presente in tutte le frazioni, anche se la presenza diventa meno significativa per scorie di diametro inferiore ad 1 mm (frazione fine e finissima);
- le concentrazioni dei metalli bivalenti e trivalenti (Cr, Mn, Cu, Zn, Pb) non variano particolarmente tra i vari tagli, salvo scomparire nella fase surnatante;
- la presenza dei solfati, fosfati e cloruri cresce rapidamente man mano che ci sposta dalle frazioni grossolane verso quelle via via più fini (decuplicando il loro tenore);
- il bromo è presente nella sola fase surnatante;
- i metalli pesanti quali Cu, Zn, Pb sono meno rappresentati nelle frazioni più fini.

Tabella 1.3 Composizione chimica delle varie frazioni granulometriche [16]

Elemento	> 5	1 - 5	0,1 - 1	< 0,1	Solubile	Media elemento
P	14.312	48.623	32.906	74.123	61.300	31905
S	4.136	21.921	26.081	57.744	46.600	15.119
Cl	6.550	6.578	4.438	15.913	66.000	7.132
K	3.347	8.905	11.460	14.420	19.700	6.822
Ti	7.064	6.967	6.039	10.282	0	6.915
Cr	1.763	2.141	1.725	940	0	1.880
Mn	1.338	1.212	1.465	903	0	1.277
Fe	87.939	71.427	76.411	16.582	1.400	77.724
Ni	370	403	0	138	0	338
Cu	1.740	1.365	2.810	2.227	550	1.692
Zn	1.197	1.398	2.663	3011	770	1.458
Pb	637	1.237	571	825	280	877
Br	54	0	0	0	370	29
Sr	264	405	385	548	480	342
Ca %	11,2	14,1	16,2	26,2	48,9	14
% delle frazioni	46	41	10	2	1	

Tabella 1.4 Metalli pesanti nelle bottom ash da incenerimento di rifiuti urbani [mg/kg] [4]

Tipo di cenere	BA	BA	BA	BA	BA
Ag	4.1 - 14	2 - 38	8.5 - 10.7	N/A	N/A
As	19 - 80	1.3 - 4.5	209 - 227	160	13
Ba	900 - 2700	47 - 2000	1104 - 1166	N/A	N/A
Cd	1.4 - 40	0.3 - 61	6.8 - 7.8	110	3
Co	< 10 - 40	22 - 706	49.6 - 53.1	N/A	N/A
Cr	230 - 600	13 - 1400	343 - 439	260	900
Cu	900 - 4800	80 - 10700	4139 - 4474	N/A	500
Hg	< 0.01 - 3	0.003 - 2	N/A	N/A	2.6
Mn	< 0.7 - 1.7	50 - 3100	869 - 894	N/A	280
Ni	60 - 190	9 - 430	216 - 242	N/A	180
Pb	1300 - 5400	98 - 6500	2474 - 2807	N/A	2700
Se	0.6 - 8	ND - 3.4	230 - 4535	N/A	600
Zn	1800 - 6200	200 - 12400	4261 - 4535	N/A	600
Sn	< 100 - 1300	N/A	N/A	840	960
Sr	170 - 350	N/A	N/A	N/A	N/A
V	36 - 90	N/A	N/A	N/A	N/A
Autori	[12]	[13]	[14]	[7]	[15]

Tabella 1.5 Cloruri nelle bottom ash da incenerimento di rifiuti urbani

Tipo di cenere	BA	BA	BA	BA	BA
Contenuto cloruri	2.876	149.500	201.100	2.300	1.760
Autori	[5]	[3]	[4]	[11]	[6]

1.4 Ceneri leggere derivanti dalla combustione del carbone (coal fly ashes)

Le ceneri leggere trattate non derivano solamente dall'incenerimento di RSU ma anche da altri processi basati sulla combustione per produrre energia: un esempio sono le ceneri prodotte dalle centrali termiche a carbone (*coal fly ashes*), che costituiscono il particolato solido raccolto dai sistemi di depolverazione dei fumi di combustione; sono il prodotto di trasformazione delle impurità minerali (come ad esempio quarzo, carbonati e solfati) presenti nel polverino di carbone a seguito della sua combustione in caldaia. Durante il processo termico le ceneri fondono ad alta temperatura (1400-1500°C). Dalla combustione del carbone mediamente si ottiene il 15% di ceneri leggere, mentre la maggior parte delle ceneri prodotte precipitano sul fondo della camera di combustione andando a costituire le ceneri pesanti (bottom ashes).

Le ceneri leggere da combustione del carbone sono composte principalmente da silice amorfa e ossidi di alluminio, di ferro e di calcio. In esse il contenuto di metalli pesanti non è elevato come nelle ceneri da incenerimento di RSU, ma vi possono essere molte sostanze pericolose per l'ambiente. Sono identificate dal codice 10 01 02 e classificate come rifiuto speciale non pericoloso.

Tabella 1.6: Concentrazioni percentuali nelle ceneri da combustione del carbone

Composto	COAL FLY ASH [%]
Al ₂ O ₃	6.1
Na ₂ O	0.19
K ₂ O	0.19
SO ₂	0.79
CaO	6.5
Fe ₂ O ₃	4.5
MgO	1.7
MnO ₂	0.05
TiO ₂	0.39
SiO ₂	78.5

1.5 Ceneri di desolfurazione (FGD ashes)

Un altro processo che porta alla produzione di ceneri è la desolfurazione (FGD), utilizzata negli impianti in cui si bruciano carbone o petrolio (centrali termoelettriche) al fine di

produrre vapore per le turbine, le quali vanno poi ad azionare dei generatori di corrente. I processi di desolfurazione più utilizzati sono applicati ai gas combusti e richiedono in genere un processo di rimozione meccanica. I processi di desolfurazione si distinguono in:

- processi ad umido ("*Wet scrubbing*")
- processi a secco ("*Dry scrubbing*")

Essi sono generalmente chiamati *Flue Gas Desulphurisation system* (FGD) o DeSO_x . In tali processi l'anidride solforica o solforosa interagisce con composti di calcio (calce spenta CaO ; calcare CaCO_3 ; calce idrata $\text{Ca}_2(\text{OH})$) dando luogo a CaSO_3 e CaSO_4 . Nella maggior parte dei processi è prevista la discarica controllata dei fanghi (desolfurazione ad umido), contenenti il prodotto finale che è il gesso CaSO_4 , o delle polveri (desolfurazione a secco). Nelle ceneri da desolfurazione il componente principale è il solfato di calcio. Sono classificate con il codice CER 06 06 03 e non causano particolari problemi ambientali per quanto riguarda i test di rilascio, ma la maggior parte dei residui secchi o semi-secchi da FGD vengono ad accumularsi e quindi comportano difficoltà in termini di smaltimento. Nel tempo si è registrato un continuo aumento di questo tipologia di ceneri, ed è quindi necessario individuare delle destinazioni alternative alla discarica.

1.6 Inertizzazione delle fly ashes mediante silice colloidale: *la tecnologia Cosmos*

Per quanto riguarda le ceneri leggeri, vi sono differenti modalità di trattamento [17]; queste devono essere sostenibili dal punto di vista dell'impatto ambientale [18] e portare contemporaneamente all'abbassamento del contenuto complessivo di sostanze inquinanti, tramite il lavaggio, per esempio, e/o alla riduzione della loro capacità di rilascio di tali sostanze nell'ambiente, per esempio tramite metodi di stabilizzazione.

I trattamenti impiegati più frequentemente nei processi di inertizzazione delle ceneri leggere possono essere suddivisi in tre classi differenti [19]:

- processi di separazione;
- processi di solidificazione/stabilizzazione (S/S);
- metodi termici

L'università di Brescia, con la quale il gruppo di Ingegneria dei Polimeri del Dipartimento di Ingegneria Industriale ha collaborato in questo lavoro di tesi, ha brevettato un metodo che impiega silice colloidale commerciale per inertizzare le ceneri da incenerimento di RSU; metodo che si è dimostrato valido nell'isolamento dei metalli pesanti contenuti in esse. Nel processo implementato vengono impiegati tre tipi di polveri descritte precedentemente:

- ceneri da incenerimento di RSU
- ceneri da combustione del carbone
- ceneri di desolforazione

Le prime provengono da termovalorizzatori, mentre le altre due da centrali termiche. Il procedimento di inertizzazione ha luogo a temperatura ambiente mescolando in quantità prefissate i tre tipi di ceneri (Figura 1.1) con le seguenti percentuali in peso:

- 65% di ceneri da incenerimento di RSU;
- 20% di ceneri da desolforazione (FGD);
- 15% di ceneri da combustione di carbone.

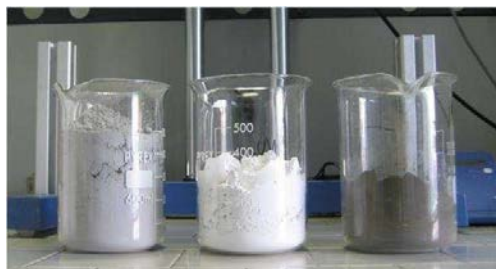


Figura 1.1 Da sinistra: ceneri da incenerimento di RSU, quelle da desolforazione e quelle di carbone

Vengono miscelate aggiungendo acqua e il 25% in peso sul totale di silice colloidale, anche nota con il nome commerciale Ludox[®] SM-30, per un tempo di almeno 10 minuti fino all'ottenimento di un composto il più possibile omogeneo. Il materiale viene successivamente posto in appositi contenitori, dove verrà lasciato riposare a temperatura ambiente per due giorni nei quali verrà persa la maggior parte dell'umidità presente nei campioni, portando così al completamento del processo di inertizzazione.

Il composto ottenuto sarà ricco di sali, che dovranno essere estratti mediante opportune prove di rilascio eseguite in accordo alla procedura UNI EN 12457-2:2004. Una volta svolte queste prove, il materiale solido ottenuto dopo la filtrazione andrà a costituire il *COSMOS*,

acronimo di “ *Colloidal Silica Medium to Obtain Safe inert*”.

Con questo procedimento di inertizzazione viene notevolmente ridotto il rilascio di metalli pesanti in acqua in quanto vengono stabilizzati nella matrice solida per effetto della silice colloidale addizionata, sulla superficie della quale avvengono delle reazioni di scambio ionico durante il processo: succede, infatti, che l'idrogeno del gruppo ossidrilico (Figura 1.2), direttamente legato all'atomo di silicio, può essere sostituito con uno ione dei metalli in soluzione.

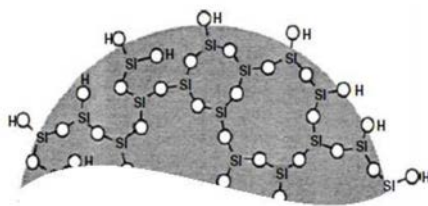


Figura 1.2 Gruppi ossidrilici sulla superficie del gel di silice

Il nuovo materiale ottenuto, denominato **COSMOS**, potrà essere così impiegato come riempitivo (filler) in diversi materiali, come ad esempio nei cementi (appartenenti alla classe dei materiali ceramici), materiali termoplastici, elastomerici, ecc.

1.7 Inertizzazione delle fly ashes mediante lolla di riso: il progetto Cosmos Rice

1.7.1 Lolla di riso (RH) e cenere di lolla di riso (RHA)

La lolla di riso (*rice husk, RH*) è un prodotto di scarto derivante dalla lavorazione del medesimo cereale; essa costituisce l'involucro che racchiude il chicco. Nello specifico, il distacco avviene mediante un processo denominato sbramatura del risone, ovvero il riso grezzo (o riso vestito dall'involucro) ottenuto dalla mietitura. Percentualmente il quantitativo di lolla sul risone risulta essere intorno al 20%, percentuale che ovviamente può variare a seconda della varietà di riso, condizioni climatiche e provenienza [20].

Tenendo conto che da 100 kg di risone si ottengono circa 15-20 kg di lolla, è evidente che vi sia una elevata quantità disponibile di lolla sia in Europa che in Italia, basti pensare che nel 2009 la produzione annuale di lolla nel nostro paese ammontava a oltre 300 mila tonnellate. Ha un colore marrone-beige, consistenza dura, molto più resistente rispetto a quella del grano,

voluminosa e leggera, ha una densità compresa tra i 132 e i 140 kg/m³; è imputrescibile e inattaccabile dagli insetti [21].



Figura 1.3 Lolla di riso (RH)

La composizione chimica della lolla di riso, mostrata nella Tabella 1.7, è caratterizzata dalla presenza di silice, la cui percentuale in peso va da 15 al 22%, materiale organico e acqua (circa il 74%), e altri composti (4%) quali Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO e MgO [22].

Tabella 1.7 Composizione chimica della lolla di riso (RH)

Composto	Percentuale in peso [wt%]
Materiale organico e umidità	73.87
Al ₂ O ₃	1.23
Fe ₂ O ₃	1.28
CaO	1.24
MgO	0.21
SiO ₂	22.12
MnO ₂	0.074

Non considerando per un momento la silice presente, la composizione media dei componenti organici presenti nella lolla (Tabella 1.8) è costituita prevalentemente da cellulosa (45% circa), lignina ed emicellulosa (gruppo di polisaccaridi complessi presenti nei vegetali) [22].

Tabella 1.8 Costituenti organici della lolla di riso (RH) non considerando la silice

Composto	Percentuale in peso [wt%]
cellulosa	43.30
Lignina	22.0
D-xilosio (zucchero di legno)	17.52
L-arabinosio (C ₅ H ₁₀ O ₅)	6.53
Acido glucuronico (C ₆ H ₁₀ O ₇)	3.27
D-galattosio (C ₆ H ₁₂ O ₆)	2.35

Attualmente la lolla di riso è un materiale già utilizzato in vari ambiti, ad esempio come lettiera zootecnica in allevamenti avicoli, ammendante agricolo o come ingrediente per substrati in floricoltura e orticoltura, ammendante vegetale semplice nell'industria chimica per compostaggio, fluidificante nell'industria estrattiva da oleaginose e mangimistica, combustibile nell'industria energetica, produzione di vasi biodegradabili [23], ecc. L'impiego più frequente è quello di combustibile negli impianti di cogenerazione, spesso all'interno delle stesse riserie, per la produzione di energia termica, in quanto è caratterizzata da un alto potere calorifico (13607 kJ/kg circa) [24]. Molto spesso viene anche utilizzata come combustibile nei forni degli essiccatori presso gli impianti per la lavorazione del riso stesso. Dalla sua combustione viene generato un nuovo rifiuto chiamato cenere di lolla di riso (*rice husk ash*, **RHA**).

Durante il processo di combustione il contenuto di carbonio viene per la maggior parte bruciato, mentre il contenuto di silice rimane invariato. Si possono distinguere due differenti stadi nella combustione della lolla di riso: carbonizzazione e de carbonatazione, la prima è la decomposizione della sostanza volatile della lolla a temperature superiori ai 100°C, fase durante la quale vengono rilasciati gas combustibili e catrame, mentre la seconda è la combustione, che avviene ad alte temperature e in presenza di ossigeno, del carbonio presente nella lolla di riso carbonizzata. La temperatura di fusione della cenere di lolla si aggira intorno ai 1440°C [25].

A seconda del processo di combustione la RHA può assumere differenti colori e diverse forme strutturali della silice presente nella cenere: il colore bianco indica che vi è stata una completa ossidazione del carbonio, e quindi nella cenere è presente una notevole frazione silicea in fase amorfa; ciò è una conseguenza di un tempo di permanenza prolungato in forno, che ha portato all'ossidazione della maggior parte del carbonio presente. Il colore grigio è invece dovuto alle alte temperature, durante le quali accadono forti interazioni tra gli ioni potassio e di silicato

causando la formazione di polisilicato di potassio combinato con carbonio. Se la lolla è pretrattata con acido, una porzione maggiore di potassio sarà rimossa e la cenere non assumerà la colorazione grigia. Una combustione prolungata della cenere a temperature sopra i 700°C porterà alla formazione di cristalli di silice che conferiranno un colore rosa-lilla. I tre colori: bianco, grigio e lilla, indicano la presenza di differenti stati strutturali della silice, rispettivamente: amorfo, di transizione e cristallino [26]. La composizione chimica della cenere di lolla di riso è mostrata nella Tabella 1.9 seguente [22].

Tabella 1.9 Composizione chimica della cenere di lolla di riso (RHA)

Composto	Percentuale in peso [wt%]
SiO ₂	80
Al ₂ O ₃	3.93
SO ₃	0.78
F ₂ O ₃	0.41
CaO	3.84
MgO	0.25
Na ₂ O	0.67
K ₂ O	1.45
Perdita a 850°C	8.56

Dal confronto tra la Tabella 1.7 e la Tabella 1.9 si può osservare come la composizione chimica delle ceneri di lolla di riso (RHA) sia molto diversa da quella della lolla stessa (RH): la percentuale di silice, infatti, passa dal 20% nella RH all'80% nella RHA. Solitamente il contenuto di SiO₂ nelle ceneri di lolla di riso si aggira intorno al 60%; dalla tabella si può osservare come in esse vi siano alcune contaminazioni di metalli.

Nella Figura 1.4 seguente viene mostrata l'immagine di una particella di RHA ottenuta con un microscopio elettronico a scansione (SEM).

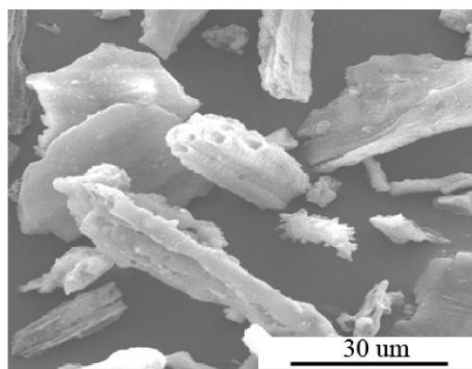


Figura 1.4 Immagine morfologica della RHA al SEM

La reattività della RHA è determinata dal contenuto di silice amorfa e dalla porosità naturale in misura maggiore rispetto alla dimensione dei granuli. Essa è comunque favorita dalla diminuzione delle particelle del materiale reagente.

Hamad e Khatab hanno esaminato la decomposizione della lolla di riso in laboratorio [27], osservando che la cenere che era stata formata a temperature più basse (773-873 K) consisteva di silice amorfa; a temperature superiori ai 1073 K e 1423 K, invece, venivano rilevate forme cristalline di silice, rispettivamente cristobalite e tridimite. E' stato inoltre studiato come differenti quantitativi d'aria usata durante il processo di combustione influiscano sulla tipologia di silice ottenuta: a più bassi quantitativi d'aria corrispondevano maggiori percentuali di silice amorfa ottenuta, invece con alte quantità d'aria si arrivava ad avere una prevalenza della forma cristallizzata. Da questo si è dedotto che per evitare la cristallizzazione della silice, il processo di combustione deve avvenire controllando la temperatura e la durata del processo di combustione, in modo tale da ottenere la maggior varietà possibile di silice amorfa, e renderla così meglio lavorabile. Provvedere, inoltre, alla macinazione della cenere permette di ottenere un'elevata densità superficiale migliorando la reattività del materiale.

1.7.2 La tecnologia Cosmos Rice: "metodo diretto"

Questo metodo di inertizzazione si differenzia dalla tecnologia COSMOS Rice tradizionale per il fatto che la cenere di lolla di riso (RHA) viene mescolata direttamente con i tre tipi di ceneri visti in precedenza, senza quindi una preventiva estrazione del gel dalla RHA.

Il procedimento prevede che ai tre tipi di ceneri trattati precedentemente, e con le stesse

percentuali in peso:

- 65% di cenere da incenerimento di RSU (*fly ash*);
- 20% di ceneri da desolforazione (FGD);
- 15% di ceneri da combustione del carbone.

venga addizionata una percentuale in peso di cenere di lolla di riso (RHA) pari a 8,66 g ogni 100 g di Cosmos Rice; infine, alla miscela delle quattro polveri va aggiunta dell'acqua deionizzata (Milli-Q) in proporzione al quantitativo di ceneri da trattare (rapporto 1/1), e il tutto viene successivamente posto all'interno di un apposito reattore chimico e mantenuto alla temperatura di 100°C per la durata di un'ora, al fine di favorire il processo di inertizzazione.

1.7.3 Impieghi attuali e futuri della cenere di lolla di riso (RHA)

La natura amorfa della silice nelle ceneri di lolla di riso la rende estraibili a basse temperature e quindi fornisce un metodo alternativo che necessita di bassa energia. Al giorno d'oggi la silice viene largamente utilizzata nella produzione di vetri e ceramiche, nelle industrie farmaceutiche, cosmetiche e di detersivi, ed è anche usata come precursore per una varietà di sostanze inorganiche che hanno applicazioni in chimica sintetica come catalizzatori e in rivestimenti per materiali elettronici e ottici [28]. La lolla di riso (RH) in questo contesto può quindi rappresentare una valida fonte di silice amorfa, portando quindi a dei vantaggi sia in termini ambientali, in quanto verrebbe notevolmente diminuita la quantità di lolla destinata a diventare un rifiuto industriale, e quindi una diminuzione dei problemi di inquinamento e di smaltimento correlati, e dei vantaggi legati al riutilizzo della lolla stessa. Attualmente l'RHA viene ampiamente utilizzata nel settore delle costruzioni per la produzione di cemento o calcestruzzo o come riempitivo in composti di polipropilene, gomma e polistirolo. Molte ricerche si stanno occupando dei possibili riutilizzi di questo rifiuto industriale, è comunque da sottolineare che i possibili impieghi della RHA sono subordinati ad un corretto processo di incenerimento della lolla da cui è stata ricavata, questo perché se l'RHA venisse ricavata in condizioni non controllate potrebbe non essere riutilizzabile in nessuna applicazione.

In Italia e in altri paesi dell'Unione Europea la cenere di lolla di riso ha un valore elevato in quanto viene impiegata dall'industria siderurgica come termoregolatore durante le colate. Questo utilizzo della RHA è sempre stato così importante che già in passato se ne faceva uso anche senza impiegarla nella cogenerazione di energia.

Per quanto riguarda le possibili applicazioni future delle RHA, negli ultimi dieci anni sono stati condotti vari studi sull'uso di RHA come materiale riempitivo nei compositi polimerici, cercando di sfruttare le sue peculiarità principali: stabilità termica, tenacità e la relativa facilità di approvvigionamento.

La combustione della lolla di riso produce due tipi di cenere, che possono essere impiegati come riempitivi: la cenere bianca (WRHA) e la cenere nera (BRHA). Entrambe sono state utilizzate come filler per lo stampaggio di materiale in propilene, gomma, polistirolo, ecc. Fuad et al. [29] ha svolto uno studio sull'uso delle ceneri di lolla come riempitivo per lo stampaggio di oggetti in polipropilene, testando le proprietà dei campioni realizzati. Da questo studio si è trovato che la densità e il modulo elastico a flessione del composto erano aumentati, mentre invece la resistenza a trazione, snervamento a trazione e resistenza all'impatto avevano subito un decremento proporzionale al contenuto in peso di riempitivo RHA addizionato.

Ishak et al. hanno condotto studi più dettagliati sulle varie proprietà fisiche di RHA-epossidati in compositi di gomma naturale [30, 31]. Studi sull'effetto di collanti in sostituzione parziale della silice da WRHA nei compositi di gomma naturale hanno mostrato come il rapporto ottimale di peso di WRHA/silice per ottenere la massima resistenza a trazione e allo era di 20/30 (phr/phr) [32]. Inoltre è stato visto che l'aggiunta di additivi multifunzione (MFA) porta a dei miglioramenti nelle caratteristiche di polimerizzazione e nelle proprietà fisiche delle ceneri WRHA usate come filler in mescole di gomma naturale; infatti, una combinazione di MFA e silano (agente Si⁶⁹) migliora il tasso di polimerizzazione e le caratteristiche meccaniche della miscela realizzata [33].

Bibliografia

[1] <http://www.eea.europa.eu/themes/waste>.

[2] <http://www.enco-journal.com>.

[3] Ausilio tecnico-normativo alla classificazione dei rifiuti con valori estremi del pH in relazione alla nota ARPAV prot. n. 149502/2010, ARPAV, maggio 2011.

[4] Charles H. K. Lam, Alvin W. M. Ip, John Patrick Barford and Gordon McKay, Use of Incineration MSW Ash: A Review, Sustainability 2010.

[5] Luca Ferraioli, Tesi di Laurea "La valorizzazione energetica dei rifiuti: l'impianto di

termovalorizzazione Silla 2 di Milano", Università degli studi di Siena, Facoltà di Economia "R.M. Goodwin", Corso di Laurea in Economia Ambientale A. A. 2006 – 2007.

[6] Atti del convegno "Raccolta differenziata e termovalorizzazione: un modello integrato", Milano 7 maggio 2008.

[7] BSB Prefabbricati s.r.l.. Relazione Tecnica Descrittiva dell'impianto, marzo 2008.

[8] Autorità regionale per la vigilanza dei servizi idrici e di gestione dei rifiuti urbani Regione Emilia Romagna (relazione a cura dell'ing. A. Andretta), Analisi prezzi medi impianti Anno 2009 - Le Tariffe per il recupero e lo smaltimento dei rifiuti urbani per tipologia e caratteristiche degli impianti, gennaio 2010.

[9] Position paper of DG ENTR / G2 on the classification and labelling of preparations with extreme ph values ($11.5 < \text{ph} < 2$).

[10] Ausilio tecnico-normativo alla classificazione dei rifiuti con valori estremi del pH in relazione alla nota ARPAV prot.n.149502/2010, ARPAV, maggio 2011.

[11] F. Marchese, G. Genon, Full Scale Tests of Short-Term Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash Weathering Before Landfill Disposal, American Journal of Environmental Sciences 5 (4): 569-576, 2009.

[12] Y. Dote e T. Sehitto, *Evaluation of elusion rate of alkalinity from bottom ash for a long term period*, Proceedings Sardinia 2007.

[13] M. Grosso, L. Rigamonti, L. Biganzoli "Presentazione dello studio CiAl Consorzio imballaggi alluminio - Federambiente "Separazione e recupero dei metalli e valorizzazione delle scorie di combustione dei rifiuti urbani", Milano, 4 maggio 2010.

[14] O. Hjelm et al., *Environmental impacts of MSWI bottom ash utilisation in road construction - results from a large scale demonstration site*, Proceedings Sardinia 2007.

[15] Y. Hu et al., *Metal distribution in Los Angeles MSWI bottom ash*, Proceedings Sardinia 2007.

[16] P. Plescia, G. Paoloni, M. Amor Tocino, G. Furia, Scorie pesanti da incenerimento dei rifiuti solidi urbani, Recycling novembre 2006.

[17] Sabbas T., Poletini A., Pomi R., Astrup T., Hjelm O., Mostbauer P., Cappai G., Magel G., Salhofer S., Speiser C., Heuss-Assbichler S., Klein R., Lechber P., 2003, Management of municipal solid waste incineration residues, Waste Management, 23 (1), 61-88.

[18] Quina M.J., et al., 2008, *Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview*, Waste Management, 28, 2097-2121.

[19] IAWG 1997.

- [20] A. M. de Sousa, L. Visconte, C. Mansur and C. Furtado, *Silica sol obtained from rice husk ash*, Chemistry & Chemical Technology N° 4, 2009, 321-326.
- [21] F. Bonciarelli e U. Bonciarelli, *Coltivazioni Erbacee*, Bologna, Calderini Edagricole, 2002.
- [22] R. Prasad and M. Pandey, *Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 2012 <http://bcrec.undip.ac.id>.
- [23] Ente Nazionale Risi - <http://www.enterisi.it>.
- [24] J.A. Junkes, V.P. Della, W. Acchar, A.P.N. Oliveira, D. Hotza, *Ceramurgia e ceramica acta*, 2006, 141-145.
- [25] Università di Brescia, Dip. Di Ingegneria Meccanica e Industriale, XRD: Diffraattometria dei Raggi X, www.chem4tech.it.
- [26] A. Muthadhi, R. Anitha, S. Kothandaraman, *Rice husk ash, properties and its use; a review*, IE(I) Jurnal CV, vol. 88, 2007.
- [27] M. A. Hamad and I.A. Khattab, *Thermochem. Acta.*, 1981.
- [28] U.Kalapathy, A. Proctor, J. Shultz, *A simple method for production of pure silica from rice hull ash*, Bioresource Technology, 2000, 257-262.
- [29] M. Y. A. Fuad, M. Jamludin, Z. A. M. Ishak and A. K. M. Omar, *Int. J. Polym. Mater.* 19 (Iss 1/2) (1993).
- [30] H. Ismail, U. S . Ishiaku, A. A. Axhar and Z. A. M. Ishak, *J. Elast. Plast.* 29 (Iss 4) (1997) 270.
- [31] Z. A. M. Ishak, A. Abubaker, U. S . Ishiaku, A. Hashim and B. Azahari, *Eur. Polym. J.* 33 (Iss1) (1997).
- [32] H. Ismail and F . L. Chung, *Iran. Polym. J.* 7 (Iss 4) (1998).
- [33] H. Ismail, M. N. Nasaruddin and U. S . Ishiaku, *Polym. Test.* 18 (Iss 4) (1999) 287.

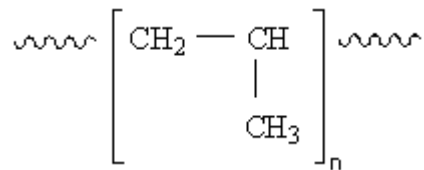
Capitolo 2

Il polipropilene

In questo capitolo si andranno a trattare le principali caratteristiche del polipropilene, i metodi per produrlo, i suoi vari campi d'impiego attuali, anche quelli che lo vedono come matrice per lo sviluppo di compositi ad alte prestazioni.

2.1 Struttura chimica e caratteristiche

E' il polimero del propilene ed è rappresentato dall'unità strutturale:



Il polipropilene viene prodotto mediante polimerizzazione del propilene. La disposizione dei gruppi CH₃ all'interno delle catene macromolecolari ne influenza le caratteristiche. Si possono quindi suddividere in:

- PP *isotattico*, dove la maggior parte dei gruppi CH₃ possono essere disposti sullo stesso lato della catena;
- PP *sindiotattico*, dove i gruppi di CH₃ sono disposti in modo alternato sul lato opposto della catena principale;
- PP *atattico*, dove i gruppi CH₃ sono distribuiti in modo statistico lungo la catena.

La stereoregolarità delle catene polimeriche, e di conseguenza la cristallinità del polimero, determinano le proprietà fisiche-meccaniche: il polimero cristallino presenta notevole durezza, punto di fusione e caratteristiche meccaniche elevate. Il polimero amorfo (atattico) presenta caratteristiche del tutto opposte, ed appare come un elastomero non vulcanizzato.

Il polipropilene isotattico è un polimero cristallino che fonde a 177°C; il prodotto commerciale (PP) invece, contiene modeste percentuali di polimero atattico (5%), fonde a 165-170°C e può essere utilizzato fino a 130°C senza subire deformazioni. Tale caratteristica unita ad un'elevata durezza, all'assenza di fenomeni di infragilimento a contatto con solventi polari, al buon aspetto superficiale ed al basso peso specifico, gli ha consentito una notevole affermazione nei più disparati settori applicativi.

Le principali proprietà fisiche, meccaniche ed elettriche sono riassunte nella Tab. 2.1 [1].

Tabella 2.1 Principali caratteristiche del polipropilene

Caratteristica	Valore
Peso specifico a 20° C, g/cm ³	0.90-0.91
Temperatura di fusione, °C	164-170
Carico di rottura a trazione, kg/cm ²	300-400
Allungamento a rottura, %	500-700
Rigidità flessionale, kg/cm ²	12000-16000
Resilienza Izod (con intaglio), kg/cm	5-50
Durezza Rockwell (scala R)	85-95
Calore specifico, cal/g °C	0.46
Punto di rammollimento Vicat (carico 5 kg), °C	85
Resistività di volume, ohm/cm	>10 ¹⁶
Rigidità dielettrica, kV/mm	30-32
Costante dielettrica, a 10 ⁶ cicli/sec	2.0-2.1

In generale il PP presenta un'ottima resistenza agli agenti chimici, sia acidi che alcalini ed è insolubile in tutti i solventi organici a temperatura ambiente. Il polipropilene cristallino si scioglie nei solventi aromatici e in quelli clorurati a temperature superiori ai 110°C mentre il polipropilene atattico è invece solubile in etere e solventi idrocarburi anche a temperature inferiori.

È da notare però che la presenza di legami idrogeno-carbonio terziario rende il PP particolarmente sensibile alla degradazione per azione del calore, dell'ossigeno e dei raggi ultravioletti. I residui catalitici, in particolare il titanio, accelerano questi fenomeni e rendono, quindi, necessaria la loro rimozione. L'impiego di appropriati agenti stabilizzanti permette comunque di utilizzare il prodotto anche ove sono previste esposizioni per tempi lunghi all'aria a temperature elevate.

La principale carenza dei manufatti di PP è la scarsa resilienza all'urto che il prodotto presenta alle basse temperature ($T < 0^{\circ}\text{C}$).

2.2 Produzione commerciale

Attualmente l'industria petrolchimica rende disponibili ingenti quantità di propilene.

Pur essendo nota da tempo la possibilità di polimerizzare il propilene i catalizzatori utilizzati portavano a polimeri amorfi che avevano trovato scarso impiego in campo industriale.

Nel 1955 il Prof. Natta, utilizzando particolari catalizzatori stereospecifici costituiti da sali di titanio e alluminio alchili, riuscì ad ottenere polimeri stereo-ordinati del propilene ad alto peso molecolare, che presentavano interessanti caratteristiche applicative.

L'importanza di tale scoperta, riconosciuta peraltro con l'assegnazione del premio Nobel per la Chimica nel 1963, risiede nel fatto che per la prima volta si è riusciti a ordinare nella macromolecola lunghe sequenze di unità monomeriche aventi tutte la stessa configurazione sterica (isotassia). Il grado di ordine delle singole catene dipende dal sistema catalitico utilizzato e dalla temperatura di polimerizzazione.

Questi nuovi sistemi catalitici misero ben presto a disposizione una nuova generazione di polimeri cristallini di cui il polipropilene rimane il rappresentante più qualificato sia per caratteristiche di impiego che per volumi di mercato raggiunti.

I processi industriali per la produzione di polipropilene si sono evoluti nel tempo, ma alla base è rimasto sempre l'utilizzo dei *catalizzatori di tipo Natta* che generalmente sono costituiti da tre componenti: tricloruro di titanio, alluminio dietil monocloruro, e una base di Lewis, per minimizzare la formazione di polimero atattico. Il tenore di polimero isotattico ottenibile varia da 88 a 94% e dipende, oltre che dalla natura della base di Lewis impiegata, dalla temperatura di polimerizzazione e dal peso molecolare del polimero prodotto. Il prodotto commercializzato ha un contenuto di isotattico intorno al 95%.

L'ultima tecnologia sviluppata industrialmente per la produzione di polipropilene è costituita dal *processo in fase gas* studiata da BASF (1969-70). Il processo presenta un basso numero di stadi ed è costituito dal reattore di polimerizzazione seguito dal recupero del monomero non reagito e dall'essiccamento e granulazione del polimero. Esso impiega un reattore a letto fluido in cui la miscela di reazione consiste in polipropilene in polvere, fluidizzato da una corrente di polipropilene gassoso.

Il propilene viene introdotto allo stato liquido dal basso; mentre i componenti del catalizzatore sono introdotti separatamente nella zona agitata del letto fluidizzato, nella parte superiore del reattore è collegato un sistema di filtri e cicloni per trattenere le particelle fini di polimero trascinate dal monomero gassoso. La polimerizzazione è condotta a 65-70°C e 20-30 atm ed il calore di reazione è asportato per evaporazione del monomero. Il polimero prodotto, previo allontanamento del monomero non reagito, è trattato con vapore di ossido di propilene, per disattivare il catalizzatore e neutralizzare il cloro in esso contenuto. Il processo non prevede l'estrazione del polimero atattico, che è presente nella misura del 5-6% peso rispetto al polimero totale. Il propilene recuperato è purificato e inviato al riciclo [2].

2.3 Applicazioni

Il motivo della rapida affermazione del PP è dato dal fatto che essa rappresenta la materia plastica più leggera oggi presente sul mercato.

Le particolari caratteristiche del PP permettono un campo d'impiego estremamente vasto ed i principali settori d'applicazione sono [3]:

- Lavorazioni per stampaggio ad iniezione: rivestimenti interni di vetture, sistemi di ventilazione, cruscotti portastrumenti, elementi di carrozzeria, serbatoi di espansione; ed anche articoli di consumo quali bicchierini e confezioni per alimentari, valigie da viaggio o portautensili, contenitori in generale e parti funzionali per piccoli elettrodomestici.
- Soffiatura: produzione in serie di recipienti per liquidi con contenuti fino a 5 lt., impianti di ventilazione in autovetture, componenti elettroniche (antistatiche) e tavole da surf.
- Estrusione: tubi sotto pressione per acqua calda o di scarico, profilati, lastre, rivestimenti di cavi, nastri per imballaggio.

2.4 Un possibile riempitivo di rinforzo per il polipropilene: le fibre di vetro

Il PP rinforzato con fibre di vetro è disponibile con fibre di vetro macinate o tagliate. Le fibre di vetro corte aumentano la rigidità e la tenacità, mentre le fibre più lunghe aumentano ulteriormente la resistenza e lo scorrimento. La cooperazione di entrambe contribuisce a migliorare le caratteristiche esposte in precedenza. Le fibre di vetro molto lunghe provocano un ritiro anisotropo dovuto all'orientamento delle fibre (con conseguente pericolo di distorsione), superfici opache e maggior usura dell'utensile.

La produzione specifica dei serbatoi di espansione effettuata dalla Seeber, viene realizzata mediante polipropilene omopolimero e polipropilene caricato con fibre di vetro corte al 10%; segue una tabella delle caratteristiche dei due materiali come confronto.

Tabella 2.2 Confronto delle proprietà dei polipropileni [4]

Caratteristiche	Unità di misura	PP-H omopolimero	PP-GF 10%
Densità (fase liquida)	g /cm ³	0.712	0.7909
Densità (fase solida)	g/cm ³	0.906	0.995
Modulo di scorrimento	MPa	481	680.77
Modulo elastico	MPa	1340	1724-2404
Temperatura di transizione	°C	133	129
Calore specifico	J/kg °C	2891	2782
Conducibilità termica	W/m °C	0.16	0.14
Rigidità elettrica	KV/mm	35-40	45
Costante dielettrica a 100 Hz	-	2.3	2.4-3
Resistenza di superficie specifica	Ohm	> 10 ³	> 10 ³
Assorbimento di acqua a 23 ° C,saturazione	%	< 0.2	< 0.2
Assorbimento di umidità a 23 °C/50%u.r.,saturazione	%	< 0.1	< 0.1

Come si può osservare le differenze fra i due materiali non sono molto marcate però, l'introduzione delle fibre di vetro comporta il vantaggio di una maggiore stabilità dimensionale; per contro, la carica vetro provoca un ritiro dipendente dall'orientamento delle fibre [5].

Bibliografia

- [1] P. Edward, J. Moore, *Polypropilene Handbook*, Hanser Publisher, New York 1996.
- [2] F. Ciardelli, M. Farina, P. Giusti, S. Cesca, *Macromolecole scienza e tecnologia*, Pacini Editore, Pisa.
- [3] P. Galli, J. C. Haylock, T. Simonazzi, *Polypropilene: Structure, blends and composites*, Chapman & Hall, London 1995.
- [4] H. Saechtling, *Manuale delle materie plastiche*, Ed. Tecniche nuove, Milano, 8^a edizione.
- [5] J.L. Thomason, *The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene*, European Owens Corning Fiberglas, Battice, Belgium 2002.

Capitolo 3

Stato dell'arte sui compositi polimero - ceneri

In questo capitolo verrà esposta una panoramica sintetica degli studi già condotti in merito all'utilizzo delle bottom e fly ash per lo sviluppo di compositi a matrice polimerica termoplastica di vario tipo (PE, PET, PP, PVC, ecc). I casi trattati di seguito saranno esposti separatamente proprio a seconda della differente matrice impiegata.

Nella prima parte del capitolo, verranno riportati i risultati ottenuti dallo studio effettuato nel 2013 dal gruppo di ricerca di Ingegneria dei Polimeri del Dipartimento di Ingegneria Industriale (DII) dell'Università di Padova, in collaborazione con l'Università di Brescia, riguardante la sperimentazione del progetto COSMOS per lo sviluppo di compositi polimerici a base di polipropilene. Sempre nella prima parte del capitolo verranno riportati anche i risultati relativi a sperimentazioni condotte su compositi polimerici ai quali sono state addizionate ceneri leggere provenienti da centrali termoelettriche a carbone impiegate tali e quali senza subire alcun processo di inertizzazione. Nella seconda parte, invece, verranno considerati i risultati ottenuti da sperimentazioni che hanno riguardato l'utilizzo delle ceneri pesanti (bottom ash), sempre considerando matrici polimeriche termoplastiche.

3.1 Compositi a matrice polimerica termoplastica + fly ash (FA)

3.1.1 Sperimentazione del progetto Cosmos su compositi polimerici termoplastici a base polipropilene (PP)

Nel 2013 il gruppo di ricerca di Ingegneria dei Polimeri del Dipartimento di Ingegneria Industriale (DII) dell'Università di Padova, in collaborazione con l'Università di Brescia, ha condotto uno studio riguardante l'efficacia nell'utilizzo di cenere inertizzata proveniente da

incenerimento di rifiuti solidi urbani, denominata COSMOS, come riempitivo rinforzante nei compositi termoplastici a base di polipropilene. Per l'ottenimento del COSMOS, sono state usati tre diversi tipi di cenere: ceneri da incenerimento di rifiuti solidi urbani (MSWI fly ash), ceneri da processi di desolforazione di fumi (FGD), e ceneri leggere da combustione di carbone. L'inertizzazione è avvenuta tramite l'aggiunta del 25% in peso di una soluzione di silice colloidale miscelata alle ceneri appena menzionate, composta, rispettivamente, dalle seguenti proporzioni: 65, 20, e 15% in peso; come matrice polimerica, invece, si è usato un PP omopolimero per stampaggio ad iniezione. Per la preparazione dei compositi è stato usato un estrusore bivate co-rotante con diametro vite pari a 25mm, un rapporto L/D = 27, e una velocità di miscelazione di 50rpm, ottenendo varie miscele contenenti, rispettivamente, 5, 15, e 30% in peso di filler, senza l'aggiunta di alcun compatibilizzante. È stata considerata anche la formulazione al 30% di COSMOS lavorando a 100rpm, quindi a maggiore energia specifica di miscelazione. Le prove di caratterizzazione eseguite hanno riguardato: lo studio delle proprietà strutturali e microstrutturali, mediante diffrattometro; morfologiche superficiali, utilizzando un microscopio SEM; meccaniche, eseguendo prove a trazione e flessione; resistenza all'impatto, sono state eseguite delle prove di resilienza Izod. Inoltre, sono state caratterizzate la stabilità termica, da prove termogravimetriche TGA; analisi della DTUL (deflection temperature under load), da prove di analisi dinamico-meccaniche; ed infine valutazione del grado di cristallinità e della temperatura di fusione, mediante analisi DSC. Le prove di caratterizzazione fisica e morfologica hanno evidenziato come, in presenza di favorevoli condizioni di miscelazione allo stato fuso, l'aggiunta di COSMOS porti ad un miglioramento nelle proprietà meccaniche rispetto a quelle del PP tal quale, in particolar modo dei moduli a flessione, della resistenza a flessione e della temperatura di deflessione sotto carico (HDT). Un parametro di notevole importanza si è rivelato essere anche la velocità di miscelazione durante il compounding, che, se non ben ponderata, può portare alla presenza di agglomerati micro strutturati nel compound finale, e, se unita ad un fenomeno di transizione duttile-fragile, conduce ad un netto decremento dell'allungamento a trazione, senza però influire sul comportamento ad impatto. Dalle misure convenzionali XRD e dalle analisi DSC, l'aggiunta di COSMOS ha effetti anche sulla struttura e sulla cristallinità delle catene polimeriche, agendo inoltre da agente nucleante per la matrice polimerica (con possibilità di riduzione dei tempi ciclo in fase di stampaggio). Da ultimo, nelle prove termogravimetriche, su campioni caricati al 30% di COSMOS si è potuto notare un incremento di circa 30°C della T alla quale si ha il 50% di perdita in peso del composito[1].

3.1.2 Studi su compositi a base PP con ceneri leggere caricate

Da una università del Canada sono state valutate le proprietà meccaniche (trazione, flessione, impatto), termiche (HDT) e fisiche (densità) dei compositi a matrice di polipropilene (PP) addizionata a ceneri leggere (fly ash) provenienti da una centrale elettrica a carbone del Canada. Per la preparazione dei compositi sono state usate tre differenti intervalli dimensionali delle particelle (<160µm, <50µm, e <25µm), e considerate due formulazioni differenti a base di polipropilene, distinguendole in maleicate e non maleicate, dove solo nelle prime è stato impiegato l'agente compatibilizzante.

Dalle prove a trazione si è trovato che l'aggiunta delle fly ash al PP porta ad un incremento notevole del modulo a trazione del materiale, cosa analoga avviene con l'aumento delle dimensioni particellari del filler aggiunto. L'agente accoppiante, in questo caso, contribuisce all'aumento del modulo a trazione. L'aggiunta del filler penalizza invece l'allungamento a snervamento del materiale, come pure la resistenza a trazione nelle formulazioni non maleicate. Le prove a flessione hanno mostrato un effetto positivo del filler sui valori del modulo, sia nelle formulazioni maleicate che in quelle non maleicate. Anche dalle prove termiche risultava che il filler porta ad un miglioramento, evidenziato da un incremento dell'HDT fino al 20%, erano invece ininfluenti il quantitativo e le dimensioni particellari delle ceneri aggiunte, così come la presenza dell'agente accoppiante. Le prove ad impatto hanno evidenziato una diminuzione della resistenza (ad impatto) all'aumentare del filler aggiunto. Inaspettatamente, la resistenza ad impatto della formulazione non maleicata risultava notevolmente superiore a quella maleicata. Da ultimo, le prove di densità hanno mostrato come l'aggiunta del filler migliora la densità dei compositi, contrariamente alle dimensioni particellari delle ceneri e alla presenza dell'agente accoppiante, che risultavano essere ininfluenti [2].

Nel 2010 sono stati sviluppati dei compositi utilizzando Polipropilene riciclato (RPP), da impiegare come matrice, e fly ash come riempitivo, con un rapporto in peso pari a 1:1. Si sono usati anche due differenti agenti accoppianti in modo da migliorare l'adesione filler-matrice: un agente di tipo silano (VTMO) e un Polipropilene maleicato (Epolene G 3003).

Dalle prove di caratterizzazione effettuate si è visto come il VTMO si era legato chimicamente sia alla matrice di polimero che alle particelle di cenere, contrariamente all'Epolene, che tendeva solo a ricoprire le particelle del filler senza stabilire con esse un legame efficace. Questo spiega il perché si è avuto un miglioramento solo nelle proprietà dei

compositi trattati con VTMO. I compositi con il 6 % in peso di VTMO hanno infatti mostrato, rispettivamente, un incremento dell' 11 e del 15% nella resistenza a flessione e nel modulo, rispetto a quelli non trattati; anche la resistenza all'assorbimento d'umidità e la stabilità termica sono migliorate. Ciò dimostra quanto le particelle di fly ash, se adeguatamente modificate in superficie, possano fungere da efficace riempitivo di rinforzo nei compositi con matrice di polipropilene riciclato [3].

Sempre nel 2010 un gruppo di ricerca spagnolo in collaborazione con uno brasiliano, ha svolto una ricerca riguardante lo sviluppo di materiali compositi miscelando le ceneri leggere come riempitivi, derivanti dalla combustione di biomasse per la produzione di energia elettrica, aggiunti ad una matrice di polipropilene isotattico (PP). I compositi con il 60 % in peso di cenere aggiunta hanno previsto distintamente l'impiego di uno tra i seguenti tre agenti accoppianti differenti per i loro gruppi reattivi funzionali: amina (GF96), vinile (XL10) e vinil-benzilamina (Z-6032).

Le prove a trazione uniassiale, hanno mostrato come l'aggiunta di fly ash non trattata all'interno del PP tenda a rendere i materiali più duri e fragili, con un significativo incremento del modulo di Young, accompagnato però da una diminuzione della resistenza a trazione e dell'allungamento a rottura. Con l'aggiunta delle fly ash si è osservato un miglioramento dello storage e del loss modulus. Le prove di durezza, le prove termiche e di analisi delle superfici di frattura hanno confermato quanto visto nelle prove a trazione uniassiale effettuate precedentemente. Dai risultati ottenuti si desumeva che l'agente di accoppiamento più appropriato per i compositi PP/ fly ash trattati era quello con il gruppo funzionale vinilico (XL10), e che l'incorporazione della cenere nel polipropilene conferiva ai materiali ottenuti dei vantaggi solo in termini di durezza, aumentandone però la fragilità e l'instabilità [4].

3.1.3 Studi su compositi a base Polietilene (PE) con ceneri leggere caricate

Nel 2007 in Thailandia sono state svolte ricerche in merito alla valutazione delle effetti portati da ceneri leggere addizionate a una matrice di polietilene a media densità (MDPE) durante il processo di stampaggio rotazionale.

Il MDPE è stato miscelato alla fly ash in due modi: a secco (dry-blending) o allo stato fuso (melt-compounding).

Dalle prove a trazione si è notato che la percentuale di allungamento a rottura dei campioni dry-blended si riduceva notevolmente in seguito all'aggiunta della fly ash; nei melt-blended, invece, la diminuzione risultava essere proporzionale alla percentuale in peso di filler addizionato. La resistenza a rottura diminuiva, anche se non significativamente. Nei campioni melt-compounded i valori si mantenevano grossomodo costanti fino al 10% in peso di cenere, per poi diminuire al 20%. Nei campioni dry-blended la resistenza allo snervamento diminuiva lentamente con l'aumento di filler. Nei test a flessione, la resistenza a snervamento aumentava lentamente fino al 10% in peso di filler per poi dimezzarsi rapidamente con il 20%, diversamente è avvenuto per i campioni dry-blended. La fly ash non è sembrata avere nessuna influenza sulla durezza della superficie del PE. L'aggiunta di una piccola quantità di fly ash portava ad una brusca diminuzione della resistenza all'impatto ed elasticità nel MDPE. Miglioramenti si sono osservati in alcuni incrementi nel modulo e nell'HDT, proporzionalmente al contenuto di fly ash nei campioni miscelati allo stato fuso. La qualità dei pezzi stampati si è mantenuta solo per basse percentuali (inferiori al 5%) di filler aggiunto, portando a supporre una bassa sinterizzabilità del compound. Si è notato, inoltre, un certo grado di segregazione tra la polvere di PE e le particelle di fly ash lungo la sezione trasversale della parte stampata [5].

Atikler et al. [6] hanno considerato le proprietà morfologiche e meccaniche di compositi costituiti da polietilene ad alta densità (HDPE) addizionato a carbonato di calcio e FA trattate superficialmente con un silano (3-amino propyl triethoxy silano). In questo caso l'effetto dell'aggiunta del filler e del trattamento superficiale tramite silano si era tradotto in notevoli incrementi delle proprietà meccaniche dei compositi; ciò era stato confermato anche dall'applicazione del modello di Pukanszky. La microscopia al SEM sulle superfici di frattura aveva mostrato la migliore adesione interfacciale ottenuta proprio grazie al trattamento con il silano.

Ahmad e Mahanwar [7] hanno studiato l'effetto della fly ash sulle proprietà meccaniche del HDPE, considerando tre differenti dimensioni delle particelle della FA (fly ash) aggiunta. Dalle prove meccaniche si è trovato che l'aggiunta delle fly ash portava ad un incremento delle resistenze e dei moduli, sia a trazione che a flessione, contrariamente all'allungamento a trazione che si riduceva drasticamente per concentrazioni di FA (fly ash) superiori al 10%. Fino a circa il 15% di cenere aggiunta la resistenza ad impatto decresceva, mentre non si riduceva in modo rilevante per ulteriori incrementi. Avevano trovato, inoltre, che le particelle di FA più piccole portavano a maggiori incrementi di resistenza ed allungamento; il modulo e

la resistenza ad impatto, invece, non sembravano dipendere dalle dimensioni particellari del filler impiegato.

Biglari e Kole [8] hanno studiato la conduttività termica e il coefficiente di espansione termica (CTE) di compositi con HDPE e FA, trovando che l'aggiunta di quest'ultime migliorava entrambe le proprietà analizzate, notando inoltre che la conduttività termica effettiva per l'HDPE contenente il 70% in volume di FA quasi raddoppiava rispetto a quella del HDPE tal quale.

Satapathy et al. [9] hanno considerato la miscelazione allo stato fuso del polietilene (PE) di riciclo da rifiuto solido urbano (MSW), gomma riciclata (RR) e FA in differenti proporzioni, studiando le proprietà meccaniche e dinamico-meccaniche delle varie miscele di composito sia in presenza che in assenza di agente accoppiante silano (Si-69), trovando che proprio in presenza di quest'ultimo la resistenza a flessione, la resistenza a trazione, il modulo a flessione e le proprietà di durezza risultavano migliorate.

Riassumendo, dagli studi appena menzionati riguardanti i compositi a base PE, appare evidente come la modifica superficiale delle FA unita alla compatibilizzazione conduce ad un considerevole miglioramento delle proprietà, che nella fase di preparazione sono influenzate da molti fattori, ad esempio dalla dispersione uniforme delle FA nella matrice polimerica [10].

3.1.4 Studi su compositi a base PET con ceneri leggere caricate

Nel 1998 l'Università del Missouri, assieme a quella statale dell'Iowa negli USA, ha condotto studi sull'utilizzo delle FA provenienti da una centrale elettrica a carbone, come filler in compositi aventi matrice costituita da bottiglie per bevande in PET riutilizzate.

Dai test effettuati è apparso che le FA aggiunte non sono servite unicamente da riempitivi per i compositi, ma si sono dimostrate utili anche come conduttori termici, inibitori di decomposizione e agenti lubrificanti. Grazie all'aggiunta delle FA è migliorata non solo la resistenza a compressione dei compositi ma anche i processi di fusione e miscelazione: si è riscontrato, infatti, che la resistenza a compressione è aumentata fino al 53% per contenuti di FA aggiunta fino al 50%. L'assorbimento d'umidità si è mostrato trascurabile. L'incremento da 0 a 50% del contenuto di FA addizionate ha portato ad una riduzione della contrazione lineare del materiale passando dal 3.9 al 0.54%. I diagrammi delle analisi XRD hanno mostrato che non ci sono state reazioni chimiche tra il PET e le ceneri; infine, dai risultati ottenuti, si è potuto affermare che, grazie alla bassa densità e l'alta resistenza a compressione,

questo materiale composito presenta buone potenzialità per essere impiegato come materiale alternativo nel settore delle costruzioni [11].

3.1.5 Studi su compositi a base PVC con ceneri leggere caricate

Una ricerca condotta da una università in Indonesia, per la precisione a Medan, capoluogo della Sumatra Settentrionale, ha trattato l'aggiunta delle fly ash in miscele di copolimero costituito da polivinilcloruro riciclato (PVCr) e gomma acrilonitrile butadiene NBR, dove il rapporto di miscelazione del PVCr/NBR è stato di 50/50 percentuale in peso.

Dalle prove a trazione eseguite si è osservato che l'aggiunta di filler porta a un decremento della resistenza a trazione, dovuto ad un minor grado di interazione filler-matrice, con conseguente possibilità di pull-out delle particelle. Si è notato anche un decremento dell'allungamento a rottura E_b , Similmente alla resistenza a trazione, anche l'allungamento a rottura è diminuito con l'aggiunta di cenere, con conseguente passaggio della modalità di frattura da duttile a fragile. Le analisi morfologiche al SEM hanno evidenziato come, all'aumentare di cenere aggiunta, essa tende maggiormente a formare degli agglomerati che per il composito avrebbero costituito dei punti di fragilità, a causa della costante presenza di porosità interne [12].

3.1.6 Altri studi svolti sull'impiego delle ceneri leggere

Nel 2004 l'università statale di New York, in collaborazione con quella di Buffalo, ha valutato l'impiego delle FA e silice pirogenica come additivi per il miglioramento della schermatura dall'interferenza elettromagnetica (EMI) nei compositi a matrice cementizia. Non sono stati usati aggregati, né fini né grossolani. Con il fine di confermare che l'ossido di ferro, contenuto sia nelle FA che nella silice pirogenica, è un componente che potenzia la EMI, è stata valutata l'efficacia del Fe_2O_3 e del Fe_3O_4 in essi contenuti.

Dalle prove eseguite si è potuto notare come l'uso delle fly ash come additivo abbia portato ad un effettivo ed efficace miglioramento delle proprietà della pasta cementizia nei confronti della EMI, dovuto ad un incremento dell'assorbimento e della riflessione della radiazione, sia alla frequenza di 1.0 che a 1.5 GHz. Il Fe_2O_3 nella fly ash contribuiva alla schermatura, contrariamente alla silice pirogenica, che risultava avere un debole effetto sull'efficacia schermante, nonostante portasse ad un leggero decremento della resistività [13].

Nel 2010 in India sono state condotte delle ricerche per confrontare le performances di due tipi differenti di compositi aventi matrice di PEEK, usando fly ash (FA) e mica, rispettivamente, come riempitivi aggiunti in quantità compresa tra il 5 e il 30% in peso.

Dai test condotti si è potuto notare come la resistenza a trazione, il modulo a trazione ed il modulo a flessione siano aumentati in seguito all'incorporazione del filler alla matrice di PEEK, in entrambi i casi, sia per le FA che per la mica. Il modulo a trazione dei compositi PEEK-FA è risultato superiore rispetto a quelli con la mica. L'incremento ottimale di resistenza si è verificato per entrambi i tipi di compositi, in corrispondenza al 20% in peso di filler aggiunto, mentre invece per maggiori quantitativi di filler (30%) la resistenza a trazione e quella a flessione sono state penalizzate, contrariamente al modulo a trazione che è aumentato considerevolmente. Per quanto riguarda la resistenza all'impatto Charpy, nei compositi PEEK-FA essa è diminuita, cosa non avvenuta per quelli con la mica. Entrambi i tipi di compositi hanno mostrato un notevole miglioramento nel LOI rispetto al PEEK puro al 30% in peso di filler aggiunto, aumentandolo dell' 11% e del 24%, rispettivamente, nel caso delle FA e in quello della mica. Il modulo dinamico dei compositi a base PEEK è aumentato di oltre il 133%, indicando un aumento delle proprietà meccaniche ad alta temperatura. Complessivamente si può affermare che la mica ha mostrato maggiori proprietà rinforzanti rispetto alle FA, ciò è stato confermato anche dalle prove frattografiche effettuate al SEM [14].

Altre ricerche, avvenute in Giappone, hanno riguardato la valutazione degli effetti di fly ash (FA) addizionate al policarbonato (PC) per migliorarne il comportamento al fuoco.

Dai risultati ottenuti dalle prove, si è trovato che l'aggiunta delle fly ash migliorava notevolmente l'effetto ritardante di fiamma, in particolare, con fly ash dalle dimensioni particellari relativamente piccole, comunque inferiori ai 10 μ m. L'aggiunta eccessiva di filler, oltre il 30% in peso, portava ad una degradazione delle caratteristiche meccaniche e della stampabilità del materiale. Il policarbonato con il 25% in peso di fly ash ha mostrato delle buone proprietà meccaniche e stampabilità, confrontabili con quelle del policarbonato ritardato alla fiamma con il 10% in peso di fibre di vetro, proprietà che possono essere ulteriormente migliorate se viene impiegato un particolare plastificante, dotato di una resistenza termica relativamente alta, con l'effetto collaterale di migliorare la fluidità del polimero [15].

In India, grazie alla collaborazione del dipartimento di Ingegneria dei Polimeri e quello di fisica applicata, è stato analizzato l'effetto delle FA, usate come riempitivo secondo con tre

differenti concentrazioni e dimensioni particellari (25-45 μ m, 90-105 μ m e 150-180 μ m), sulle proprietà di compositi aventi matrice costituita da elastomeri termoplastici a base poliestere (Hytrel[®])

Dalle prove svolte, in seguito all'aggiunta delle FA al polimero, si sono osservati miglioramenti nella sua rigidità, resistenza e stabilità termica, cosa non avvenuta per l'allungamento a rottura, che è diminuito fortemente; c'è stato, inoltre, un notevole incremento della resistenza a flessione, modulo a flessione e della resistenza elettrica, contrariamente alla resistenza all'impatto che è diminuita, a causa della riduzione nell'elasticità del materiale. Le proprietà termiche dei compositi sono migliorate, grazie ad una più omogenea distribuzione delle dimensioni dei cristalliti. Dalle analisi morfologiche si è inoltre osservata una buona dispersione del filler nella matrice. Si è potuto notare che i compositi che mostravano un notevole miglioramento delle loro proprietà complessive (meccaniche ed elettriche) erano quelli contenenti le particelle di FA a minori dimensioni [16].

Presso l'Università del Michigan negli USA, è stato condotto uno studio con il proposito di migliorare il processo di purificazione della FA mediante la separazione della frazione più fine, e successivamente valutarne le performance come additivo per plastiche. La valutazione della FA purificata come filler per materie plastiche, in combinazione con l'utilizzo di un agente accoppiante a base silanica (Dow Corning Z-6032), è stata condotta considerando tre tipologie di polimeri: polipropilene (PP), polietilene a bassa densità(LDPE) e polietilene ad alta densità(HDPE), che sono stati mescolati singolarmente alla frazione fine di cenere e all'additivo commerciale carbonato di calcio. I tre diversi compound sono stati infine usati per produrre due differenti componenti per il settore automotive da Chrysler e da General Motors. Dalle prove eseguite si è potuto desumere che la FA tal quale può essere processata per produrre polveri pure a particelle fini con caratteristiche appropriate per essere applicate come filler per materie plastiche. La distribuzione dimensionale delle particelle è apparsa più ristretta rispetto a quella di due filler commerciali comparabili, tuttavia la lucentezza è risultata essere molto più bassa di quella dei filler commerciali carbonato di calcio e aluminosilicato, che ne limita l'utilizzo alla produzione di componenti di colore nero/scuro. I compound di PP, LDPE e HDPE con FA fine hanno presentato una stampabilità equivalente o addirittura migliorata per la produzione, a confronto del filler commerciale carbonato di calcio, oltre a resistenze e moduli di Young equivalenti o migliorati, contrariamente all'allungamento, che non è stato così buono come quello degli stessi polimeri con il

carbonato di calcio addizionato. Il composito LDPE/FA si è mostrato superiore in tutte le proprietà meccaniche misurate a vari livelli di carico. Il filler costituito da cenere rivestita con l'agente di accoppiamento silano Dow Corning Z-6032 ha portato ad un legame efficace con i rispettivi polimeri. Da ultimo, i compositi polimero-FA impiegati per la produzione di parti per il settore automotive, non hanno mostrato differenze nella stampabilità ad iniezione, qualità superficiale e precisione dimensionale a confronto con i compound polimerici additivati con filler commerciali [17].

Bibliografia

- [1] M. Modesti¹, M. Brisotto², A. Gianoncelli², L. E. Depero², E. Bontempi², A. Lorenzetti¹, *Processing and Properties of Polypropylene-Based Composites Containing Inertized Fly Ash from Municipal Solid Waste Incineration*, ¹Department of Industrial Engineering - University of Padova, ²INSTM and Chemistry for Technologies Laboratory - University of Brescia, 2013.
- [2] M. Biagini, A. Paris, J. McDaniel, and VaclavKovac, *Utilisation of fly ash as a filler in plastics*, Industrial Research and Development Institute, and Ontario Power Generation Inc., Canada.
- [3] K. Das, D. Ray, K. Adhikary, N.R. Bandyopadhyay, A.K. Mohanthy and M. Misra *Development of Recycled Polypropylene Matrix Composites Reinforced with Fly Ash*, Journal of Reinforced Plastics and Composites 29:510, 2010.
- [4] S.G. Pardo¹, C. Bernal², A. Ares¹, M.J. Abad¹, J. Cano¹, *Rheological, Thermal, and Mechanical Characterization of Fly Ash-Thermoplastic Composites With Different Coupling Agents*, ¹Universidad de A Coruña – Spain, ²Grupo de Materiales Avanzados, Universidad de Buenos Aires - Argentina, 2010.
- [5] W. Sae-Chieng¹, A. Kanokborinboon², *Investigation on the effects of fine-particulate filler on the properties of a rotomolding-grade polyethylene*, ¹King Mongkut Institute of Technology – North Bangkok (KMITNB), ²SCG Chemicals Co. Ltd., Thailand 2007, 2742-2748.
- [6] Atikler. U, Basalp. D and F. Tihminlioğlu, *Mechanical and morphological properties of recycled high-density polyethylene filled with calcium carbonate and fly ash*, Journal of Applied Polymer Science 102(5), 2006, 4460-4467.

- [7] Ahmad I. and Mahanwar P. A., *Mechanical Properties of fly Ash filled High Density Polyethylene*, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 9(3), 2010, 183-198.
- [8] Biglari.Sanjib, Kole Madhushree and Dubey.T, *Effective thermal conductivity and coefficient of linear thermal expansion of high-density polyethylene fly ash composite*, *Indian J. Phys* 85 (4), 2011, 559-573.
- [9] Satapathy, S., Golok. Nag. A and Nando. Bihari, *Thermoplastic elastomer from waste polyethylene and reclaim rubber blends and their composites with fly ash* *Process Safety and Environmental Protection*, 88 (2), 2010, 131-14.
- [10] Balieev Kumar¹, Rajeev Garg² and Upinderpal Singh³, *Utilization of Fly Ash as Filler in HDPE/Fly Ash Polymer Composites: A Review*, ¹Beant College of Engineering and Technology - Gurdaspur City. ²Shaheed Bhagat Singh College of Engineering and Technology – Ferozpur City. ³Central Institute of Engineering and Technology – Bhuvneshvar City, 2012, India.
- [11] Yadong Li ^a, David J. White ^b, R. Lee Peyton ^a, *Composite material from fly ash and post-consumer PET*. ^a Department Of Civil and Environmental Engineering, University of Missouri-Columbia, Columbia, ^b Department Of Civil and Costruction Engineering, Iowa State University, Ames. 1998, USA.
- [12] Supri, *Morphological Properties of Fly Ash Filled Recycled Poly(vinyl chloride)/Acrylonitrile Butadiene rubber Blends*, *Department Of Chemistry, University of Sumatera Utara, Medan*, 5(1), 2006: 58-63 ISSN 1412-7814.
- [13] Jingyao Cao, D.D.L. Chung, *Use of fly ash as an admixture for electromagnetic interference shielding*, *Composite Materials Research Laboratory, State University of New York, University of Buffalo, Buffalo, NY*, 2004, USA.
- [14] M. Rahail Parvaiz¹, Smita Mohanty¹, Sanjay K. Nayak¹ and P.A. Mahanwar², *Polyetheretherketone (PEEK) Composites Reinforced with Fly Ash and Mica*, ¹Laboratory for Advanced Research in Polymeric Materials, Central Institute of Plastics Engineering & Technology , Bhubaneswar, ²Department of Polymer engineering and Technology, University Institute of Chemical Technology, Matunga, Mumbai, *Journal of Minerals & materials Characterization & Engineering*, Vol. 9, No. 1, pp.25-41, 2010, India.
- [15] Makoto Soyama, Kazuhiko and Masatoshi Iji, *Flame retardancy of polycarbonate enhanced by adding fly ash*, *Fundamental and Environmental Research Laboratories, NEC Corporation, Tsukuba, Ibaraki*, 2006, Japan.

- [16] M.S. Sreekanth¹, V.A. Bambole², S.T. Mhaske¹, P.A. Mahanwar¹, *Effect of Particle Size and Concentration of Fly Ash on Properties of Polyester Thermoplastic Elastomer Composites*, ¹Department Polymer Engineering & Technology, ²Department of Applied Physics, ³Institute of Chemical Technology, Matunga, Mumbai, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 8, No.3, pp 237-248, 2009.
- [17] X. Huang, J.Y. Hwang, and J.M. Gillis, *Processed Low NO_x Fly Ash as a Filler in Plastics*, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 2, No.1, pp11-31, 2003, USA.

Capitolo 4

Strumenti di produzione e caratterizzazione

4.1 Estrusore

L'estrusione è la più importante tecnica di *processing* dei polimeri, sia a livello industriale che di laboratorio. Essa viene realizzata alimentando da una tramoggia dei *pellets* di polimero direttamente lungo il profilo di una o, a seconda del tipo di estrusore, due viti di acciaio, in rotazione all'interno di una camera cilindrica. Grazie alla possibilità di impostare un profilo di temperatura della vite e grazie al fatto che la camera rimane fissa mentre le vite ruota, si generano l'attrito, la pressione e il calore necessari a fondere il materiale e favorire il suo mescolamento omogeneo. La camera e il profilo della vite sono realizzati in modo da garantire un flusso distribuito in corrispondenza dello stampo di uscita. Quest'ultimo è un elemento metallico dotato di un'apertura realizzata in modo tale che la plastica estrusa, fuoriuscendo dalla testa dell'estrusore, formi uno spaghetti con una sezione trasversale che ne ricalchi la forma. Il prodotto ottenuto dallo stampo di uscita viene poi solidificato rapidamente (Figura 4.1). In base alla tipologia del prodotto finale, questa soluzione può essere ottenuta tramite immersione in acqua, raffreddamento ad aria o contatto con rulli di raffreddamento. Una volta solidificato il materiale può essere filato o tagliato in pezzi di lunghezza definita in base alla tipologia di utilizzo finale.

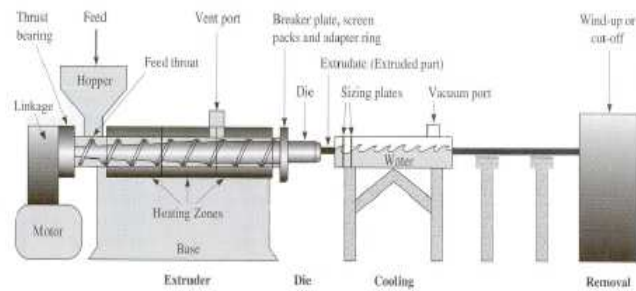


Figura 4.1 Schema di una tipica linea di estrusione

Elemento fondamentale del sistema di estrusione è la vite (Figura 4.2), che assolve contemporaneamente più funzioni. In relazione al profilo che la contraddistingue, essa può essere, in genere, suddivisa in tre distinte zone: sezione di alimentazione, sezione di compressione e sezione di laminazione.

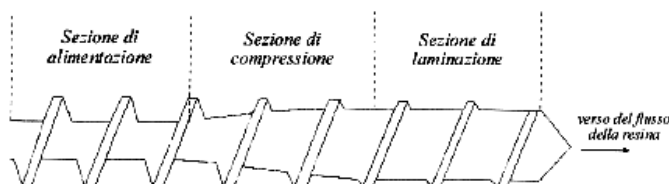


Figura 4.2 Zone funzionali in cui può essere suddivisa la vite di un estrusore

Nella sezione di alimentazione il polimero è ancora solido e viene semplicemente trasportato verso la successiva zona di compressione e fusione: in questo settore grazie alla sinergia delle resistenze elettriche e degli sforzi meccanici sviluppati sul polimero dal moto della vite, il materiale plastico giunge gradualmente a fusione. Una volta completamente fuso, il polimero viene trasportato e lavorato attraverso la zona di laminazione o di trasporto fluido. Quest'ultimo settore è di fondamentale importanza per ottenere un'intima miscelazione ed omogeneizzazione del polimero. Al fine di conseguire buoni esiti nella miscelazione di componenti diversi è necessario modulare opportunamente la filettatura della vite in base ai materiali utilizzati, introducendo sezioni con profili di tipo diverso, in grado di essere più o meno aggressive nella trasmissione delle sollecitazioni. Una geometria della vite che favorisce la miscelazione e la trasmissione di elevati sforzi di taglio è quella sinistrorsa: il polimero fuso tende ad essere rimandato a monte del settore considerato (controcorrente), mentre il suo flusso netto verso la filiera avviene attraverso la luce presente tra cilindro e filetto della vite.

4.1.1 L'estrusore bivate co-rotante intermeshing

Per lo scopo previsto dal presente lavoro di tesi, il tipo di estrusore più adatto è il bivate co-rotante *intermeshing*, il più impiegato industrialmente fra gli estrusori bivate, assieme al contro-rotante *intermeshing*.

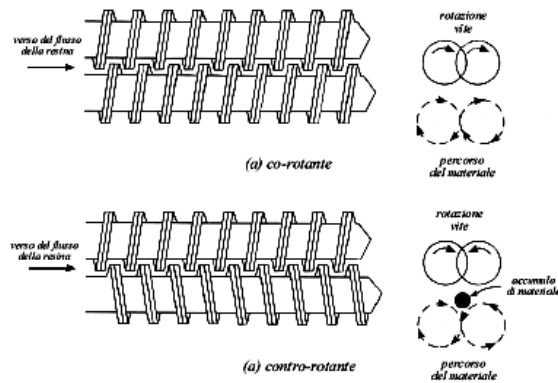


Figura 4.3 Estrusore bivate: co-rotante (a) e contro-rotante (b)

In sistemi a vite co-rotante il materiale sviluppa un percorso ad otto attorno alle viti stesse permettendo un elevato e continuo contatto con le pareti del cilindro, rendendo efficiente il riscaldamento per via termica. In sistemi a vite contro-rotante, invece, il materiale tende ad accumularsi nelle due zone di contatto, sopra e sotto, tra le viti stesse. Tali ammassi vengono fatti avanzare lungo la vite per mezzo dell'azione delle ali di filettatura. Nella parte fra le due viti si ottengono valori di sforzo meccanico agenti sul materiale molto elevati, ma che non interessano tutto il materiale accumulatosi. L'effetto complessivo dello sforzo di taglio è pertanto inferiore agli estrusori bivate contro-rotanti e simile ai monovite: buona parte del materiale non subisce nessuna azione meccanica e viene solo trasportato alla fine dell'estrusore. Un'ulteriore differenza tra estrusore bivate co-rotante e contro-rotante risiede nel tempo di residenza del polimero all'interno del sistema: il co-rotante è caratterizzato da una certa distribuzione di questo tempo di residenza, con code più lunghe e altre più corte. Questo allo stesso tempo è un bene in quanto si raggiunge un'ottima miscelazione (caratteristica adatta per la realizzazione di *blend*), ma è anche negativa se il polimero è termolabile e quindi degrada, poiché il fenomeno viene facilitato dalla presenza di elevati sforzi di taglio. Esistono diverse tipologie di estrusori, ognuna delle quali si differenzia per numero, senso di rotazione e geometria delle viti.

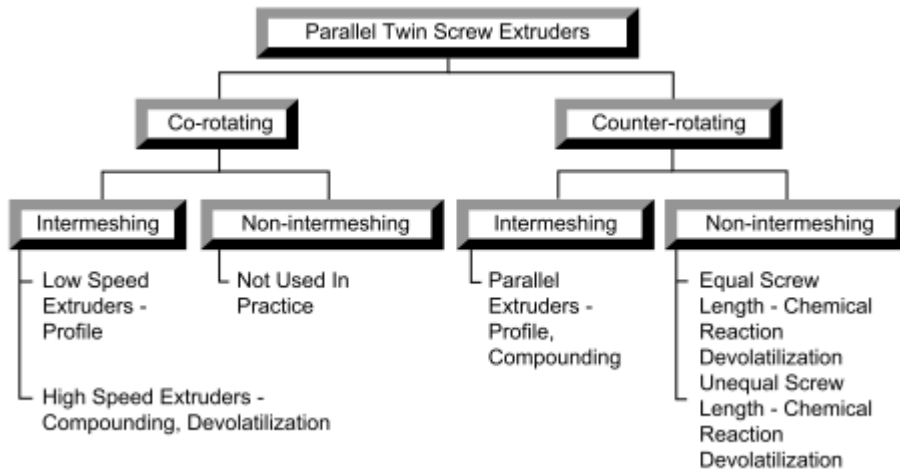


Figura 4.4 Classificazione delle diverse tipologie di estrusori per la lavorazione dei polimeri

Le viti si differenziano tra loro in base alla geometria del loro profilo sia trasversale che longitudinale; i parametri geometrici caratterizzanti di una vite sono rappresentati graficamente di seguito.

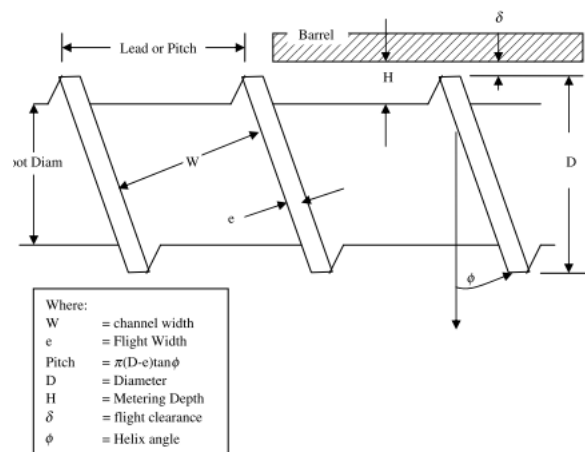


Figura 4.5 Parametri caratteristici della vite di un estrusore

Un parametro assai importante che caratterizza la vite di un estrusore è il numero di diametri (L/D), ovvero il rapporto tra la lunghezza totale della vite L , e il suo diametro esterno D_1 ; questo parametro è una misura indicativa della capacità di lavorare e miscelare il materiale, inoltre fornisce anche informazioni sull'energia necessaria per la rotazione della vite (amperaggio): alti valori del rapporto indicano normalmente buone caratteristiche di

miscelazione e buone capacità di fusione, spesso però associate ad alti valori di energia assorbita dalla macchina.



Figura 4.6 Estrusore bivate co-rotante intermeshing Collin

Altro fattore importante in un sistema di estrusione è il rapporto di compressione H_D/H_M fra la profondità del canale della zona iniziale di alimentazione e quella nella zona finale di laminazione o trasporto fluido.

4.2 Pressa per stampaggio ad iniezione

Lo stampaggio ad iniezione è un processo largamente utilizzato per la lavorazione di polimeri termoplastici (ma anche termoindurenti) e per la produzione discontinua di manufatti caratterizzati dalle più svariate forme, dimensioni e peso.

Il concetto fondamentale è il seguente: la materia plastica viene fusa, o meglio plastificata, e quindi spinta nella cavità di uno stampo dove solidifica prendendone la forma, al termine del processo il pezzo così ottenuto viene estratto dallo stampo e il ciclo può ricominciare.

Tale tecnologia fece la sua comparsa intorno al 1920 ma fu solo poco prima della seconda guerra mondiale che vennero realizzate macchine in cui la pressione di iniezione veniva fornita da circuiti pneumatici anziché da sistemi di leve. Negli anni '50 venne compiuto un grande passo avanti con la realizzazione delle macchine "a vite punzonante". Con questo sistema fu possibile razionalizzare il processo ed estenderlo a tutti i polimeri termoplastici.

Tra i grandi vantaggi offerti da tale tecnologia, uno dei più importanti è l'ottenere pezzi finiti pronti per l'utilizzo senza necessità di ulteriori riprese; la produttività di un moderno processo

di stampaggio è molto elevata e ciò contribuisce alla diminuzione dei costi specie in presenza di grandi produzioni.

4.2.1 La macchina da stampaggio ad iniezione

Una macchina per lo stampaggio è costituita essenzialmente da una pressa a vite (gruppo di iniezione, **A**), il cui fine è quello di garantire la plastificazione e la successiva iniezione del polimero fluidificato, ed un gruppo stampo con i meccanismi di apertura, chiusura ed estrazione (gruppo stampo **B** e gruppo di chiusura **C**).

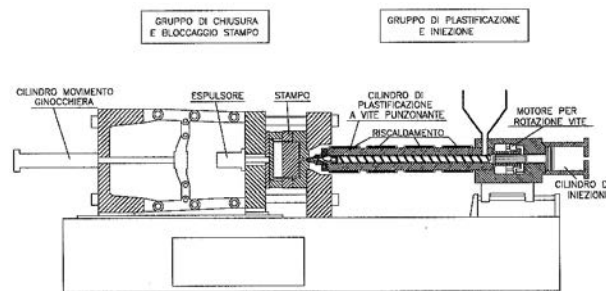


Figura 4.7 Pressa ad iniezione

Comunemente le fasi di un ciclo di stampaggio sono:

- 1^a fase: Chiusura e bloccaggio dello stampo
- 2^a fase: Accostamento gruppo iniezione
- 3^a fase: Iniezione
- 4^a fase: Postpressione (mantenimento)
- 5^a fase: Plastificazione
- 6^a fase: Scostamento gruppo iniezione
- 7^a fase: Apertura dello stampo
- 8^a fase: Estrazione del pezzo (espulsione)

Ma possono essere riassunte in 3 fasi principali: fase di iniezione, fase di mantenimento e fase di raffreddamento.

La vite ruota spingendo in avanti il materiale solido, inserito dalla tramoggia sotto forma di granulato, fino ad una zona adiacente allo stampo, ove la temperatura è prossima a quella di fusione o superiore a quella di transizione vetrosa del polimero. Quando il volume di polimero fuso, accumulato nella camera di iniezione, raggiunge un valore funzionale al

riempimento dello stampo, viene spinto attraverso un ugello nella cavità da una traslazione in avanti della vite stessa. Si parla di *fase di iniezione*.

A questo punto il polimero raggiunge la cavità attraverso degli appositi canali, dei quali se ne riconosce uno principale a geometria cilindrica con sezione crescente lungo la direzione di flusso denominato materozza. Inoltre, prima fluire nello stampo, il fuso passa attraverso i canali di adduzione ed un gate (luce di entrata), ovvero un tratto di sezione minore.

Riempita la cavità, inizia la *fase di mantenimento*, durante la quale il polimero viene tenuto sotto elevata pressione. In tal modo si vuole forzare l'ingresso nello stampo di altro materiale per compensare l'aumento di densità e quindi il ritiro del manufatto, che è strettamente collegato con la riduzione di temperatura e la solidificazione.

La solidificazione del polimero al gate sancisce l'inizio della *fase di raffreddamento*; infatti dopo la chiusura del gate il polimero non può più entrare nello stampo qualunque sia la pressione esercitata nella camera di iniezione.

Durante questa fase il polimero si raffredda portandosi gradualmente alla temperatura dello stampo che risulta essere decisamente inferiore rispetto alla temperatura di processo. La diminuzione di temperatura non è più compensata e quindi si riscontra un calo della pressione a volume e densità costanti.

Dopo il raffreddamento lo stampo viene aperto ed il manufatto staccato dallo stampo per azione di estrattori automatici.

A - Gruppo di iniezione

E' costituito da una tramoggia, una vite senza fine ed un cilindro assemblati insieme. Questo sistema contiene e trasporta il materiale mentre esso fluisce attraverso gli stadi di riempimento, compressione, degassificazione, fusione ed iniezione.

A.1 - Tramoggia

Il materiale termoplastico è fornito sotto forma di granulo. La tramoggia della macchina contiene questi granuli, che sono trasportati per forza di gravità, attraverso la gola, all'insieme vite-cilindro.

A.2 - Cilindro

È il luogo dove il materiale si riscalda per gli attriti generati per azione meccanica dalla vite e per azione termica dalle resistenze elettriche, fino a diventare fluido.

A.3 – Vite infinita

La vite è la parte fondamentale dell'impianto, essa si suddivide in 3 zone: alimentazione, compressione e pompaggio. Generalmente è in acciaio da cementazione o da nitrurazione.

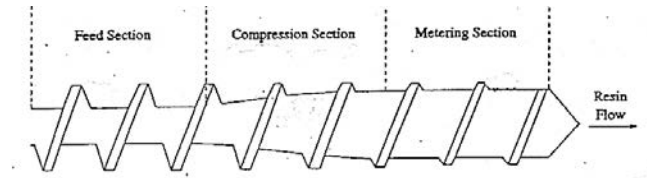


Figura 4.8 Vite senza fine con zone di alimentazione, di fusione e di dosaggio

Il diametro esterno della vite è costante lungo tutta la lunghezza, mentre il diametro di nocciolo, ossia della base del filetto, aumenta dalla zona di alimentazione all'inizio della zona di dosaggio. La diminuzione dell'altezza del filetto fa sì che il materiale venga compresso contro il diametro interno del cilindro e, per questa azione meccanica, riscaldato. Inoltre sono presenti delle bande di riscaldamento (resistenze) esterne al cilindro che aiutano a mantenere il polimero allo stato fuso, autoregolando la temperatura.

I principali dati identificativi sono:

- Rapporto $\frac{L}{D}$ (lunghezza su diametro) 15-22
- Rapporto di compressione da 2,5:1 a 4:1
- Lunghezza della zona di Alimentazione 50-60% L
- Compressione 20-25%
- Pompaggio 20-25% L
- Profondità di filetto della zona di Alimentazione Funz. diametro
- Pompaggio Funz. diametro
- Passo
- Diametro vite

Negli ultimi anni al classico sistema di estrusione/stampaggio monovite è stato affiancato un sistema bivate contro-rotante o co-rotante.

A.4 - Ugello

L'ugello connette il cilindro ai canali di colata nello stampo. La temperatura dell'ugello viene di solito impostata alla temperatura di fusione del materiale o appena al di sotto, per non degradare il materiale con l'eccessivo riscaldamento. Quando il cilindro è nella sua posizione più avanzata, l'ugello va ad accoppiarsi perfettamente con la sede cava ricavata nella piastra fissa del canale di colata, che deve fare da tenuta durante l'iniezione. Durante lo spurgo il cilindro arretra dal sistema di canali di ingresso, in modo che il materiale possa fluire liberamente dall'ugello.

B - Gruppo Stampo

Lo stampo è formato da due parti ancorate a due piastre, di cui una è fissa e l'altra mobile così da rendere possibile l'apertura dello stampo per l'estrazione del manufatto; durante il processo viene mantenuto ad una temperatura controllata al fine di ridurre, se possibile, i tempi ciclo ed evitare un precoce solidificazione del polimero.

Nello stampo, quindi, si distinguono due parti fondamentali:

- la parte mobile (maschio)
- la parte fissa (femmina)

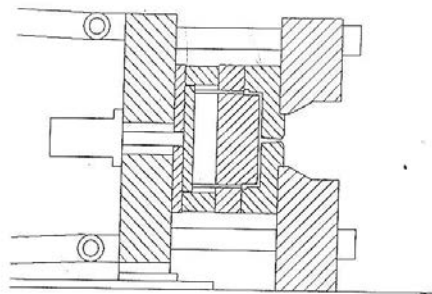


Figura 4.9 Gruppo stampo

B.1 - Parte fissa

Su di essa è ricavata, solitamente la parte femmina dello stampo; è inoltre dotata della bussola di alimentazione che ha la funzione di far affluire il materiale nell'impronta.

B.2 - Parte mobile

Essa reca la parte maschio dello stampo; ad essa è solidale il sistema di estrazione in quanto, durante l'apertura, il pezzo rimane solidale con il maschio. Il sistema di estrazione è formato da una piastra (detta tavolino) che viene spinta dall'estrattore della macchina; al tavolino sono fissate delle spine che, muovendosi in avanti fanno cadere il manufatto.

Sistema di alimentazione

Con materozza si intende un sistema di distribuzione attraverso il quale la massa di materiale termoplastico fluisce dall'ugello di iniezione alle cavità dello stampo. La massa di polimero fuso viene iniettata a velocità elevata nei canali di distribuzione freddi, in corrispondenza delle cui pareti avviene, infatti, un raffreddamento della massa fusa.

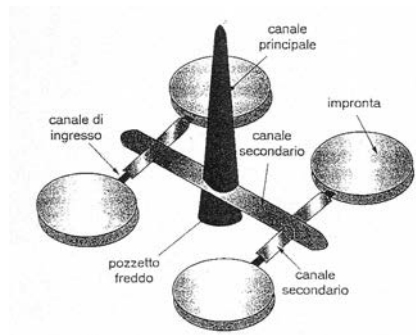


Figura 4.10 Materozza

Sistema di raffreddamento

Nello stampaggio ad iniezione dei termoplastici, il raffreddamento dello stampo riguarda più dei due terzi del tempo totale di ciclo. Per ottenere il consolidamento del materiale fuso lo stampo deve essere condizionato ad una temperatura più bassa della sua T_g (temperatura di transizione vetrosa). Un disegno efficace del circuito di raffreddamento riduce il tempo di ciclo, incrementando la produttività generale. Inoltre un raffreddamento uniforme migliora la qualità del pezzo, riducendo gli stress residui e mantenendo precisione e stabilità dimensionale.

Per il raffreddamento dello stampo viene utilizzato un sistema comprendente un'unità di controllo della temperatura, una pompa, un collettore di mandata, delle tubature, canali di raffreddamento nello stampo, un collettore di raccolta.

Il fluido generalmente usato è l'acqua; per applicazioni particolari vengono usati dei refrigeranti che migliorano il rendimento del sistema di condizionamento (quando non si può disporre di acqua alla temperatura di 12-15°C). L'olio si deve utilizzare quando siano necessarie temperature al di sopra dei 90°C, ossia per materiali come il policarbonato e per spessori sottili.

Se lo stampo è troppo freddo si possono avere:

- soffiature e bolle
- striature
- delaminazioni superficiali
- tensioni interne elevate
- incompleto riempimento

Se lo stampo è troppo caldo, invece, si hanno:

- ritiro elevato
- tempi di raffreddamento più lunghi
- riempimento facilitato
- minori tensioni interne

In genere gli stampi sono in acciaio da cementazione, da tempra o molto più spesso INOX in quanto devono garantire elevata lavorabilità, buone proprietà meccaniche, elevata resistenza al calore e shock termici, ottima conducibilità termica e resistenza a corrosione. Inoltre devono essere presi alcuni accorgimenti geometrici come la presenza di angoli di sforno di $\sim 1^\circ$ e devono essere evitati sottosquadri.

C - Gruppo di chiusura

Il gruppo di chiusura macchine ad iniezione serve a ricevere lo stampo, esso fornisce i movimenti funzionali per la chiusura, il bloccaggio e l'apertura dello stampo.

Le sue parti fondamentali sono:

- Le piastre
- Le colonne
- Il sistema di chiusura
- Il sistema di estrazione

C.1 - Piastre

Solitamente le piastre sono tre, due fisse ed una mobile. La prima piastra fissa è provvista al centro di un foro svasato ove l'ugello del cilindro si accosta al foro di ingresso dello stampo; su di essa e sulla piastra mobile viene montato lo stampo. Sulla terza piastra, anch'essa fissa, sono posizionati gli organi di regolazione.

C.2 - Colonne

La funzione delle colonne è sostenere e guidare la piastra mobile nei suoi movimenti ma quella fondamentale è assicurare la forza necessaria a tener chiuso lo stampo.

C.3 - Sistemi di chiusura

Il sistema di chiusura assicura la forza necessaria a mantenere chiuso lo stampo, che tenderebbe ad aprirsi per la contropressione generata dal polimero iniettato.

I principali sistemi di chiusura sono:

- Sistema di chiusura meccanica a ginocchiera (semplice fino a 500kN; doppia fino a 10000 kN);
- Chiusura a pistone idraulico (> 1000 kN);
- Chiusura idromeccanica

La forza di chiusura F può essere sintetizzata dalla seguente equazione

$$F = P \times A \quad (4.1)$$

Ove P è la pressione esercitata e A è l'area soggetta al carico applicato.

C.4 - Sistema di estrazione

Il sistema di estrazione è il mezzo mediante il quale il pezzo viene estratto dallo stampo. Può essere idraulico o meccanico; oggi la maggior parte delle macchine usa il primo che consiste in un pistone idraulico montato sul piano mobile. Al termine del ciclo un interruttore dà il consenso al movimento ed il pistone aziona gli estrattori montati sullo stampo.

4.2.2 Parametri che influenzano il processo di iniezione

I) Temperatura

La temperatura del materiale fuso varia tra 150 e 300°C, a seconda della materia prima utilizzata. E' molto importante considerare eventuali variazioni di questa temperatura perché con essa variano le caratteristiche termodinamiche (viscosità, calore specifico, ecc.) della resina stessa.

La temperatura di parete dello stampo è di grande importanza per la qualità del pezzo, deve essere il più possibile costante per evitare dei raffreddamenti differenziati che indurrebbero delle tensioni nelle varie zone del manufatto. La temperatura dello stampo normalmente si aggira tra 40 e 120°C, ma può essere di 10°C negli stampi condizionati per esigenze particolari.

II) Velocità di iniezione

La velocità di iniezione dipende dal tempo di iniezione voluto, dalla sezione dei canali di iniezione e dagli spessori; si esprime come percentuale della massima velocità di rotazione della vite.

La velocità di rotazione della vite deve essere regolata in funzione del tipo di polimero, per evitare possibili degradazioni per surriscaldamento da attrito.

La velocità di iniezione, che coincide con la portata di iniezione, è quella del movimento assiale della vite, che determina la velocità di avanzamento del flusso. Essa determina il tempo durante il quale il materiale resta fuso a contatto con la superficie fredda dello stampo, con conseguente riduzione della temperatura e relativo aumento della viscosità.

Per contro, la velocità stessa è causa di apporto di calore all'interno della massa per effetto dell'attrito causato dallo scorrimento delle molecole. E' necessario quindi programmare la velocità di iniezione in modo da ottenere un flusso bilanciato termicamente, mantenendo cioè costante la temperatura del polimero lungo tutto il percorso di riempimento della cavità.

III) Tempo di iniezione

Il tempo di iniezione dipende dalla velocità della vite ed influenza tutto il processo, andando ad incidere sulle pressioni, sul fronte di avanzamento del materiale e sulle distorsioni del pezzo.

IV) Pressione

Il controllo delle pressioni, il momento di commutazione tra la fase di riempimento e quella di mantenimento così come il perdurare di quest'ultima nel tempo assumono un'importanza fondamentale sulla qualità del pezzo. La figura illustra l'evoluzione "idealizzata" della pressione nello stampo nelle fasi di un ciclo di stampaggio. Durante la fase di iniezione la pressione continua ad aumentare sino a raggiungere un massimo che rimane costante per tutto il tempo di mantenimento in pressione.

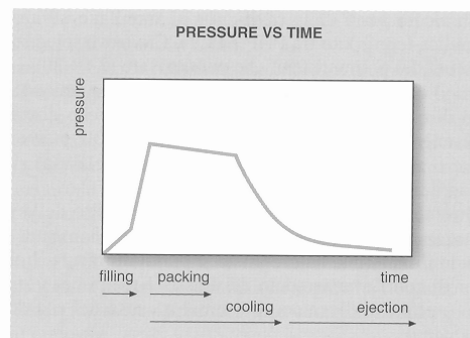


Figura 4.11 Andamento della post-pressione nel tempo

Per uno stampaggio ideale si suppone che, durante la fase di mantenimento, la pressione locale si riduce con molta gradualità sino al termine della suddetta fase, ossia fino all'avvenuta solidificazione dell'iniezione. La diminuzione della pressione dipende dall'aumento di viscosità dovuto al raffreddamento ed è relativamente bassa, poiché si continua ad applicare pressione e introdurre materiale. La diminuzione con pendenza molto più elevata nella fase successiva è dovuta al raffreddamento senza alcun rinalzo di materiale (contrazione non compensata). E' importante ricordare che la pressione deve essere azzerata prima dell'estrazione, altrimenti può capitare che il manufatto aderisca alle superfici della cavità dello stampo.

In generale è comunque importante soddisfare alcune necessità qualitative del manufatto che richiedono:

- di avere una fase di riempimento sufficientemente rapida, per ottenere la migliore uniformità di temperatura in tutti i punti del manufatto;
- di utilizzare il numero minimo di iniezioni, per ridurre i problemi relativi alle linee di giunzione dei flussi;

- di non superare con le pressioni in gioco i valori corrispondenti alla capacità della pressa.

Per lo svolgimento del seguente lavoro sono state stampate più serie di campioni utilizzando la pressa ad iniezione Negri Bossi V55-200 avente le seguenti specifiche:

Tabella 4.1 Caratteristiche tecniche della pressa Negri Bossi V55 – 200

Classificazione	Euromap	550H - 200		
Diametro vite	mm	28	32	35
Rapporto L/D	N°	20	20	18.5
Volume iniezione calcolato	cm ³	92	120	143
Capacità iniezione pressa	g	84	109	130
Portata di iniezione	cm ³ /s	66	87	104
Pressione max sul materiale	bar	2100	1700	1400
Coppia sulla vite	Nm	450		
Giri vite	min ⁻¹	320		
Capacità di plastificazione	g/s	10	15	20
Zone di riscaldamento	N°	3		
Potenza di riscaldamento	kW	4.5	6	6
Forza appoggio ugello	kN	18	23	23
Forza di chiusura	kN	550		
Forza di ritenuta	kN	620		
Corsa di apertura a max stampo	mm	255		
Spessore stampo min - max	mm	120 - 350		
Dimensione piani HxV	mm	455x430		
Distanza fra le colonne HxV	mm	315x280		
Forza estrattore oleodinamico	kN	35		
Corsa estrattore oleodinamico	mm	75		
Cicli a vuoto al minuto	N°	60		
Potenza motore pompe	kN	11		
Potenza max installata	kW	16	18	18
Peso pressa	kg	2000		
Ingombro: lungh./largh./alt.	mm	3720x1180x1800		

E' importante sottolineare che, prima dello stampaggio, i granuli dei vari polimeri sono stati essiccati utilizzando un deumidificatore ad aria compressa della Plastics Systems modello DAC6, al fine di garantire una migliore processabilità del polimero stesso.



Figura 4.12 Pressa ad iniezione Negri Bossi



Figura 4.13 Deumidificatore Plastic Systems DAC 6

4.3 Test meccanici: prove al dinamometro

Ogni volta che una forza è applicata ad un solido, questo si deforma in risposta alla sollecitazione. Considerando solo piccole deformazioni, se una volta tolta la forza applicata il materiale ritorna alla sua configurazione originale, la deformazione viene definita elastica. In questo tipo di deformazione tutto il lavoro che viene fatto per deformare il pezzo viene immagazzinato sotto forma di energia elastica che viene restituita una volta che la sollecitazione cessa. Per questo motivo è possibile paragonare provini di diversa forme: dividendo la forza applicata, F , per l'area della sezione trasversale, A , si ottiene lo sforzo, σ , e dividendo la variazione di lunghezza, ΔL , per la lunghezza iniziale, L_0 , si ottiene la deformazione, ε . La relazione tra sforzo e deformazione permette il calcolo del modulo elastico:

$$\frac{F}{A} = \sigma = E \varepsilon \quad (4.2)$$

Il modulo elastico rappresenta quindi la pendenza della curva sforzo-deformazione in condizioni elastiche. Il comportamento di un materiale reale è in genere diverso da quello idealmente elastico: la presenza di grandi deformazioni porta infatti a una risposta di tipo plastico del materiale. In queste condizioni l'energia spesa per deformare il pezzo non viene recuperata del tutto, così come parte della deformazione stessa. Nella curva completa σ - ϵ sono rappresentabili dei punti particolari che risultano utili nella determinazione delle caratteristiche meccaniche:

- *Proportional limit*: è il punto dove la curva σ - ϵ comincia a deviare dalla linearità. Il valore del modulo si ottiene da punti della curva che sono entro questo limite;
- *Limite di snervamento*: è il punto in cui il materiale comincia a deformarsi plasticamente, oltre questi valori di deformazione il materiale non riesce più a recuperare del tutto la deformazione subita;
- *Limite a rottura*: è il punto della curva in cui si ha la rottura del pezzo.

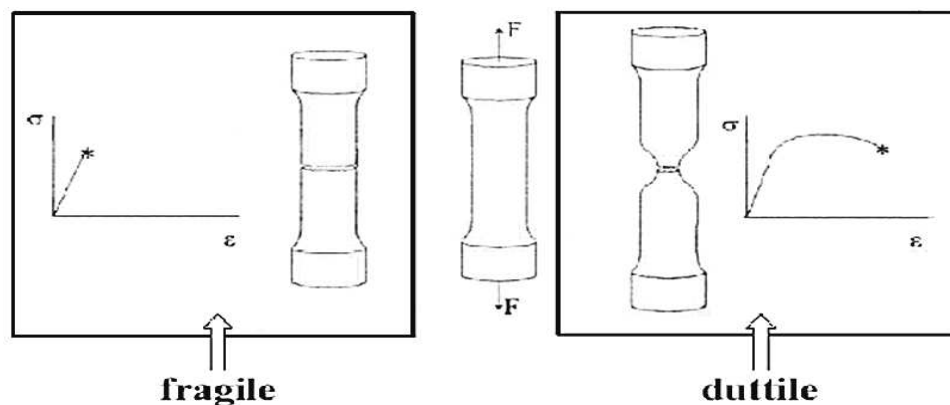


Figura 4.14 Comportamento fragile e duttile di un materiale

Una spiegazione del comportamento elasto-plastico si può dare analizzando la struttura e l'organizzazione delle macromolecole del polimero. In campo elastico, infatti, la deformazione avviene per effetto di un movimento recuperabile delle catene, rappresentato dal disaggrovigliamento delle macromolecole della zona amorfa che si orientano lungo la direzione di sollecitazione, con una scarsa deformazione della parte cristallina della struttura. Superato il limite di snervamento le deformazioni diventano permanenti, i movimenti delle catene portano alla rottura degli *entanglements* fra le molecole, a scorrimenti lungo piani cristallini e a formazione di cricche e cavità. L'andamento della curva σ - ϵ ingegneristica presenta un massimo dato dallo snervamento, a cui segue una diminuzione dello sforzo

applicato in quanto, per effetto della strizione, si riduce la sezione resistente utile del provino. Dopo il completo strizionamento del provino, lo sforzo applicato rimane più o meno costante fino all'insorgere di fenomeni di incrudimento, che corrispondono all'aumento dello sforzo applicato per mantenere costante la velocità di deformazione impostata; in questa fase si passa gradualmente dalla rottura dei legami secondari e dal disaggrovigliamento delle macromolecole, alla vera e propria rottura della catena principale.

Per valutare l'effetto dell'introduzione di varie percentuali (5, 15, 30 % in peso) delle bottom e fly ash sulle proprietà meccaniche dei compositi polimerici a base di polipropilene, sono stati effettuati test meccanici mediante dinamometro al fine di determinare:

- Carico massimo (a rottura) a trazione
- Allungamento massimo (a rottura) a trazione
- Modulo elastico a trazione,
- Carico massimo a flessione,
- Allungamento massimo a flessione,
- Modulo elastico a flessione.

4.3.1 Prove di trazione al dinamometro (UNI EN ISO-527)

I provini impiegati per l'esecuzione dei test a trazione hanno la tipica forma ad osso di cane: sono stati prodotti per stampaggio ad iniezione e presentano parametri geometrici concordi con la norma di riferimento (Tabella 4.2). I provini devono essere esenti da torsione e devono avere coppie di superfici parallele, i bordi privi di incisioni, difetti, infossature superficiali e bave. Al fine di ottenere una maggiore precisione nell'acquisizione dei valori di deformazione si è utilizzato un estensimetro: il solo movimento della traversa come riferimento per la registrazione dei dati è infatti spesso impreciso e meno attendibile. Per i test di caratterizzazione meccanica dei provini a trazione si è utilizzato un dinamometro Galdabini SUN 2500 con cella di carico da 25 kN. La velocità di salita della traversa durante la prova a rottura è stata di 50 mm/min con un precarico di 50 N. Nella determinazione del modulo a trazione la prova è stata svolta con una velocità di trazione di 1 mm/min e un precarico di 0.50 MPa. Il provino è stato sollecitato fino al raggiungimento di valori di deformazione dello 1,2 % circa e, successivamente, si è provveduto a calcolare graficamente il modulo a trazione come coefficiente angolare di una retta secante nel primo tratto di deformazione elastica del provino.

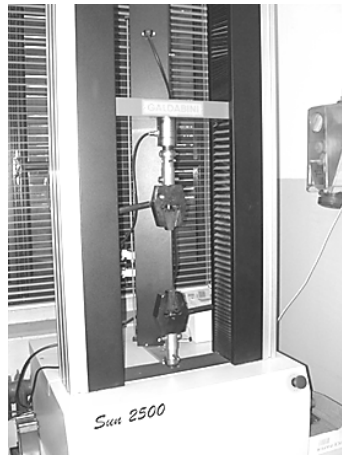


Figura 4.15 Dinamometro Galdabini SUN 2500

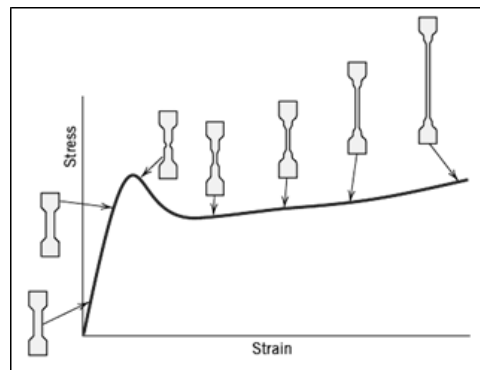


Figura 4.16 Tipica curva sforzo - deformazione di un polimero

Tabella 4.2 Caratteristiche geometriche dei provini per prova a trazione

Caratteristica geometrica	Dimensione [mm]
Lunghezza utile	150
Lunghezza della parte utile	50
Lunghezza alle estremità	20
Larghezza parte utile	10
Spessore	4

I campioni devono essere esenti da torsione e devono avere coppie di superfici parallele, bordi privi di incisioni, difetti, infossature superficiali e bave. Al fine di ottenere una maggior precisione nell'acquisizione dei valori di deformazione si è utilizzato un estensimetro: il solo

movimento della traversa come riferimento per la registrazione dei dati è infatti spesso impreciso e meno attendibile.



Figura 4.17 Estensimetri del dinamometro Galdabini SUN 2500

Per una corretta misurazione della deformazione del provino è necessario che l'estensimetro sia essenzialmente privo di inerzia e in grado di misurare le variazioni della lunghezza con un'accuratezza maggiore: ciò corrisponde ad una precisione di 1 μm per la misura del modulo, basata su una lunghezza di misura di 50 mm. E' inoltre necessario che non ci sia danneggiamento del provino da parte dei coltelli, né scivolamento tra estensimetro e provino. La prova di trazione a rottura, per la determinazione del carico di rottura e di snervamento e dei rispettivi allungamenti percentuali, è stata svolta con il medesimo strumento, con una velocità di trazione di 5 mm/min, un precarico di 0.50 MPa e senza l'utilizzo dell'estensimetro pneumatico.

4.3.2 Prove di flessione al dinamometro (UNI EN ISO-178)

Il metodo è utilizzato in generale nell'analisi del comportamento di un provino a flessione per la determinazione del relativo modulo, della sua resistenza e per lo studio degli altri aspetti inerenti alla relazione sforzo-deformazione. La prova è stata eseguita su provini che hanno le dimensioni riportate in Tabella 4.3, ed è applicabile ad una trave semplice, appoggiata liberamente e con carico applicato in mezzzeria (prova a tre punti).

Tabella 4.3 Caratteristiche geometriche dei provini per prova a flessione

Caratteristica geometrica	Dimensione [mm]
Lunghezza	124.6

Larghezza	12
Spessore	3.25

Con queste condizioni di carico, il modulo di Young a flessione si calcola in base alla relazione:

$$E_f = \frac{L^3}{4be^3} \left[\frac{\Delta F}{\Delta y} \right] \quad (4.3)$$

dove L è la distanza tra gli appoggi, b è la lunghezza del provino, e è lo spessore della provetta, ΔF è l'incremento della forza cui è soggetto il materiale tra due punti del tratto iniziale della curva sforzo-deformazione, Δy è la differenza delle frecce corrispondenti a ΔF . In qualsiasi provetta la norma prevede che lo spessore del tratto centrale su un terzo della lunghezza non debba variare di più del 2% rispetto al valore medio, la corrispondente variazione massima della larghezza è del 3%. La sezione trasversale del provino inoltre deve essere rettangolare e non avere bordi arrotondati. La prova è stata condotta applicando una velocità di discesa della traversa di 2.0 mm/min (con un precarico di 3N) fino al raggiungimento del 3% di deformazione, come previsto dalla norma di riferimento.

4.4 Strumenti per i test di caratterizzazione termica

4.4.1 DSC (Differential Scanning Calorimetry)

La DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) è una tecnica termo-analitica che misura i flussi di calore associati alle transizioni termiche di un campione rispetto ad un riferimento (inerte), quando questi vengono sottoposti a scansioni di temperatura in atmosfera controllata. Concordemente alla classificazione delle transizioni di fase termodinamiche di un materiale (Ehrenfest, 1933) si possono distinguere:

- *transizioni del primo ordine*: quando si ha una discontinuità nella derivata prima dell'energia libera di Gibbs rispetto ad una variabile termodinamica (e.g. temperatura, pressione). Dal momento che tali derivate corrispondono a grandezze quali volume, entropia ed entalpia, processi quali fusione, evaporazione, cristallizzazione, condensazione e sublimazione sono transizioni del primo ordine;

- *transizioni del secondo ordine*: quando si ha continuità nella derivata prima, ma discontinuità nella derivata seconda dell'energia libera di Gibbs. Esempi di questi fenomeni sono la transizione magnetica al punto di Curie, la transizione superfluida dell'elio liquido, la transizione vetrosa e le transizioni secondarie nel caso di polimeri amorfi e semicristallini;

Nel caso dei polimeri tale tecnica è particolarmente utile al fine di determinare informazioni quali:

- temperatura di fusione,
- calore di fusione,
- percentuale di cristallinità,
- temperatura di transizione vetrosa,
- cristallizzazione,
- presenza di riciclati/rimacinati,
- plasticizzanti,
- presenza, composizione e compatibilità di *blend* polimerici.



Figura 4.18 Strumento di misura DSC

La tecnica si basa sulla misura dell'energia necessaria per annullare la differenza di temperatura tra la sostanza in analisi e il riferimento costituito da un inerte, mentre entrambi sono soggetti ai medesimi regimi di temperatura in un ambiente riscaldato o raffreddato a velocità controllata. Esistono due tipologie di sistemi DSC comunemente utilizzati:

- *DSC a compensazione di potenza*: dove la cella di analisi consiste di due fornaci separate che sono controllate indipendentemente secondo un programma di riscaldamento definito. Se un fenomeno esotermico o endotermico comporta una variazione di temperatura rispetto al riferimento la macchina fornisce o rimuove

energia dalla fornace del campione al fine di compensare tale variazione. L'energia richiesta per fare ciò è una misura dell'entalpia relativa del campione rispetto al riferimento;

- *DSC a flusso di calore*: in questo caso il campione ed il riferimento sono connessi da un disco metallico a bassa resistenza e il sistema è racchiuso in una singola fornace. In questo modo la temperatura della cella viene variata in base a un predefinito programma, mentre lo strumento provvede a misurare la differenza di temperatura tra campione e riferimento, in funzione della temperatura stessa. Tale differenza è direttamente proporzionale al flusso di calore;

4.4.1.1 DSC a flusso di calore

Tale apparecchiatura consiste solitamente in una cella di riferimento e un porta campione separati da un ponte che funge da dispersore di calore, circondati da un blocco costituito da un corpo a temperatura costante. Il blocco è l'alloggiamento che contiene il sistema di riscaldamento, i sensori e i supporti. Quest'ultimi sono piattaforme rialzate su cui i recipienti del riferimento e del campione vengono posizionati.

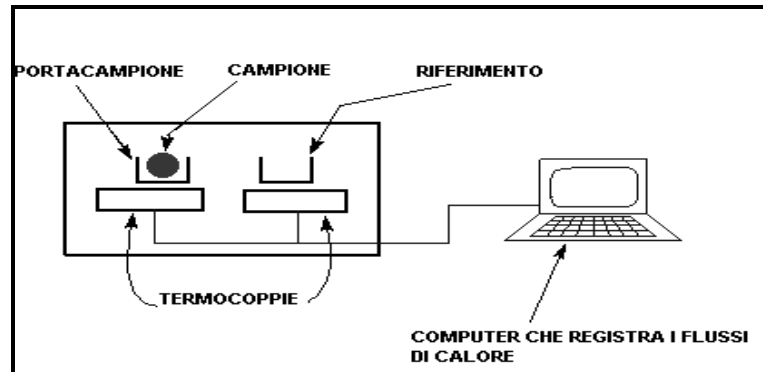


Figura 4.19 Schema di funzionamento della DSC

La dispersione di calore facilita un trasferimento rapido del calore e permette un tempo ragionevole per il raggiungimento dello stato stazionario. Il comportamento differenziale del campione e del riferimento viene registrato ed è successivamente utilizzato per determinare le proprietà termiche del campione.

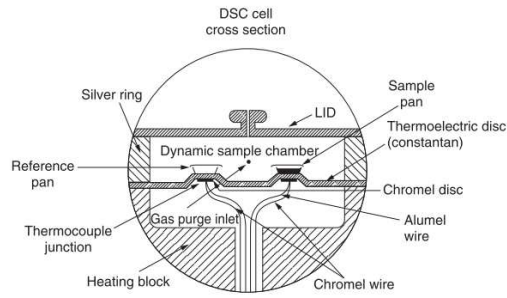


Figura 4.20 Rappresentazione schematica di una cella DSC

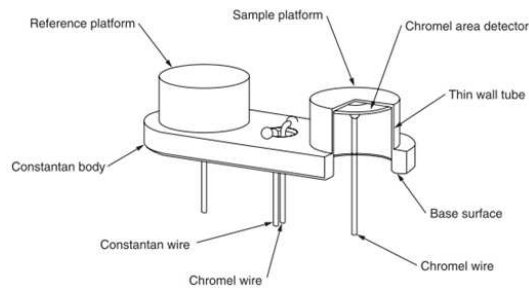


Figura 4.21 Rappresentazione del supporto di una cella DSC

Un sensore di temperatura è posizionato alla base di ogni piattaforma. Associata alla cella vi è una fornace e un sensore. La fornace è progettata per fornire un riscaldamento con velocità lineare. Tuttavia non solo la velocità di riscaldamento deve essere lineare, ma anche quella di raffreddamento. Ciò può essere realizzato raffreddando l'alloggiamento fino a basse temperature. Infine, del gas inerte, tipicamente azoto, fluisce all'interno della cella. L'operazione del flusso di calore della DSC è basata sull'equivalente termico della legge di Ohm. La legge di Ohm stabilisce che la corrente corrisponde al rapporto tra il voltaggio e la resistenza, per cui, nel caso dell'analogo termico si ha:

$$\dot{Q} = \frac{\Delta T}{R} \quad (4.4)$$

dove \dot{Q} è la velocità del flusso termico, ΔT è la differenza di temperatura tra i sensori del campione e del riferimento e R è la resistenza termica del disco dissipatore di calore.

4.4.2 TGA (*Thermo Gravimetric Analysis*)

L'analisi termo-gravimetrica è una tecnica in cui la variazione della massa di un campione viene misurata in funzione della temperatura e/o del tempo mentre il campione stesso è soggetto ad un programma di riscaldamento a velocità costante in atmosfera controllata. Tale tecnica è comunemente applicata nel campo della ricerca e dell'analisi dei polimeri in quanto fornisce informazioni utili circa stabilità termica, stabilità ossidativa, quantità di umidità assorbita e di volatili presenti, quantitativi di componenti organiche e inorganiche (e.g. cariche) presenti nel materiale.

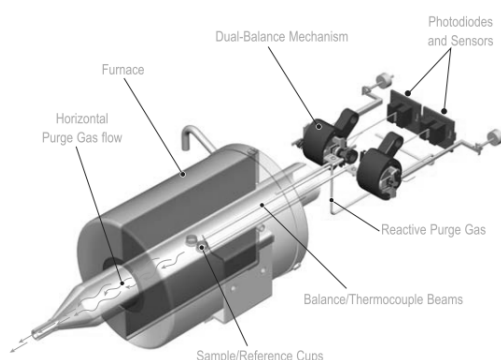


Figura 4.22 Rappresentazione schematica di una termobilancia TGA

I dati vengono registrati su di un termogramma che mostra la decomposizione del campione mediante la diminuzione della sua massa con l'aumento della temperatura. L'essenza dello strumento consiste in una termobilancia, racchiusa all'interno di una fornace cilindrica, che misura le variazioni di peso del campione rispetto ad un riferimento in funzione della temperatura sulla base del programma di riscaldamento adottato. Una variazione di massa del campione produce una deflessione del giogo che va a interporre un otturatore tra la lampada ed uno dei due fotodiodi. La conseguente variazione di corrente del fotodiodo viene amplificata e inviata ad una bobina situata tra i poli di un magnete permanente. Il campo magnetico generato dalla corrente nella bobina riporta il giogo nella sua posizione originale. La corrente amplificata dai fotodiodi viene misurata e tradotta in massa o perdita di massa tramite il sistema di elaborazione. Nel caso dei polimeri, il riscaldamento provoca delle modificazioni chimiche con scissione dei legami che di solito portano alla formazione di specie volatili. Per tale motivo i dati delle analisi TGA forniscono curve caratteristiche per un dato polimero in quanto ogni polimero possiede un unico schema di reazioni a specifiche

temperature. La scelta dell'atmosfera può avere un significativo effetto sui risultati di un'analisi TGA. Utilizzare azoto o un altro tipo di inerte in contrapposizione all'ossigeno o all'aria ritarda l'inizio della decomposizione e può modificare la forma dell'intero termogramma. In questo lavoro di tesi saranno valutati i seguenti parametri: il residuo inorganico a 800°C in ambiente ossidante e la temperatura corrispondente al 50% di perdita in peso del provino.

4.4.3 HDT (*Heat Deflection Temperature*)

L'analisi della temperatura a cui si deflette il campione sotto carico (DTUL), o temperatura di distorsione a caldo (HDT), è uniformata dalla normativa ASTM D-648 e rappresenta un metodo di valutazione della temperatura di rammollimento di un materiale. Storicamente i polimeri e i compositi strutturali venivano testati per trovare il punto di rammollimento in termini di temperatura, al di sopra del quale, il materiale non può sopportare un carico per un apprezzabile periodo di tempo a causa della perdita della rigidità. La società americana per i test e materiali (ASTM) riferisce la norma sopra riportata per la sollecitazione a flessione da noi applicata in questo studio. Il provino di sezione rettangolare è soggetto a un carico costante a flessione di 455Pa e contestualmente la sua temperatura viene aumentata di 1°C/min. La temperatura a cui si osserva una deflessione di 0,25 mm, che è equivalente alla deformazione dello 0,121%, in corrispondenza di un determinato carico applicato (3,23 N), è detta DTUL. L'HDT solitamente denota la più alta temperatura alla quale un polimero termoplastico può essere utilizzato come materiale rigido e fino a questo valore il materiale è in grado di sopportare un carico per un tempo apprezzabile. Per polimeri amorfi la DTUL è vicina alla Tg mentre per i semi-cristallini è nelle vicinanze della temperatura di fusione.

Dall'indicazione della norma si calcola la forza da impostare nello strumento dalla formula seguente:

$$F = 2/3 (\sigma (T^2 W / L)) \quad (4.5)$$

In cui σ è pari a 0,455 MPa, T,W,L sono rispettivamente lo spessore, la larghezza e la lunghezza del provino.

L'indicazione a cui si ha la deflessione sopra indicata è data dall'espressione:

$$d = \varepsilon L^2 / (6 T) \quad (4.6)$$

In cui ε vale 0,121%.

Le analisi sono state eseguite con apparecchiatura T.A. Instruments DSC Q800 (Figura 4.23)



Figura 4.23 DMA Q800 TA Instruments

Il campione è appoggiato alle due estremità con una distanza tra i supporti pari a 15 mm e il peso è concentrato in mezzeria. La larghezza e lo spessore dei provini sono stati, rispettivamente, 9.8 e 4 mm. Le analisi sono state eseguite in rampa di temperatura, 1°C/min, partendo da 25°C. La Heat Deflection Temperature viene registrata quando la freccia al centro del campione raggiunge una deformazione percentuale dello 0,121%.

4.5 Analisi morfologica

4.5.1 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Nelle analisi morfologiche l'utilizzo della microscopia risulta un sistema semplice e veloce per avere informazioni sulla superficie e sulla struttura di base del materiale. Il potere risolutivo d , ovvero la distanza minima fra due punti distinguibili, viene definito come funzione di λ (lunghezza d'onda della radiazione con cui svolgo le analisi) e $n \sin \alpha$ apertura numerica dalla relazione:

$$d = 0,61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (4.7)$$

Dato che il valore della apertura numerica, legato essenzialmente al tipo di lente e al mezzo in cui si propaga la radiazione, varia generalmente fra 0.95–1.40, per aumentare il potere risolutivo bisogna variare la lunghezza d'onda della radiazione con cui si fa l'analisi: da questa osservazione che nasce il microscopio elettronico a scansione (SEM). La scoperta della natura ondulatoria degli elettroni e la formulazione della relazione di De Broglie, mettono in relazione λ con la velocità di una particella v , con la sua massa m e con la costante di Planck h :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (4.8)$$

Inoltre, tenendo conto che vale il principio di conservazione dell'energia per un elettrone sottoposto a una differenza di potenziale V secondo la relazione

$$Ve = \frac{1}{2}mv^2 \quad (4.9)$$

si può valutare la lunghezza d'onda di un fascio di elettroni accelerato per mezzo di una d.d.p. e verificare che la λ così ottenuta garantisce un potere risolutivo nettamente più alto rispetto ad un normale microscopio ottico:

$$\lambda = \frac{h}{m\sqrt{2Ve/m}} \cong \frac{12.3}{\sqrt{V}} \quad (4.10)$$

Infatti con una d.d.p. di 100kV ottengo valori di lunghezza d'onda pari a 0,04 Å, un potere risolutivo di 5 Å e una profondità di campo di 5 µm; valori tipici del potere risolutivo di un microscopio ottico sono invece mai superiori a 2000 Å.

Il principio di funzionamento è comunque completamente diverso rispetto ai tradizionali microscopi ottici: il SEM infatti sfrutta l'interazione del fascio di elettroni con il materiale che genera oltre a elettroni trasmessi anche diverse forme di energia rappresentate come esempio in Figura 4.24:

- Emissione elettronica (elettroni secondari, retrodiffusi, Auger)
- Emissione fotonica (infrarossa e visibile)
- Emissione di raggi X

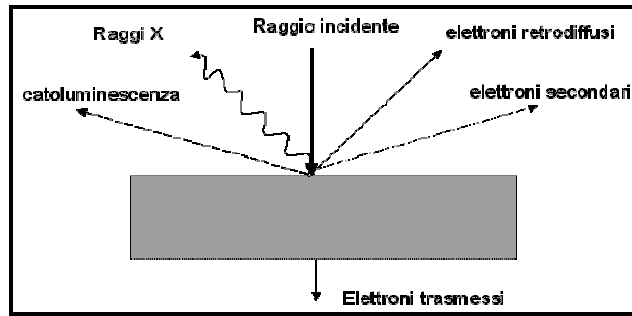


Figura 4.24 Interazione fra raggio incidente e campione

Ciascuna di queste forme di energia è in grado di fornire indicazioni sulla natura e morfologia del materiale ma la fonte più comunemente sfruttata è l'emissione di elettroni secondari.

Un fascio di elettroni delle dimensioni di circa 100\AA colpisce la superficie del provino secondo un reticolo di tipo televisivo, cioè spennellando secondo linee parallele. Gli elettroni secondari a bassa energia che vengono emessi, vengono raccolti da un rivelatore e trasformati in segnale elettrico, successivamente amplificato e presentato su uno schermo, in sincronismo con il movimento del pennello elettronico sul provino. Si crea così un'immagine che riproduce fedelmente la superficie del pezzo in esame e, grazie alla grande profondità di campo, garantisce un'eccezionale sensazione di tridimensionalità. Si offre in Figura 4.25 una rappresentazione grafica della struttura del SEM [1]. Il microscopio utilizzato per le analisi dei campioni in questo studio di tesi è stato il modello LEO EVO 40XVP, dotato di una sonda analitica per la spettroscopia a raggi X a dispersione energetica.

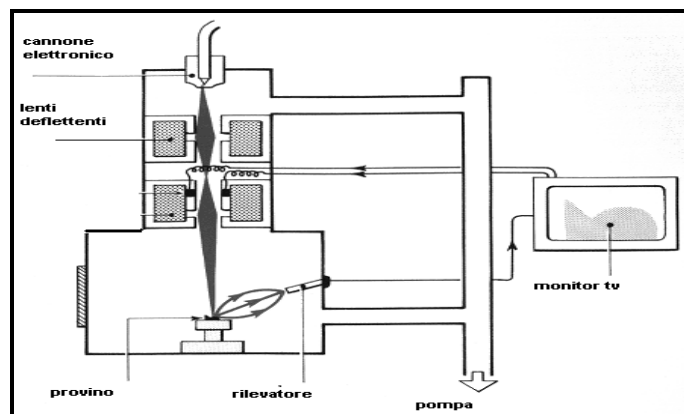


Figura 4.25 Rappresentazione della struttura di un SEM

Le immagini al SEM sono state utilizzate per analizzare le superfici di rottura dei provini di PP/COSMOS Rice utilizzati nelle prove di trazione, per individuare gli elementi chimici presenti e la loro disposizione su tali superfici.

4.6 MFI (Melt Flow Index)

In tutti i polimeri esiste un'influenza del *peso molecolare* sulle proprietà meccaniche. Per un generico polimero esiste una relazione peso molecolare-proprietà meccaniche che mette in luce l'esistenza di un peso molecolare critico PM_c al di sotto del quale le caratteristiche meccaniche sono nulle. Si vede anche l'andamento asintotico verso un valore limite delle proprietà meccaniche che sottolinea come oltre un PM^* non esistano ulteriori incrementi delle caratteristiche meccaniche.

Questo comportamento si spiega con il fatto che le proprietà dipendono dal numero di terminali di catena, ad essi infatti si può associare un valore di *volume libero* maggiore di quello dei segmenti interni della macromolecola. A parità di massa, un campione caratterizzato da molte catene corte presenta frazioni maggiori di volume libero che rendono facilmente deformabile il materiale favorendo la mobilità molecolare. Al contrario se le catene presentano valori elevati di peso molecolare, la frazione di volume libero e la mobilità ad esso legata si riduce con conseguente aumento della difficoltà di deformazione. L'aumento delle proprietà meccaniche è dovuto a formazione di entanglements che riducono le possibilità di scorrimento delle molecole e quindi di deformazione del materiale. Oltre il PM^* si avrebbero invece eccessivi aumenti della viscosità con conseguente insorgenza di problemi di lavorabilità [2]. Altro parametro che incide sulle proprietà meccaniche è la *distribuzione del peso molecolare*, tipicamente rappresentabili con curve di tipo Gaussiano: in genere campane larghe di distribuzione portano a proprietà minori infatti le catene corte presenti risultano poco aggrovigliate, il loro movimento diviene facilitato con conseguente aumento della deformabilità. Un'analisi che permette di risalire qualitativamente alle distribuzioni dei pesi molecolari è il Melt Index [3]. Il test consiste nella misura della quantità di polimero che esce da un ugello di diametro conosciuto, una volta riscaldato e applicato un peso noto.

La macchina consiste in una camera di acciaio riscaldata, all'interno della quale vanno inseriti alcuni grammi di materiale: in Figura 4.26 è riportato un esempio dello strumento di misura. Dopo circa 3 minuti di preriscaldamento, il polimero raggiunge la temperatura prevista e viene applicato, tramite un apposito pistone, il carico indicato dalla norma. Lo strumento misura la quantità di polimero estruso in un certo intervallo di tempo restituendo il valore in termini di g/10 min.



Figura 4.26 Strumento per la misura del Melt Flow Index

4.7 Densità

La misura della densità prevede l'utilizzo di una bilancia analitica, con accuratezza di 0.1mg, opportunamente progettata per consentire la determinazione del peso del campione sia in aria che immerso in un liquido riposto in una bacinella. Il liquido scelto è stato acqua distillata. In questo lavoro di tesi le prove di densità dei vari campioni, alle diverse percentuali in peso di filler caricato (5,10,30), sono state effettuate utilizzando il densimetro Mirage SD 200L (Figura 4.27) seguendo la normativa UNI EN ISO 1183-1.



Figura 4.27 Densimetro Mirage SD 200L

Secondo normativa i campioni possono avere qualsiasi forma, purché non contengano vuoti e abbiano massa di almeno 1g. La superficie del provino deve essere liscia ed esente da cavità per minimizzare l'adesione delle bolle d'aria sul provino durante l'immersione nel liquido, in caso contrario si introduce un errore. Tutti gli esperimenti sono stati condotti in condizioni normali di temperatura ($23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$).

Una volta ottenuti il peso del campione, rispettivamente, in aria e in acqua, la densità viene calcolata applicando la seguente relazione:

$$\rho_{s,A} = (m_{s,A} \times \rho_{IL}) / (m_{s,A} - m_{s,IL}) \quad (4.11)$$

dove:

$m_{s,A}$ è la massa apparente espressa in grammi del provino in aria;

$m_{s,IL}$ è la massa apparente espressa in grammi del provino nel liquido di immersione;

ρ_{IL} è la massa volumica misurata in g/cm^3 dell'acqua a 23°C .

Per ogni tipologia di composito si sono considerati 5 provini, al fine di ottenere un valore medio con la relativa deviazione standard.

Bibliografia

[1] Cocito M. *Microscopia ottica a scansione* in *Elettronica e telecomunicazioni* n.1, (1974).

[2] Menard KP. *Dynamic Mechanical Analysis- A practical Introduction*. CRS press (1999).

[3] Brent A. *Plastics materials and processing*. Birmingham University, Prelice-Hall (1996).

Capitolo 5

Sintesi e proprietà di compositi

PP/Cosmos Rice

5.1 Preparazione dei compositi PP/Cosmos Rice mediante estrusore bivate

Per la realizzazione dei campioni PP/COSMOS Rice si è utilizzato il COSMOS Rice come filler, mentre per la matrice polimerica è stato utilizzato del PP omopolimero (PPH 7062, Total Petrochemicals, Feluy, Belgium) con un indice di fluidità di 12g/10min (230°C e 2.1Kg). Il materiale COSMOS Rice è stato macinato finemente ed essiccato a 140°C per 4 ore, ma a differenza della prima sperimentazione, condotta dall'Università di Brescia, non è stato lavato. Anche in questo caso, per favorire il confronto con le prove precedentemente svolte, i compositi PP/COSMOS Rice sono stati realizzati con le medesime percentuali di filler, ovvero: 5, 15 e 30% .

Polimero e filler sono stati precedentemente essiccati durante la notte alla temperatura di 90°C in un forno a circolazione e quindi miscelati in un turbomixer. Per la realizzazione dei granuli (pellets) si è utilizzato un estrusore bivate (TSE, Dr. Collin GmbH. Mod. ZK25), con un diametro vite di 25 mm e un rapporto L/D pari a 27.



Figura 5.1 Estrusore bivate co-rotante intermeshing Collin

Durante l'estrusione, si è utilizzato un profilo di temperatura che andava dai 130°C (zona di alimentazione) ai 180°C (temperatura di fusione), mantenendo una velocità di miscelazione costante di 50 giri vite al minuto (rpm), (25% della velocità massima delle viti). Come nello studio precedente, anche in questo caso si è deciso di produrre una serie di campioni miscelati alla velocità di 100 rpm in modo da aumentare l'energia specifica di miscelazione, per valutare così gli effetti di trasformazione della struttura e delle proprietà del composito polimerico ottenuto.

In uscita dall'estrusore il composito costituito da PP e COSMOS Rice si trova in uno stato fluido, per effetto dell'avvenuta fusione, e viene quindi raffreddato in acqua in modo da riportarlo in fase solida ed ottenere così il composto plastico (Figura 5.2).



Figura 5.2 Matrice fluida in uscita dalla filiera dell'estrusore e successiva fase di raffreddamento in acqua

Una volta solidificata la matrice polimerica, è stata granulata mediante un apposito sistema di taglio in aria (Figura 5.3).

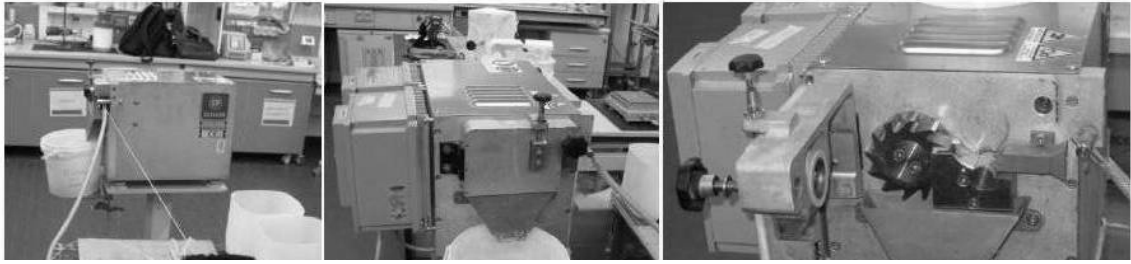


Figura 5.3 Fase di taglio del materiale plastico composto da solo PP

Infine, i granuli così ottenuti sono stati essiccati e utilizzati per la produzione di campioni per prove meccaniche secondo le normative UNI ISO 527 e UNI ISO 178.

5.1.1 Parametri impiegati nella fase di estrusione

Nelle tabelle seguenti si possono osservare i parametri impostati nel processo di estrusione, effettuato a velocità di miscelazione di 50 o 100rpm, per l'ottenimento dei granuli (pellets), successivamente essiccati in un apposito essiccatore e poi utilizzati nello stampaggio ad iniezione per la produzione dei campioni di PP puro e dei compositi con il Cosmos Rice, indicato con la sigla CR nelle tabelle, addizionato alla matrice di PP puro in varie percentuali (5, 15, 30 % in peso).

Tabelle 5.1-5.4 Parametri impiegati durante la fase di estrusione

Parametri di estrusione	PP (50rpm)	PP (100rpm)
PP [wt%]	100	100
Cosmos Rice [wt%]	0	0
Profilo temperatura [°C]	130-150-160-170-180	130-150-160-170-180
Velocità vite [rpm]	50	100
Temperatura del fuso [°C]	180 ±1	182 ±1
Pressione del fuso [bar]	27 ±3	25 ±3
Portata [g/min]	46 circa (alim.)	46 circa (alim.)
Tempo mantenimento [s]	da 90 a 270	da 60 a 240
<i>Commenti</i>	-	-

Parametri di estrusione	CR 5 (50rpm)	CR 5 (100rpm)
PP [wt%]	95	95
Cosmos Rice [wt%]	5	5
Profilo temperatura [°C]	130-150-160-170-180	130-150-160-170-180
Velocità vite [rpm]	50	100
Temperatura del fuso [°C]	181 ±1	182 ± 1
Pressione del fuso [bar]	27 ±3	27 ±3
Portata [g/min]	46 circa (alim.)	46 circa (alim.)
Tempo mantenimento [s]	da 90 a 270	da 60 a 240
<i>Commenti</i>	<i>Cosmos essiccato 12 ore a 140°C</i>	<i>Cosmos essiccato 12 ore a 140°C</i>

Parametri di estrusione	CR 15 (50rpm)	CR 15 (100rpm)
PP [wt%]	85	85
Cosmos Rice [wt%]	15	15
Profilo temperatura [°C]	130-150-160-170-180	130-150-160-170-180
Velocità vite [rpm]	50	100
Temperatura del fuso [°C]	182 ± 1	182 ± 1
Pressione del fuso [bar]	30 ±3	27 ±3
Portata [g/min]	46 circa (alim.)	46 circa (alim.)
Tempo mantenimento [s]	da 90 a 270	da 60 a 240
<i>Commenti</i>	<i>Cosmos essiccato 12 ore a 140°C</i>	<i>Cosmos essiccato 12 ore a 140°C</i>

Parametri di estrusione	CR 30 (50rpm)	CR 30 (100rpm)
PP [wt%]	70	70
Cosmos Rice [wt%]	30	30
Profilo temperatura [°C]	130-150-160-170-180	130-150-160-170-180
Velocità vite [rpm]	50	100
Temperatura del fuso [°C]	182 ± 1	184 ±1
Pressione del fuso [bar]	50 ±3	33 ±3
Portata [g/min]	46 circa (alim.)	46 circa (alim.)
Tempo mantenimento [s]	da 90 a 270	da 60 a 240
<i>Commenti</i>	<i>Cosmos essiccato 12 ore a 140°C</i>	<i>Cosmos essiccato 12 ore a 140°C</i>

5.2 Stampaggio ad iniezione dei campioni di PP puro e dei compositi con Cosmos Rice

Per lo svolgimento del seguente lavoro sono state stampate più serie di campioni utilizzando la pressa ad iniezione Negri Bossi V55-200 avente caratteristiche tecniche indicate nel capitolo 4.

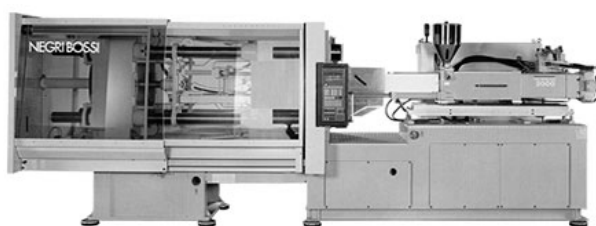


Figura 5.4 Pressa ad iniezione Negri Bossi impiegata per lo stampaggio dei provini

5.2.1 Parametri impiegati nella fase di stampaggio dei campioni

E' importante sottolineare che prima dello stampaggio i granuli dei vari polimeri sono stati essiccati utilizzando un deumidificatore ad aria compressa della Plastics Systems modello DAC6, al fine di garantire una migliore processabilità del polimero stesso.



Figura 5.5 Deumidificatore Plastic Systems DAC 6

Il processo di deumidificazione è il risultato combinato dell'espansione alla pressione atmosferica dell'aria compressa e del trattamento della stessa mediante setacci molecolari per raggiungere valori di DewPoint da $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, che sono sufficienti per il processo di essiccazione.

Dopo aver svolto questi test preliminari si è proceduto allo stampaggio dei campioni dei compositi con polipropilene (indicato con la sigla PP) puro e con Cosmos Rice (indicato con

la sigla CR) utilizzando la pressa Negri Bossi V55-200. Nelle seguenti tabelle sono indicati i principali parametri di stampaggio utilizzati per ciascun tipo di polimero, con diverse percentuali (0, 5, 15, 30 % in peso) di filler caricato nella matrice di polipropilene (PP).

Tabelle 5.5-5.10 Parametri adottati nella fase di stampaggio dei provini di PP puro e dei compositi PP/Cosmos Rice

Parametri di stampaggio	PP (50rpm)	PP (100rpm)
PP [wt%]	100	100
Cosmos Rice [wt%]	0	0
Profilo temperatura [°C]	180-180-190-200	180-180-190-200
Pressione di iniezione [bar]	30	30
Pressione mantenimento [bar]	30	30
Tempo raffreddamento [s]	20	20
Temperatura stampo [°C]	20	20
<i>Trattamento pre-stampaggio</i>	-	-

Parametri di stampaggio	CR 5 (50rpm)	CR 5 (100rpm)
PP [wt%]	95	95
Cosmos Rice [wt%]	5	5
Temperatura [°C]	180-180-190-200	180-180-190-200
Pressione di iniezione [bar]	30	30
Pressione mantenimento [bar]	30	30
Tempo raffreddamento [s]	20	20
Temperatura stampo [°C]	20	20
<i>Trattamento pre-stampaggio</i>	<i>Essiccazione 12 ore a 80°C</i>	<i>Essiccazione 12 ore a 80°C</i>

Parametri di stampaggio	CR 15 (50rpm)	CR 15 (100rpm)
PP [wt%]	85	85
Cosmos Rice [wt%]	15	15
Temperatura [°C]	180-180-190-200	180-180-190-200
Pressione di iniezione [bar]	30	30
Pressione mantenimento [bar]	30	30
Tempo raffreddamento [s]	20	20
Temperatura stampo [°C]	20	20
<i>Trattamento pre-stampaggio</i>	<i>Essiccazione 12 ore a 80°C</i>	<i>Essiccazione 12 ore a 80°C</i>

Parametri di stampaggio	CR 30 (50rpm)	CR 30 (100rpm)
PP [wt%]	70	70
Cosmos Rice [wt%]	30	30
Temperatura [°C]	180-180-190-200	180-180-190-200
Pressione di iniezione [bar]	50	50
Pressione mantenimento [bar]	50	50
Tempo raffreddamento [s]	20	20
Temperatura stampo [°C]	20	20
Trattamento pre-stampaggio	Essiccazione 12 ore a 80°C	Essiccazione 12 ore a 80°C



Figure 5.6 e 5.7 Provini stampati di PP (a sinistra) e dei compositi PP/Cosmos Rice (a destra)

5.3 Risultati dei test meccanici

5.3.1 Prove meccaniche a trazione sui compositi PP/Cosmos Rice

Le prove meccaniche a trazione eseguite al dinamometro sono state condotte in accordo alla norma UNI ISO 527. Per ogni campione si sono analizzate tre differenti caratteristiche: carico massimo a trazione (R_m – [MPa]), allungamento massimo a trazione (A_{gt} – [%]) e modulo elastico a trazione (E – [MPa]), normalizzando i valori ottenuti rispetto a quelli dei campioni di PP puro, con l’obiettivo di valutare l’efficacia o meno del Cosmos Rice aggiunto, sia nel caso di velocità di miscelazione pari a 50rpm che a 100rpm. Sono state analizzate le relative

curve sforzo/deformazione o allungamento, ed ottenuti i seguenti valori, contenuti nella Tabella 5.11.

Tabella 5.11 Risultati ottenuti dalle prove meccaniche di trazione su compositi PP/Cosmos Rice

Compositi PP/Cosmos Rice	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Carico massimo a trazione Rm [Mpa]	32.82 (0.55)	30.57 (0.3)	30.79 (0.08)	29.43 (0.19)	29.79 (0.07)	25.67 (0.52)	26.58 (0.61)
Allungamento massimo a trazione Agt [%]	120.41 (38.74)	8.07 (0.13)	8.97 (1.28)	6.01 (0.04)	5.78 (0.12)	3.16 (0.41)	3.35 (0.21)
Modulo elastico a trazione E [Mpa]	1300.67 (51.49)	1402.09 (157.52)	1509.8 (39.04)	1656.24 (41.73)	1808.47 (181)	2507.33 (387.15)	2594.79 (201.06)
Trazione commenti	Rottura	Rottura	Rottura	Rottura	Rottura	Rottura	Rottura

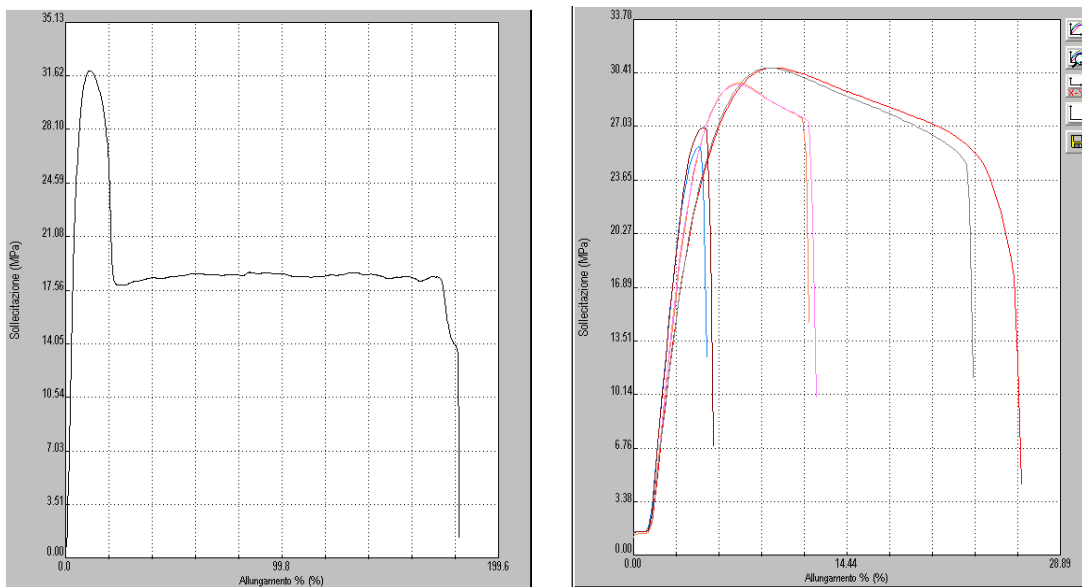


Figura 5.8 Curva sforzo/deformazione per lo studio del massimo allungamento a trazione del PP puro (a sinistra) e dei compositi con Cosmos Rice (a destra)

Carico massimo a trazione – R_m [MPa]

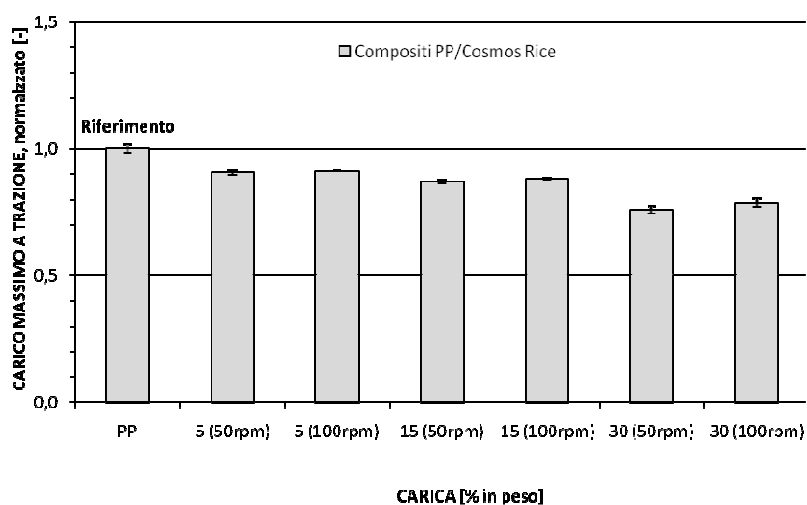


Figura 5.9 Carico massimo a trazione dei compositi con Cosmos Rice (valori normalizzati al PP puro)

Dal grafico di Figura 5.9 si può vedere come l'aggiunta del Cosmos Rice (CR) porti ad un indebolimento a trazione dei provini abbassandone la resistenza a rottura, rispetto ai campioni di PP puro. Si può notare una diminuzione del carico massimo in seguito all'aumento del contenuto di Cosmos Rice, questo perché aumenta la rigidità del materiale, passando così da una rottura duttile ad una rottura fragile che avviene ad allungamenti inferiori e senza il manifestarsi dello snervamento. Le velocità di miscelazione, rispettivamente di 50 e 100rpm, risultano influenti sulla proprietà studiata, in quanto si osservano valori pressoché simili per ciascuna coppia di provini aventi lo stesso contenuto di Cosmos Rice.

Allungamento massimo a trazione – A_{gt} [%]

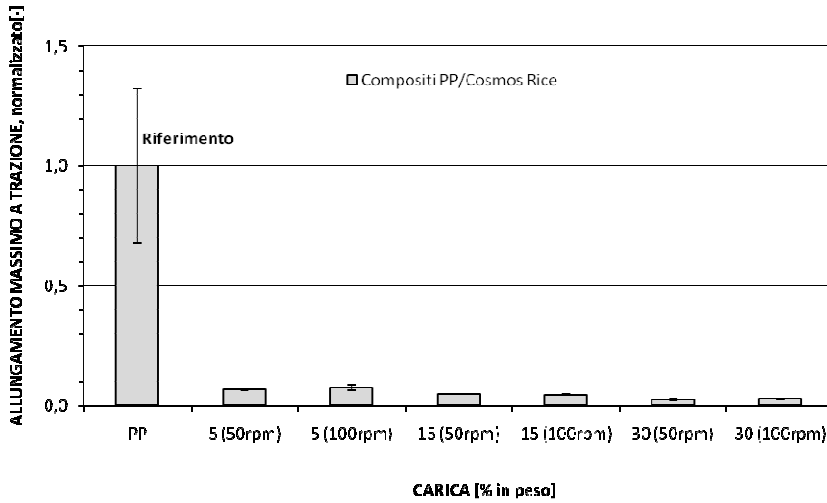


Figura 5.10 Allungamento massimo a trazione dei compositi con Cosmos Rice (valori normalizzati rispetto al PP puro)

Anche qui le velocità di miscelazione risultano influenti; si osserva come l'aggiunta di Cosmos Rice, anche a piccole percentuali, porti ad un decremento consistente dell'allungamento massimo a trazione, diminuendo conseguentemente la duttilità del PP. La causa di ciò è da attribuire, come si vedrà in seguito dall'analisi delle immagini al SEM, molto probabilmente alla presenza di agglomerati di filler dispersi non omogeneamente che fungono da inneschi di frattura.

Modulo elastico a trazione – E [MPa]

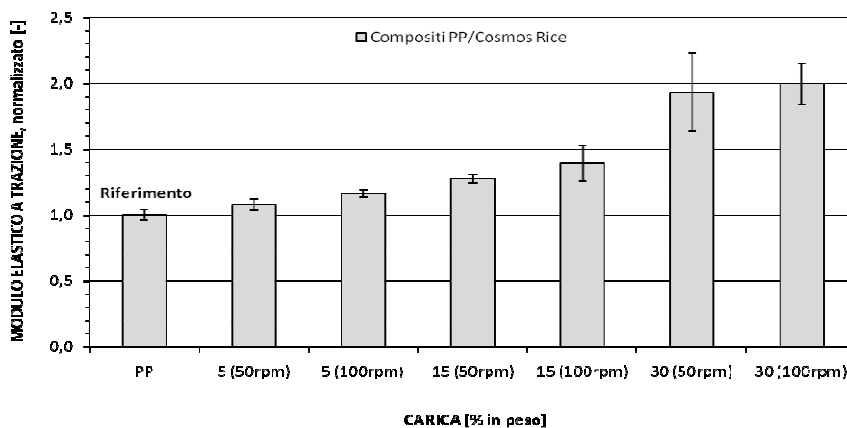


Figura 5.11 Modulo elastico a trazione dei compositi con Cosmos Rice (valori normalizzati rispetto al PP puro)

Il grafico mostra come l'aggiunta di Cosmos Rice al PP porti a degli effettivi benefici in termini di modulo elastico, in particolare alla percentuale del 30% e con velocità di miscelazione pari a 100rpm, dove si riscontra un modulo elastico persino doppio rispetto a quello del campione di PP puro. Analogamente alle due proprietà a trazione precedentemente esaminate, anche in questa occasione le differenti velocità di miscelazione hanno condotto a valori abbastanza simili tra loro per ogni coppia di provini aventi lo stesso contenuto di filler aggiunto.

5.3.2 Prove meccaniche a flessione sui compositi PP/Cosmos Rice

Nelle prove a flessione svolte, condotte secondo la norma UNI ISO 178, sono state valutate le seguenti proprietà: carico massimo a flessione (R_m – [MPa]), deformazione massima a flessione (Def%, F_m) e modulo elastico a flessione (E – [MPa]), normalizzando i valori ottenuti rispetto a quelli dei provini di PP puro, con il fine di valutare l'efficacia o meno dell'aggiunta di Cosmos Rice alla matrice di PP. I valori ottenuti dalle prove meccaniche effettuate al dinamometro sono riassunti nella Tabella 5.12 seguente:

Tabella 5.12 Risultati ottenuti dalle prove meccaniche di flessione al dinamometro su compositi PP/Cosmos Rice

Compositi PP/Cosmos Rice	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Carico massimo a flessione R_m [Mpa]	32.42 (0.58)	33.12 (0.09)	33.10 (0.17)	36.25 (0.41)	37.25 (0.05)	37.77 (0.38)	38.47 (0.08)
Deformazione massima a flessione Def% [Fm]	7.04 (0.34)	6.62 (0.06)	7.33 (0.10)	6.37 (0.19)	6.43 (0.13)	4.16 (0.12)	4.57 (0.18)
Modulo elastico a flessione E [Mpa]	955.26 (68.85)	1018.81 (47.25)	1030.03 (39.65)	1300.94 (62.01)	1338.56 (75.44)	1751.47 (20.07)	1758.78 (11.24)
Flessione commenti	No rottura	No rottura	No rottura	No rottura	No rottura	Rottura	Rottura

Carico massimo a flessione - R_m [MPa]

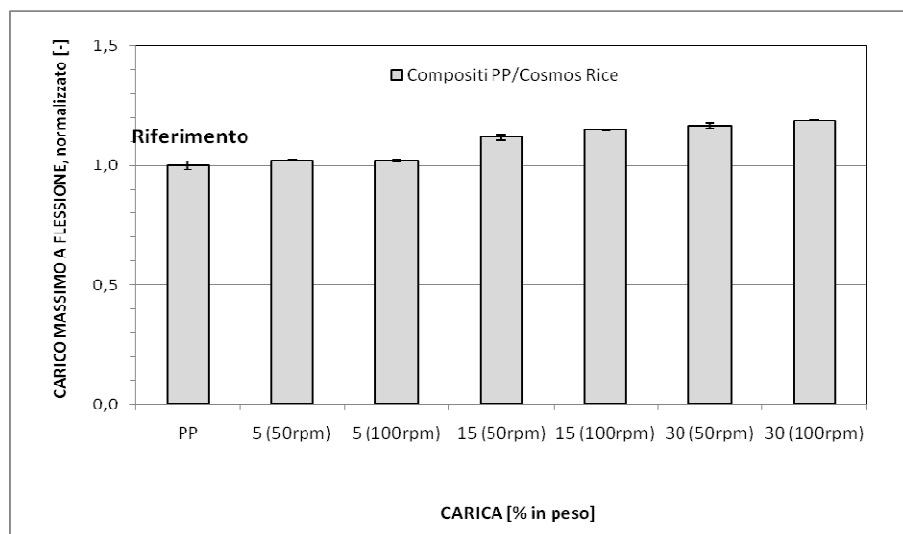


Figura 5.12 Carico massimo a flessione dei compositi con Cosmos Rice (valori normalizzati al PP puro)

Dal grafico di Figura 5.12 si osserva che i provini con il Cosmos Rice presentano un maggiore carico massimo a flessione, risultando quindi più rigidi dei provini di PP tal quale. Le due diverse velocità di miscelazione, rispettivamente 50rpm e 100rpm, risultano ininfluenti in quanto i valori trovati per ogni coppia di provini aventi la stessa formulazione (5, 15, 30 % di Cosmos Rice aggiunto) ma diversa velocità di processamento sono valori grossomodo simili tra loro.

Deformazione massima a flessione - F_m [%]

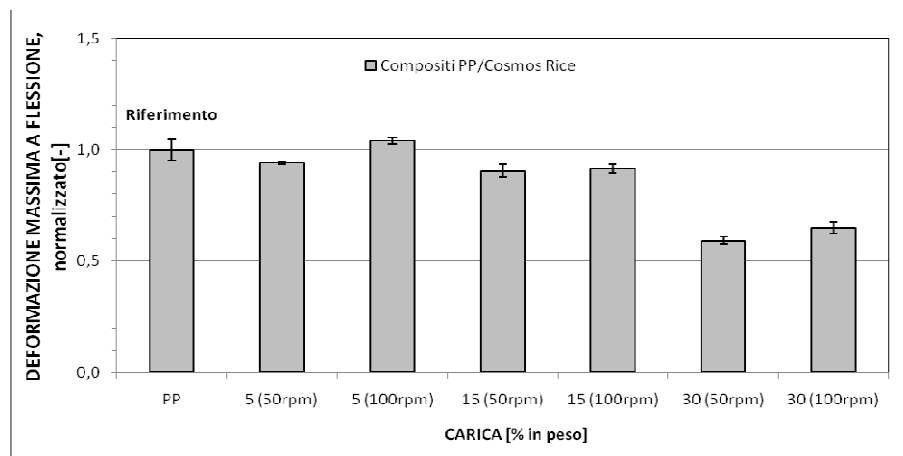


Figura 5.13 Deformazione massima a flessione dei compositi con Cosmos Rice (valori normalizzati al PP puro)

Il grafico di Figura 5.13 conferma quanto visto per il carico massimo a flessione, cioè che all'aumentare della carica aggiunta di Cosmos Rice aumenta la rigidità del materiale, portando conseguentemente ad una minore capacità di allungamento a flessione delle fibre, che comunque risulta superiore a quello riscontrato nelle prove a trazione. Anche qui, come per il carico massimo a flessione, le due differenti velocità di miscelazione risultano ininfluenti.

Modulo elastico a flessione - E [MPa]

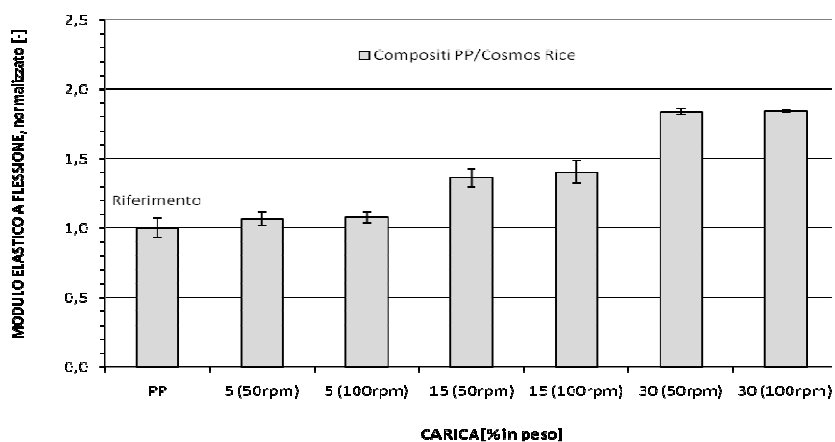


Figura 5.14 Modulo elastico a flessione dei compositi con Cosmos Rice (valori normalizzati al PP puro)

Dal grafico di Figura 5.14, si nota come l'aggiunta di Cosmos Rice porti ad un effettivo aumento del modulo elastico dei provini testati. Similmente a quanto visto nelle prove a trazione, il modulo elastico dei provini con il 30% di Cosmos Rice presentano un modulo elastico a flessione circa doppio rispetto a quello dei provini di solo PP. Le due differenti velocità di miscelazione, anche in questo caso, non danno differenze degne di nota.

5.4 Risultati dei test termici

5.4.1 Prove termiche DSC sui compositi PP/Cosmos Rice

Le prove DSC, eseguite in questo studio di tesi tutte in ambiente inerte (azoto), sono state svolte sui campioni PP/Cosmos Rice a differenti percentuali di filler aggiunto (5, 15, 30%). Si è usata una specifica procedura heat/cool/heat, ossia di riscaldamento / raffreddamento / riscaldamento dove, tramite lo studio dei flussi di calore associati alle transizioni termiche, si sono determinate le temperature di fusione, di cristallizzazione e le rispettive entalpie ad esse associate.

Tabella 5.13 Parametri impostati nelle prove di caratterizzazione termica DSC

PARAMETRI PROVE DSC	VALORE
Temperatura iniziale [°C]	temperatura ambiente
Velocità di riscaldamento [°C/min]	10
Velocità di raffreddamento [°C/min]	10
Temperatura massima [°C]	220
Temperatura minima [°C]	30

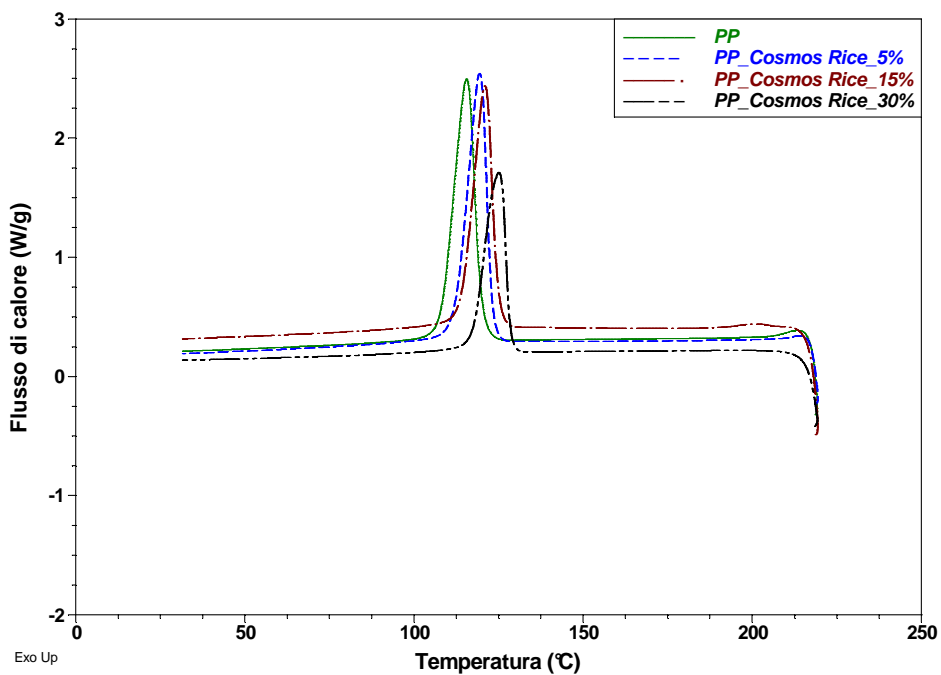


Figura 5.15 Picchi di cristallizzazione sovrapposti provenienti da prove DSC su PP puro e compositi con Cosmos Rice ottenuti a 50 rpm

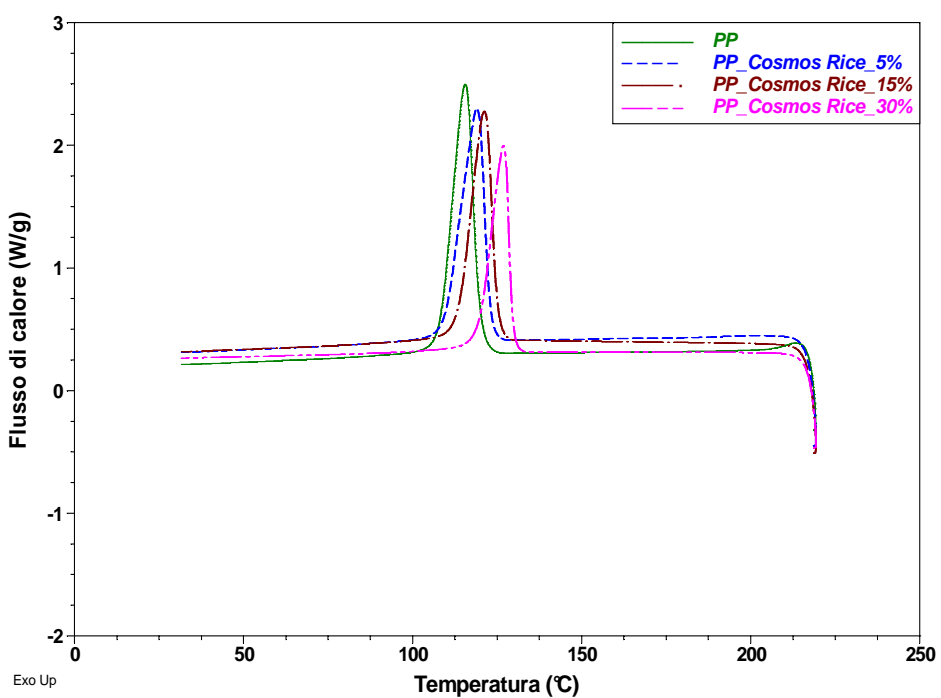


Figura 5.16 Picchi di cristallizzazione sovrapposti provenienti da prove DSC su PP puro e compositi con Cosmos Rice ottenuti a 100 rpm

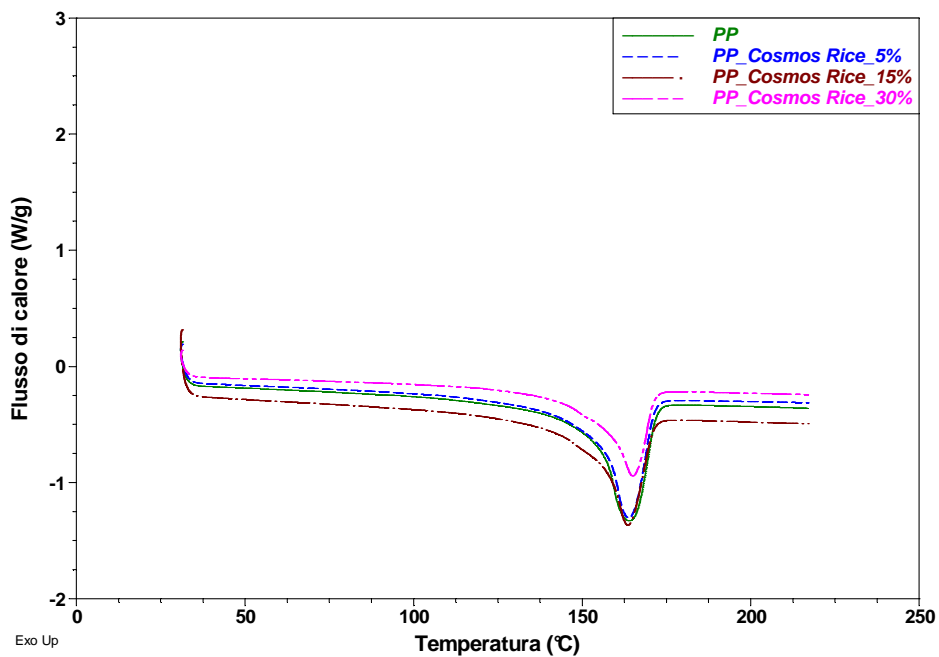


Figura 5.17 Picchi di fusione sovrapposti provenienti da prove DSC su PP puro e compositi con Cosmos Rice ottenuti a 50 rpm

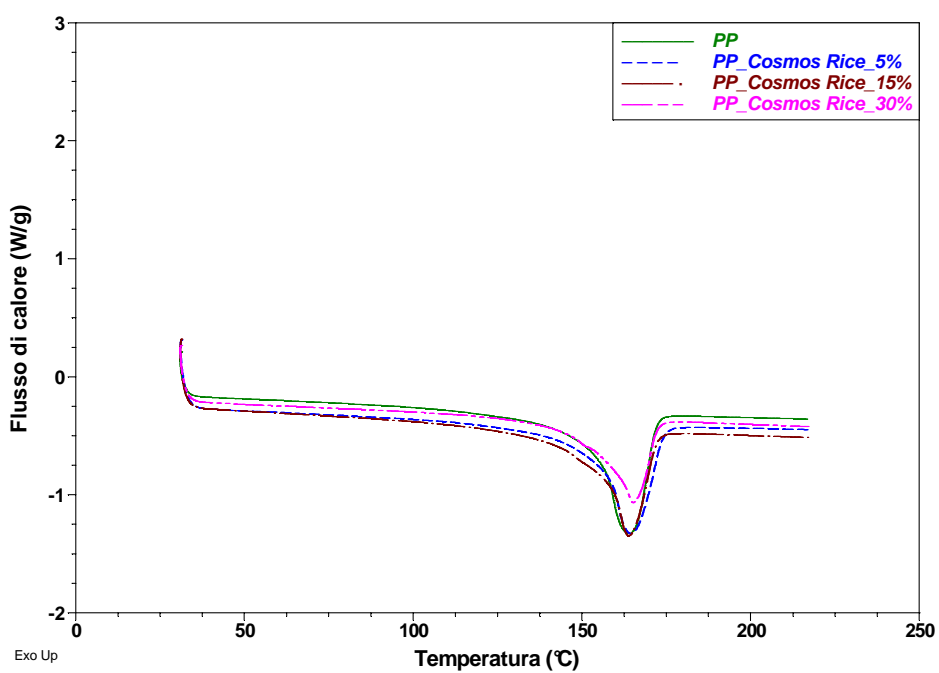


Figura 5.18 Picchi di fusione sovrapposti provenienti da prove DSC su PP puro e compositi con Cosmos Rice ottenuti a 100 rpm

I dati ottenuti dalle prove DSC eseguite sono indicati nella Tabella 5.14 seguente:

Tabella 5.14 Temperature di fusione, cristallizzazione e rispettive deviazioni standard ottenute da prove termiche DSC su compositi PP/Cosmos Rice

Compositi PP/Cosmos Rice	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Temperatura di cristallizzazione, T _c [°C]	115.34 (0.56)	119.60 (0.76)	119.02 (0.78)	120.65 (0.43)	120.97 (0.13)	125.77 (0.82)	126.27 (0.45)
Temperatura di fusione, T _m [°C]	163.68 (0.94)	163.87 (0.42)	164.10 (0.35)	163.67 (0.09)	163.69 (0.13)	165.07 (0.34)	165.65 (0.77)

Si può vedere dai dati in Tabella 5.14 che, per quanto riguarda la temperatura di cristallizzazione T_c, che per il PP risultava essere circa 115°C, essa tende ad aumentare con l'aggiunta del Cosmos Rice: si nota infatti un incremento di 5°C con l'aggiunta del 15% di carica, mentre il più alto valore di T_c misurato, pari a circa 126°C, appartiene al composito caricato con il 30% di filler. Per quanto invece riguarda la temperatura di fusione, l'aggiunta del Cosmos Rice al PP non porta ad aumenti degni di nota. Da ultimo, le due differenti velocità di miscelazione, rispettivamente di 50rpm e di 100rpm, risultano influenti sulle proprietà appena menzionate, in quanto per ciascuna coppia di provini aventi la stessa percentuale di carica aggiunta i valori sono risultati essere pressoché gli stessi.

Variatione della cristallinità del PP

I calcoli relativi alla percentuale di cristallinità del PP nei vari compositi con Cosmos Rice, hanno dato valori che si sono discostati in modo trascurabile da quello di riferimento del PP puro. Questo porta quindi ad ipotizzare che il Cosmos Rice aggiunto non ha avuto un effetto nucleante e neanche riduttivo sulla cristallinità del PP.

Qui di seguito sono mostrati alcuni esempi di calcolo della percentuale di cristallinità del PP nei vari compositi.

Esempio 1: calcolo per il PP puro (matrice):

Entalpia del PP puro: 207 J/g

Entalpia di cristallizzazione del PP puro: 101.27 J/g

Percentuale di cristallinità del PP puro: $(101.27/207) \cdot 100 = 48.92\%$ (valore di riferimento)

Esempio 2: calcolo per i compositi PP/Cosmos Rice al 5%(50rpm):

Entalpia di cristallizzazione: 94.51 J/g

Percentuale di cristallinità del PP: $[(94.51/0.95)/207]*100 = 48.06\%$

I valori della cristallinità del PP nei vari compositi con il Cosmos Rice, alle varie percentuali di carica aggiunta, sono mostrati nella Tabella 5.15 seguente.

Tabella 5.15 Cristallinità del PP nei compositi con Cosmos Rice

Provino	Entalpia di cristallizzazione [J/g]	Cristallinità del PP [%]
PP puro (matrice)	101.27	48.92
PP/Cosmos Rice 5%(50rpm)	94.51	48.06
PP/Cosmos Rice 5%(100rpm)	96.31	48.98
PP/Cosmos Rice 15%(50rpm)	85.98	48.87
PP/Cosmos Rice 15%(100rpm)	85.64	48.67
PP/Cosmos Rice 30%(50rpm)	67.52	46.60
PP/Cosmos Rice 30%(100rpm)	68.19	47.76

5.4.2 Prove termo-gravimetriche TGA sui compositi PP/Cosmos Rice

Le prove termo-gravimetriche, effettuate in questo studio di tesi tutte in ambiente ossidante, sui campioni di PP puro e su quelli dei compositi PP/Cosmos Rice, hanno permesso di valutare la loro perdita in peso per effetto termo-ossidativo. Infatti, dopo aver opportunamente effettuato la tara della termobilancia con il porta campioni vuoto, il campione è stato sottoposto ad una rampa di riscaldamento a partire da temperatura ambiente fino alla temperatura finale di 900°C, utilizzando una velocità di riscaldamento di 20°C/min.

Le Figure 5.19 e 5.20 seguenti mostrano i due grafici ottenuti dalle analisi TGA svolte: il primo, riguardante le curve sovrapposte del PP puro e dei compositi con Cosmos Rice alle varie percentuali di filler, ottenuti con velocità di miscelazione pari a 50rpm; il secondo, relativo alle curve sovrapposte del PP puro e quelle dei compositi con Cosmos Rice alle varie percentuali (5, 15 e 30%) ottenuti a velocità di miscelazione pari a 100 rpm.

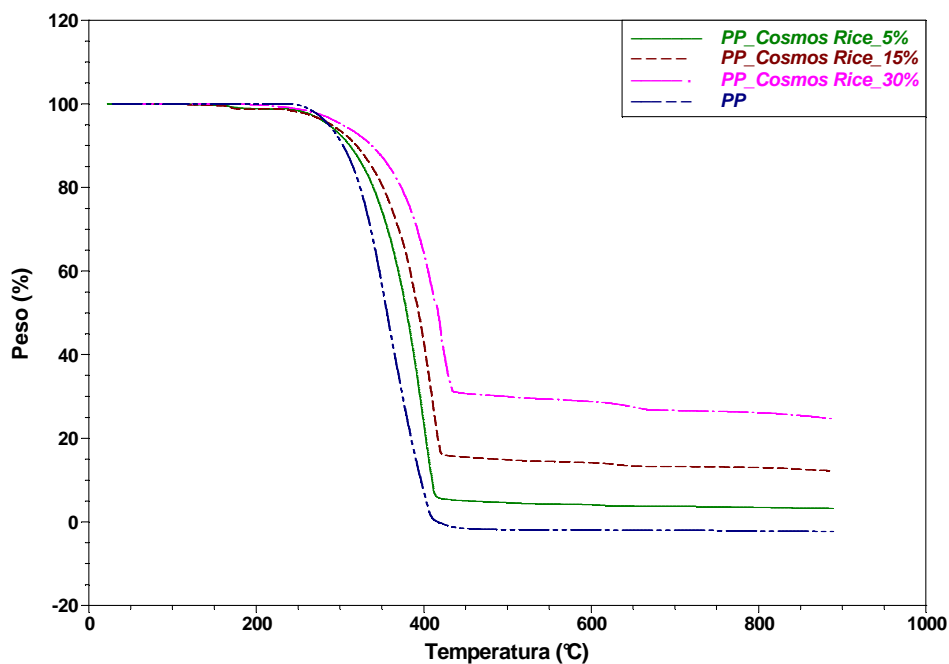


Figura 5.19 Curve TGA sovrapposte del PP puro e dei compositi con Cosmos Rice ottenuti a 50rpm

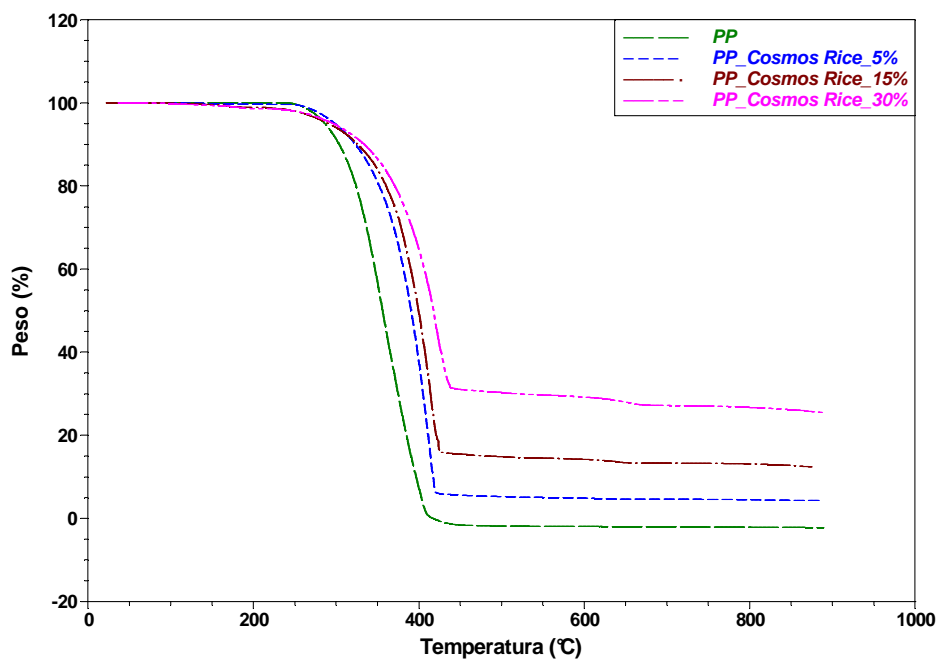


Figura 5.20 Curve TGA sovrapposte del PP puro e dei compositi con Cosmos Rice ottenuti a 100rpm

Nelle prove effettuate il residuo inorganico relativo al PP è risultato essere pari a zero, dato che il PP si ossida completamente, diversamente dal filler caricato nei vari provini, i cui valori sono descritti nella Tabella 5.16 seguente, dalla quale si può osservare come le percentuali in

peso di filler siano rimaste pressoché simili a quelle introdotte nella fase di estrusione, prima della fase di stampaggio dei provini.

Tabella 5.16 Residuo e contenuto di Cosmos Rice stimato da prove termiche TGA su campioni PP/Cosmos Rice

Compositi PP/Cosmos Rice	Cosmos Rice	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Residuo TGA (aria, 800°C) [%]	82.91	4.80 (1.14)	4.22 (0.27)	12.58 (0.35)	13.12 (0.05)	26.67 (0.28)	26.73 (0.14)
Contenuto di Cosmos Rice stimato [%]	100	5.79	5.09	15.17	15.82	32.17	32.24

Nelle prove TGA svolte è stata anche studiata la stabilità termo-ossidativa del Cosmos Rice rispetto al PP puro, considerando per ogni provino il valore di temperatura alla quale si verificava una perdita in peso del 50%.

Tabella 5.17 Temperature alle quali si ha il 50% di perdita in peso del PP puro e dei compositi PP/Cosmos Rice

Compositi PP/Cosmos Rice	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Temperatura @ 50% perdita in peso [°C]	355.59 (-)	382.47 (2.69)	387.53 (7.28)	398.12 (8.42)	398.04 (2.60)	413.73 (5.05)	412.14 (4.33)

I dati contenuti nella Tabella 5.17 confermano l'effettivo miglioramento nella stabilità termo-ossidativa dei compositi PP/Cosmos Rice all'aumentare del contenuto di filler aggiunto. Si può vedere, infatti, che già al 5% di carica si ha un aumento di ben 27°C rispetto al PP tal quale, fino ad arrivare ad un incremento massimo di 58°C in corrispondenza del campione con 30% di Cosmos Rice caricato e ottenuto alla velocità di miscelazione di 50rpm.

5.4.3 Risultati delle prove DMA-HDT sui compositi PP/Cosmos Rice

Dai dati numerici mostrati nella Tabella 5.18 seguente, ottenuti dalle prove HDT svolte sui provini PP/Cosmos Rice, si è rilevato un aumento della loro resistenza a flessione all'aumentare della carica di filler aggiunto. Si è notato che per avere una deflessione sotto carico dello 0,121% (circa 13µm) nella mezzeria del provino, all'aumentare del contenuto di Cosmos Rice, era richiesto un incremento della HDT via via sempre maggiore. Questo, ovviamente, rispetto alla temperatura relativa al provino costituito da PP puro, il cui valore è stato anche in questa prova tenuto come riferimento per l'esecuzione delle opportune

normalizzazioni numeriche. Il massimo valore trovato è stato quello relativo al composito con il 30% in peso di Cosmos Rice aggiunto. Le diverse velocità di miscelazione, rispettivamente 50 e 100rpm, hanno dato valori molto simili tra loro, risultando quindi irrilevanti.

Tabella 5.18 HDT da prove dinamico-meccaniche DMA sul PP puro e sui compositi PP/Cosmos Rice

Compositi PP/Cosmos Rice	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
HDT [°C]	54.7 (3.3)	60.2 (3.6)	62.7 (3.7)	66.2 (4.0)	65.3 (4.0)	74.8 (4.5)	74.1 (4.5)

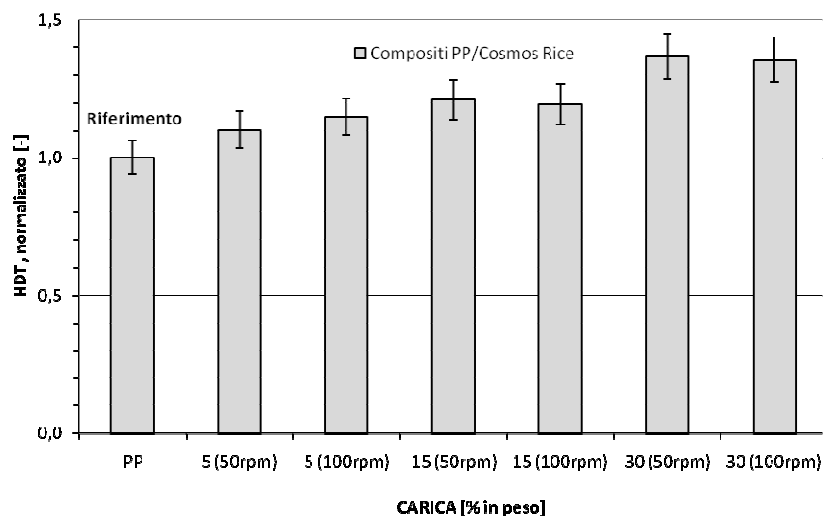


Figura 5.21 HDT dei compositi con Cosmos Rice (valori normalizzati al PP puro)

5.5 Risultati delle prove densimetriche sui compositi PP/Cosmos Rice

Le misure di densità dei campioni dei composti PP/Cosmos Rice, sono state fatte, come nelle prove precedenti, tenendo come riferimento il valore del PP puro e normalizzando rispetto ad esso i valori numerici trovati dalle prove effettuate.

Tabella 5.19 Densità medie e relative deviazioni standard del PP puro e dei compositi PP/Cosmos Rice

Compositi PP/Cosmos Rice	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Densità [g/cc]	0.9063 (0.001)	0.9416 (0.000)	0.9325 (0.000)	1.0038 (0.001)	1.0085 (0.001)	1.1489 (0.019)	1.1435 (0.003)

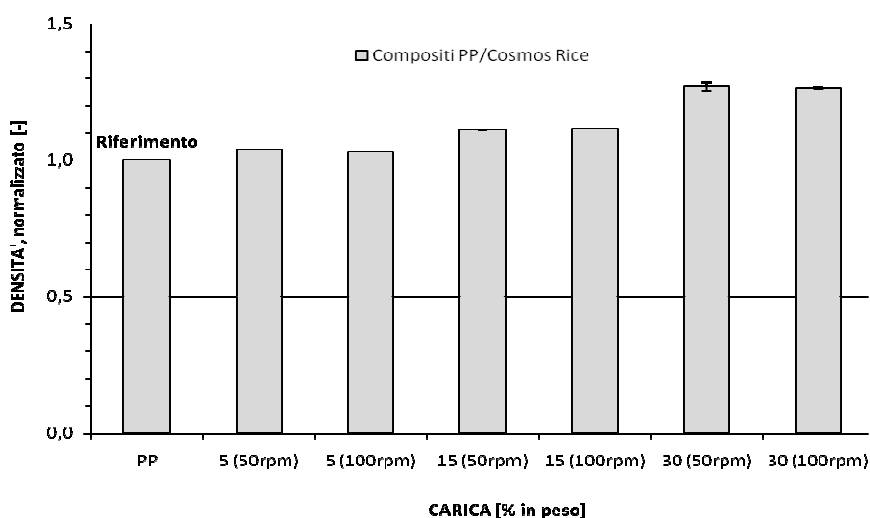


Figura 5.22 Densità dei compositi con Cosmos Rice (valori normalizzati al PP puro)

Dai dati contenuti nella Tabella 5.19, relativi ai compositi PP/Cosmos Rice, si può vedere come all'aumentare del contenuto di carica aggiunta la densità aumenti progressivamente, e come le due diverse velocità di miscelazione, rispettivamente di 50 e 100rpm, si siano mostrate irrilevanti in quanto i valori ottenuti per ogni coppia di provini con lo stesso contenuto di filler sono risultati molto simili tra loro.

5.6 Risultati delle prove MFI sui compositi PP/Cosmos Rice

Le prove per determinare il Melt Flow Index (MFI) dei campioni PP/Cosmos Rice sono state eseguite secondo la normativa, misurando la quantità, in grammi, di fuso che fluisce in 10 minuti attraverso un orifizio, sotto l'azione di un peso applicato di 5 kg alla temperatura di 230°C. I risultati ottenuti dalle prove effettuate sono contenuti nella tabella seguente:

Tabella 5.20 Melt Flow Index (MFI) del PP puro e dei campioni PP/Cosmos Rice

Compositi PP/Cosmos Rice	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Melt Flow Index, MFI [g/10']	14.8 (1.0)	15.8 (0.4)	16.3 (1.1)	14.8 (1.2)	13.0 (0.4)	10.3 (1.4)	9.7 (0.4)

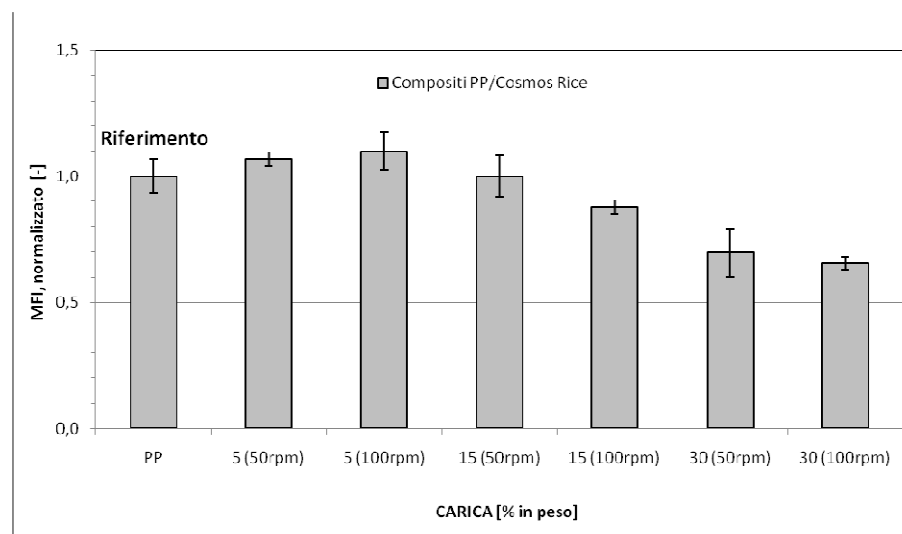


Figura 5.23 Melt Flow Index (MFI) dei compositi con Cosmos Rice (valori normalizzati al PP puro)

Come si può notare dal grafico di Figura 5.23, all'aumentare del contenuto di Cosmos Rice caricato, inizialmente alla percentuale del 5wt% vi è un aumento del MFI, ma oltre a questo quantitativo decresce progressivamente, facendo quindi desumere un aumento della viscosità del fuso proprio ad opera del filler aggiunto.

Per quanto riguarda le due diverse velocità di miscelazione, rispettivamente 50 e 100rpm, si può notare come sia l'incremento iniziale al 5wt% che i successivi decrementi per maggiori percentuali in peso di filler aggiunto siano leggermente più accentuate nel caso della velocità a 100rpm.

5.7 Analisi morfologica al microscopio SEM dei compositi PP/Cosmos Rice

Sono state raccolte delle immagini al microscopio SEM per ogni provino di compositi PP/Cosmos Rice (sia a 50 che a 100 rpm) e per il provino di PP puro, con la finalità di valutare le dimensioni e la disposizione particellare del filler all'interno della matrice, e quale influenza ha avuto su di esse l'adozione di una differente velocità di miscelazione durante la fase di processing.

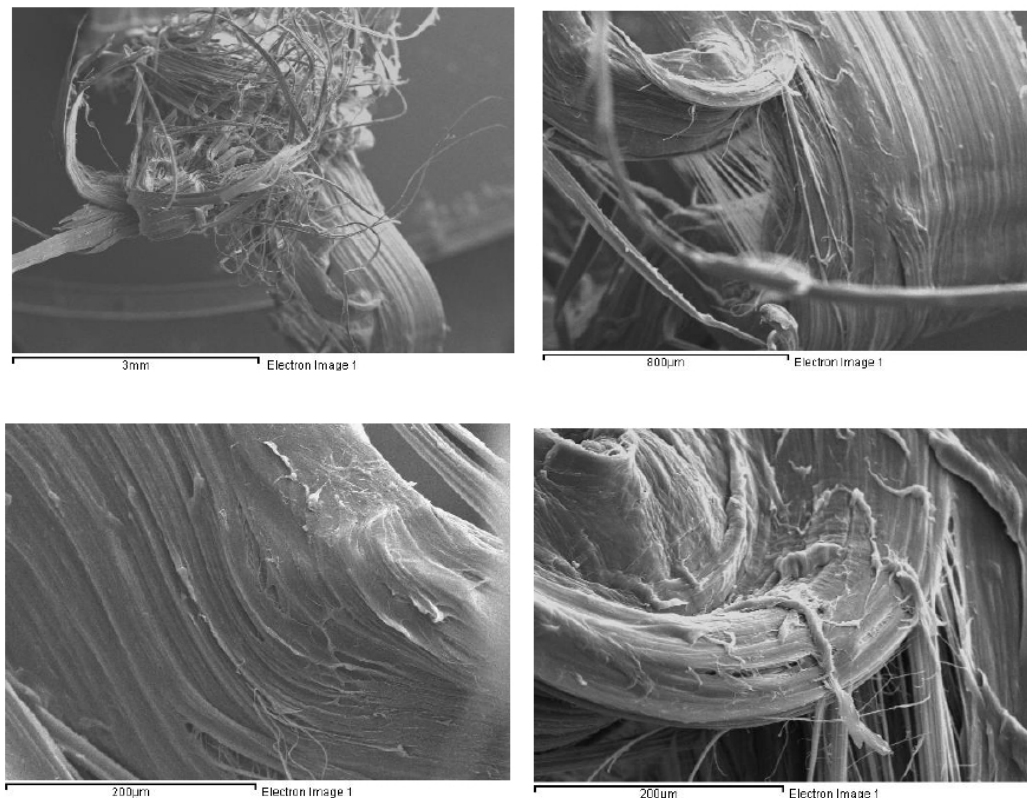


Figura 5.24 Immagini del PP puro al SEM a ingrandimenti crescenti

E' possibile osservare in figura lo sfilacciamento del polipropilene a causa dell'allungamento subito durante la prova di rottura a trazione al dinamometro.

Compositi PP/Cosmos Rice al 5% in peso di carica aggiunta:

In Figura 5.25 vengono comparate le due distribuzioni delle particelle di Cosmos Rice all'interno della matrice di polipropilene, per quanto riguarda i due provini caricati al 5% ma ottenuti con differenti velocità di miscelazione durante la fase di estrusione dei polimeri: 50 e 100 rpm.

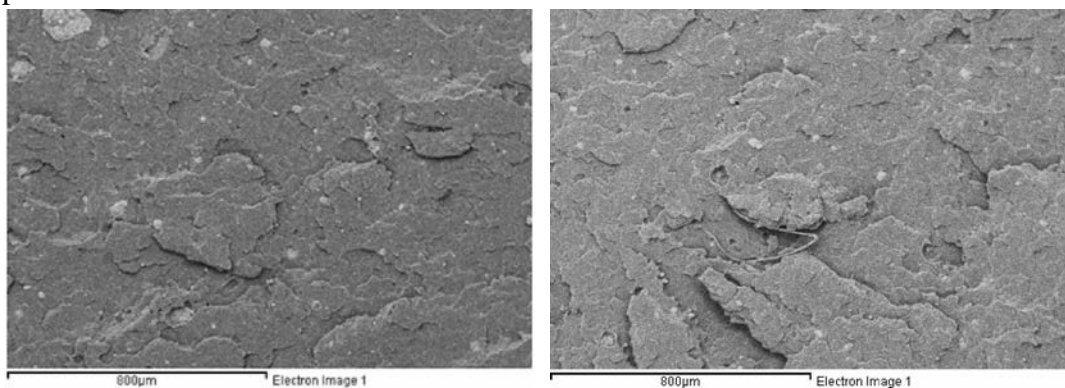


Figura 5.25 Immagini al SEM dei compositi PP/Cosmos Rice al 5% in peso di carica: a 50rpm (sinistra) e a 100rpm (destra)

Dalle due figure è possibile osservare come la distribuzione del filler nel provino a 100 giri (puntini bianchi) sembra più omogenea, e come siano pochi e di dimensioni ridotte gli agglomerati di Cosmos Rice presenti nella matrice di polipropilene.

Inoltre, nel provino a 100 rpm, le particelle del filler sembrano essere leggermente più sottili probabilmente per l'incremento degli sforzi di taglio in seguito all'aumento dei giri vite.

Compositi PP/Cosmos Rice al 15% in peso di carica aggiunta:

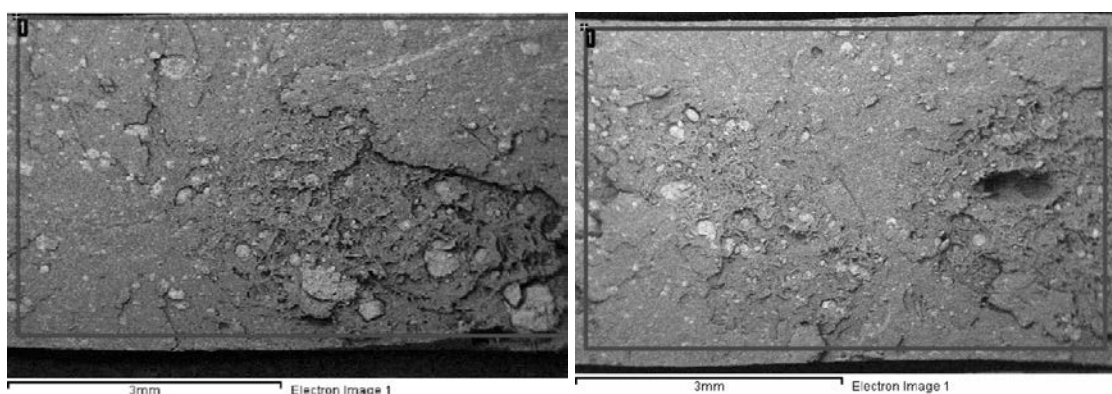


Figura 5.26 Immagini al SEM dei compositi PP/Cosmos Rice al 15% in peso di carica: a 50rpm (sinistra) e a 100rpm (destra)

Dalle due immagini (Figura 5.26) è possibile osservare come la distribuzione del filler nel provino a 100 giri (puntini bianchi) sembra più omogenea, e come siano pochi e di dimensioni ridotte gli agglomerati di Cosmos Rice presenti nella matrice di polipropilene. Inoltre, nel provino a 100 rpm, le particelle di Cosmos Rice sembrano essere leggermente più sottili, probabilmente per l'incremento degli sforzi di taglio in seguito all'aumento dei giri vite.

Compositi PP/Cosmos Rice al 30% in peso di carica aggiunta:

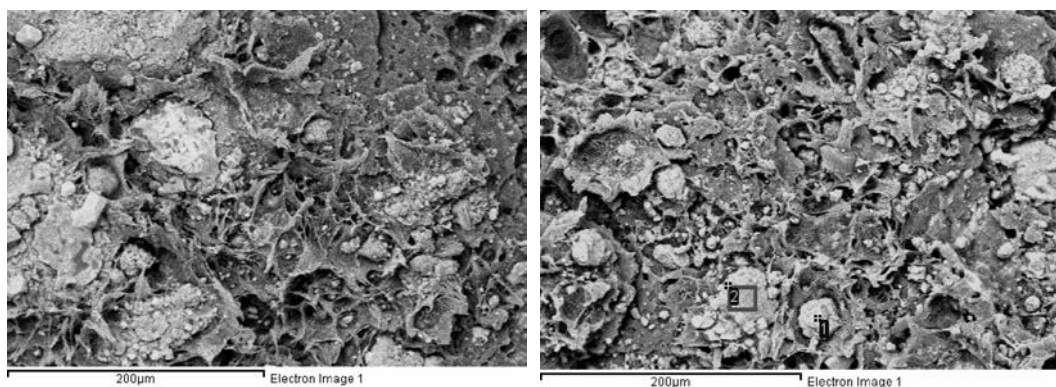


Figura 5.27 Immagini al SEM dei compositi PP/Cosmos Rice al 30% in peso di carica: a 50rpm (sinistra) e a 100rpm (destra)

Dalle due immagini (Figura 5.27) è possibile osservare come in questo caso, a differenza di quanto visto negli altri provini, la distribuzione del filler (puntini bianchi) nel provino a 100 giri e in quello a 50 giri sembrano molto simili tra loro.

Ciò può essere dovuto ad un'elevata presenza di filler nel composto, che rende meno visibili le differenze dovute alla diversa velocità miscelazione in fase di estrusione dei granuli.

Anche in questo caso però, nel provino a 100 rpm, le particelle di filler sembrano essere leggermente più sottili, probabilmente per l'incremento degli sforzi di taglio in seguito all'aumento dei giri vite.

Riassumendo quanto visto nelle immagini al SEM per i compositi con Cosmos Rice trattati in questo paragrafo, si è potuto vedere come la maggiore velocità di miscelazione (100rpm) abbia garantito una distribuzione più omogenea e, allo stesso tempo, minori dimensioni particellari del filler caricato nella matrice, evitando così la formazione di agglomerati che avrebbero costituito dei punti di fragilità per i vari compositi studiati.

Capitolo 6

Confronto fra le proprietà di compositi ottenuti con Cosmos Rice e Cosmos

In questo capitolo verranno mostrate e commentate le tabelle e i rispettivi grafici con il proposito di confrontare i valori ottenuti per i compositi con Cosmos rispetto a quelli con il Cosmos Rice, a 50 e a 100rpm, studiando le stesse proprietà dalle prove di caratterizzazione viste nel capitolo precedente, eseguite secondo gli stessi standard di riferimento e con identici parametri di prova, normalizzando anche qui i risultati numerici ottenuti rispetto ai valori di riferimento del PP puro.

6.1 Risultati dei test meccanici per i compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos

Dal confronto dei valori ottenuti nelle prove di trazione e flessione al dinamometro, si è visto come l'impiego del Cosmos Rice porti a risultati molto simili e a volte leggermente migliori per quanto riguarda la resistenza e la rigidità meccanica.

Nelle tabelle seguenti verranno confrontati e successivamente rappresentati in grafico i valori riguardanti le prove meccaniche a trazione e a flessione, eseguite al dinamometro sui vari campioni, a 50 e a 100rpm.

6.1.1 Prove meccaniche di trazione

Carico massimo a trazione – Rm [MPa]

Tabelle 6.1-6.2 Confronto tra i valori del carico massimo a trazione per i compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos

Compositi PP/Cosmos Rice	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Carico massimo a trazione Rm [MPa]	32.82 (0.55)	30.57 (0.3)	30.79 (0.08)	29.43 (0.19)	29.79 (0.07)	25.67 (0.52)	26.58 (0.61)

Compositi PP/Cosmos	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Carico massimo a trazione Rm [MPa]	29.8 (0.1)	28.7 (0.1)	-	24.3 (1.0)	-	24.6 (0.65)	29.4 (0.32)

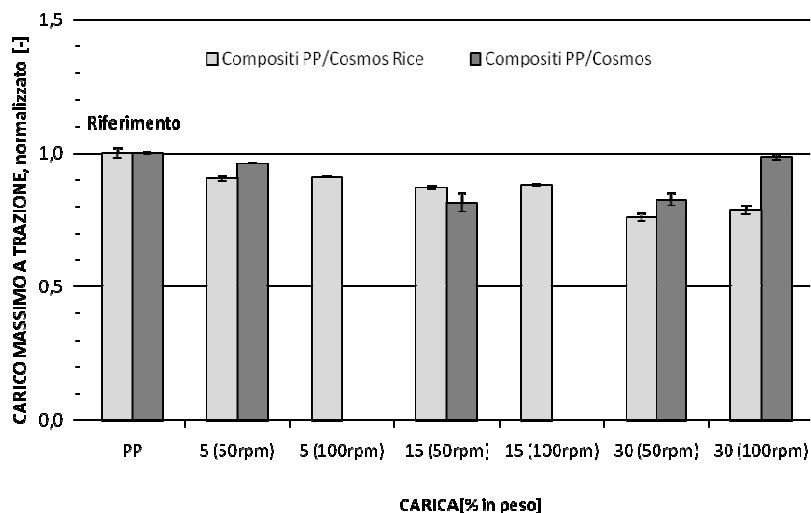


Figura 6.1 Carico massimo a trazione (confronto tra i valori dei compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos normalizzati ai rispettivi PP)

Dalle prove del carico massimo a trazione si sono trovati valori normalizzati molto conformi tra loro. Si nota una diminuzione della resistenza a trazione in seguito all'aggiunta del filler. Per quanto riguarda le due differenti velocità di miscelazione, rispettivamente 50 e 100 rpm, la seconda ha condotto a un incremento apprezzabile della resistenza a trazione solo per i provini al 30% di Cosmos, contrariamente a quelli con il Cosmos Rice, dove tale incremento è stato di minore entità.

Allungamento massimo a trazione – Agt [%]

Tabelle 6.3-6.4 Confronto tra i valori dell'allungamento massimo a trazione per i compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos

Compositi PP/Cosmos Rice	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Allungamento massimo a trazione Agt [%]	120.41 (38.74)	8.07 (0.13)	8.97 (1.28)	6.01 (0.04)	5.78 (0.12)	3.16 (0.41)	3.35 (0.21)

Compositi PP/Cosmos	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Allungamento massimo a trazione Agt [%]	111 (19)	25.7 (1.9)	-	9.2 (2.1)	-	5.0 (0.4)	6.4 (0.4)

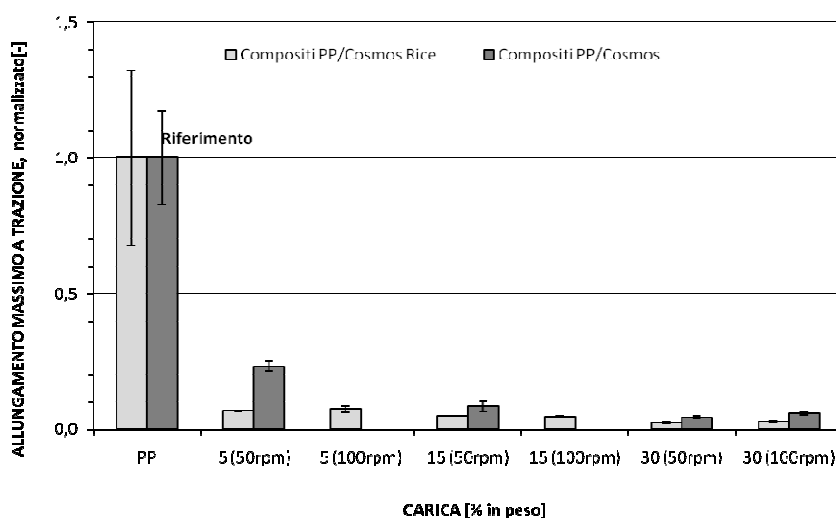


Figura 6.2 Allungamento massimo a trazione (confronto tra i valori dei compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos)

Dai valori delle Tabelle 6.3 e 6.4 e dalla Figura 6.2 si può vedere come l'aggiunta di filler porti, soprattutto inizialmente, ad un decremento nei valori dell'allungamento massimo a trazione, di entità maggiore nel caso dei provini con il Cosmos Rice, e questa diminuzione continui progressivamente all'aumentare del filler caricato. Il maggior decremento riscontrato inizialmente nel caso del Cosmos Rice porta a evidenziare come una piccola quantità di Cosmos Rice conduca ad una maggiore rigidità del provino rispetto ad una carica di Cosmos.

Anche in questo caso, per quanto concerne le due differenti velocità di miscelazione, si è notata una differenza, anche se di modesta entità, solo nel caso dei compositi con il Cosmos caricato al 30% (Tabella 6.4), contrariamente a quelli con il Cosmos Rice alla stessa percentuale di filler aggiunto (Tabella 6.3).

Modulo elastico a trazione – E [MPa]

Tabelle 6.5-6.6 Confronto tra i valori del modulo elastico a trazione per i compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos

Compositi PP/Cosmos Rice	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Modulo elastico a trazione E [MPa]	1300.67 (51.49)	1402.09 (157.52)	1509.8 (39.04)	1656.24 (41.73)	1808.47 (181)	2507.33 (387.15)	2594.79 (201.06)

Compositi PP/Cosmos	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Modulo elastico a trazione E [MPa]	1116 (74)	1158 (54)	-	1576 (96)	-	2061 (89)	2173 (60)

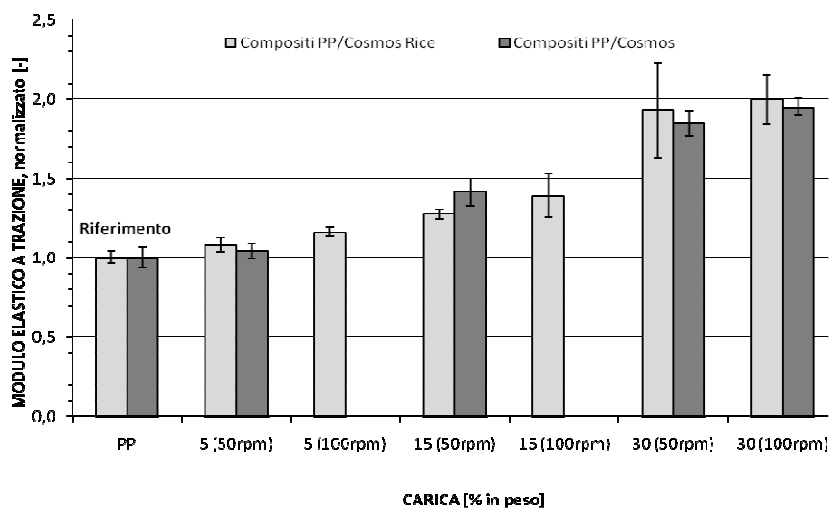


Figura 6.3 Modulo elastico a trazione (confronto tra i valori dei compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos)

Dai valori delle Tabelle 6.5 e 6.6 e dalla Figura 6.3 si può vedere come vi sia un incremento generale dei valori normalizzati del modulo elastico a trazione in seguito all'aumento della

percentuale in peso di filler caricato, sia nel caso del Cosmos Rice che del Cosmos. Le due diverse velocità di miscelazione non hanno portato a differenze rilevanti nei valori ottenuti.

6.1.2 Prove meccaniche a flessione

Come fatto per i compositi con Cosmos Rice, anche per quelli con Cosmos le prove a flessione al dinamometro sono state effettuate in accordo alla norma UNI ISO 178, valutando: carico massimo a flessione (R_m – [MPa]), e modulo elastico a flessione (E – [MPa]), normalizzando i valori ottenuti rispetto a quelli dei provini di PP puro.

Carico massimo a flessione - R_m [MPa]

Table 6.7-6.8 Confronto tra i valori del carico massimo a flessione per i compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos

Compositi PP/Cosmos Rice	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Carico massimo a flessione R_m [MPa]	32.42 (0.58)	33.12 (0.09)	33.10 (0.17)	36.25 (0.41)	37.25 (0.05)	37.77 (0.38)	38.47 (0.08)

Compositi PP/Cosmos	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Carico massimo a flessione R_m [MPa]	27 (0.6)	28.5 (1.0)	-	29.1 (0.2)	-	30.1 (0.17)	38.9 (1.0)

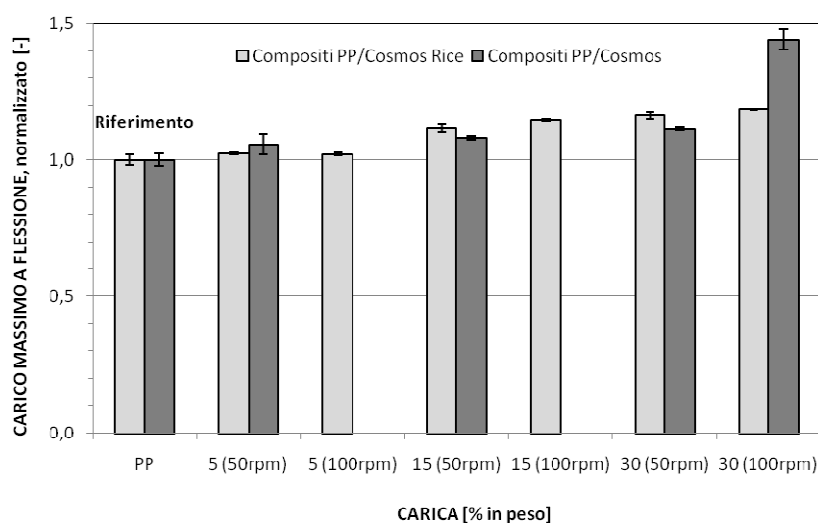


Figura 6.4 Carico massimo a flessione (confronto tra i valori dei compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos)

Dalla prova del carico massimo a flessione si è potuto osservare come con l'aumento del filler aggiunto cresca la resistenza a flessione, contrariamente a quanto visto nel caso del carico massimo a trazione, e la notevole similitudine tra i valori normalizzati dei campioni caricati con Cosmos Rice, processati in fase di estrusione alla velocità di 50rpm, e quelli con il Cosmos. Si è notato, inoltre, un valore di resistenza inferiore di circa il 20% per i provini con il 30% in peso di Cosmos Rice ed estrusi a 100 rpm, rispetto ai corrispettivi con il Cosmos. Per quanto riguarda le due diverse velocità di miscelazione, un notevole incremento di valori si è avuto nel passaggio da 50 a 100 rpm per i compositi con il 30% di Cosmos aggiunto.

Modulo elastico a flessione – E [MPa]

Tabelle 6.11-6.12 Confronto tra i valori del modulo elastico a flessione per i compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos

Compositi PP/Cosmos Rice	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Modulo elastico a flessione E [MPa]	955.26 (68.85)	1018.81 (47.25)	1030.03 (39.65)	1300.94 (62.01)	1338.56 (75.44)	1751.47 (20.07)	1758.78 (11.24)

Compositi PP/Cosmos	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Modulo elastico a flessione E [MPa]	815 (16)	943 (40)	-	1050 (79)	-	1544 (89)	1688 (20)

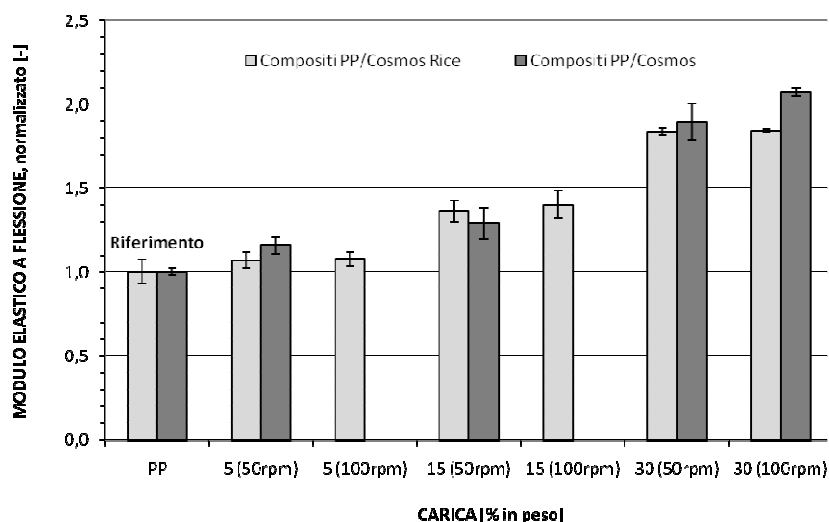


Figura 6.6 Modulo elastico flessione (confronto tra i valori dei compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos)

Anche in questa circostanza si nota un incremento generale della proprietà studiata in seguito all'aumento della percentuale di filler caricato nella matrice. I valori di modulo elastico a flessione per i compositi con Cosmos Rice sono risultati, ad eccezione nel caso del 15% di filler caricato a 50 rpm, inferiori ai corrispettivi compositi con il Cosmos. Per quanto riguarda le due differenti velocità di miscelazione, si osserva che per il composito con Cosmos Rice al 30% i valori sono molto simili, contrariamente a quelli con il Cosmos dove la maggiore velocità di miscelazione ha conferito maggiori valori di modulo.

6.2 Risultati dei test termici sui compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos

6.2.1 Prove termiche DSC

Temperatura di cristallizzazione [°C]

Il confronto dei valori normalizzati dei risultati ottenuti dall'analisi DSC a flusso di calore tra i provini con Cosmos Rice e quelli con il Cosmos, mostrati nella Figura 6.8 e nelle Tabelle 6.15 e 6.16 seguenti, fa notare dei valori di temperatura di cristallizzazione lievemente

superiori nei compositi con il Cosmos Rice, mentre per quanto riguarda la temperatura di fusione non vi sono differenze significative (Tabelle 6.17-6.18 e Figura 6.8).

Tabelle 6.15 e 6.16 Confronto tra i valori della temperatura di cristallizzazione per i compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos

Compositi PP/Cosmos Rice	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Temperatura di cristallizzazione, Tc [°C]	115.34 (0.56)	119.60 (0.76)	119.02 (0.78)	120.65 (0.43)	120.97 (0.13)	125.77 (0.82)	126.27 (0.45)

Compositi PP/Cosmos	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Temperatura di cristallizzazione, Tc [°C]	119.9 (1.7)	118.5 (1.8)	-	120.5 (1.8)	-	127.2 (1.9)	125.2 (1.8)

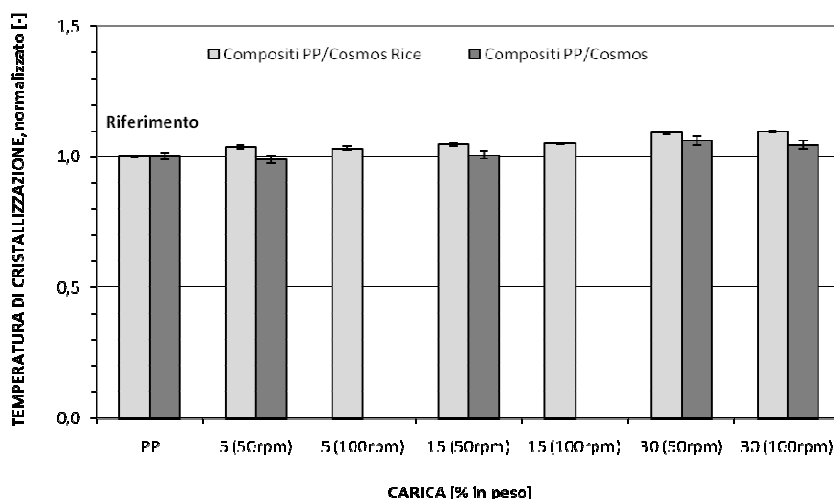


Figura 6.8 Temperatura di cristallizzazione (confronto tra i valori dei compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos)

T di fusione [°C]

Tabelle 6.17-6.18 Confronto tra i valori della temperatura di fusione per i compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos

Compositi PP/Cosmos Rice	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Temperatura di fusione, Tm [°C]	163.68 (0.94)	163.87 (0.42)	164.10 (0.35)	163.67 (0.09)	163.69 (0.13)	165.07 (0.34)	165.65 (0.77)

Compositi PP/Cosmos	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Temperatura di fusione, T _m [°C]	166.1 (1.0)	166.8 (1.0)	-	166.7 (1.0)	-	165.5 (1.0)	165.3 (1.0)

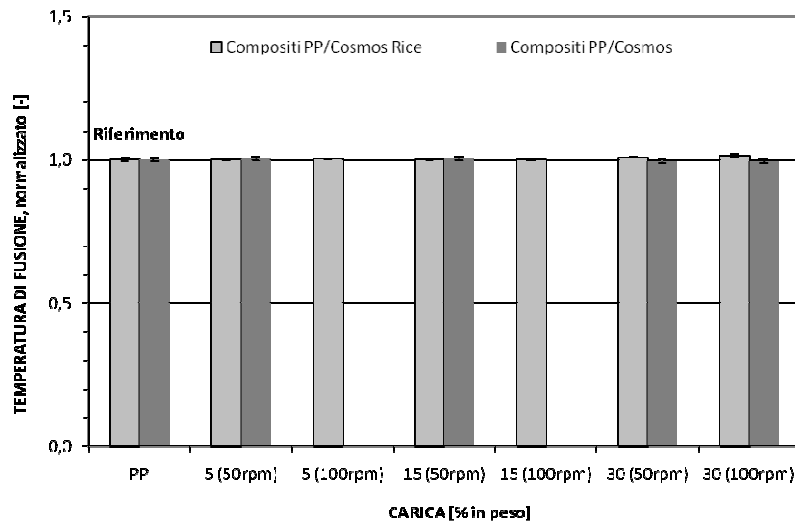


Figura 6.9 Temperatura di fusione (confronto tra i valori dei compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos)

Si osservano valori normalizzati di temperatura di fusione pressoché identici dato che la temperatura rilevata si riferisce alla fusione del solo PP, che è lo stesso impiegato in entrambe le tipologie di compositi.

Anche in questo caso i valori dei provini con il Cosmos sono stati normalizzati rispetto al valore del PP puro usato durante la fase di sperimentazione, invece quelli appartenenti ai provini con il Cosmos Rice sono stati normalizzati rispetto al valore ottenuto dal campione di PP impiegato in questo studio di tesi.

Variation of the crystallinity of PP [%]

Per quanto riguarda la percentuale di cristallinità della matrice di PP ad opera del Cosmos calcolata da prove DSC, si è trovato che, come già visto nel precedente capitolo nel caso del Cosmos Rice, esso non porta a variazioni significative nei confronti di tale parametro,

portandoci quindi, anche in questo caso, ad ipotizzare che il filler non ha avuto né un effetto migliorativo (nucleante) né peggiorativo sulla cristallinità della matrice considerata.

Qui di seguito sono mostrati due esempi di calcolo della percentuale di cristallinità del PP: uno riguardante il PP puro (matrice dei vari compositi studiati) e l'altro relativo ai compositi PP/Cosmos al 5%(50rpm).

PP puro (matrice):

Entalpia del PP puro: 207 J/g

Entalpia di cristallizzazione del PP puro: 101.27 J/g

Percentuale di cristallinità del PP puro: $(101.27/207)*100 = 48.92\%$ (**valore di riferimento**)

Compositi PP/Cosmos al 5%(50rpm):

Entalpia di cristallizzazione: 100.28 J/g

Percentuale di cristallinità del PP: $[(100.28/0.95)/207]*100 = 50.99\%$

I valori della cristallinità del PP nei compositi con il Cosmos, alle varie percentuali di carica aggiunta, sono mostrati nella Tabella 6.19 seguente.

Tabella 6.19 Cristallinità del PP nei compositi con Cosmos

Provino	Entalpia di cristallizzazione [J/g]	Cristallinità del PP [%]
PP puro (matrice)	101.27	48.92
PP/Cosmos 5%(50rpm)	100.28	50.99
PP/Cosmos 15%(50rpm)	83.46	47.43
PP/Cosmos 30%(50rpm)	73.29	50.58
PP/Cosmos 30%(100rpm)	68.32	47.15

6.2.2 Prove termo-gravimetriche TGA

Tabelle 6.20-6.21 Confronto tra i valori del residuo di filler per i compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos

Compositi PP/Cosmos Rice	Cosmos Rice	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Residuo TGA (aria, 800°C) [%]	82.91	4.80 (1.14)	4.22 (0.27)	12.58 (0.35)	13.12 (0.05)	26.67 (0.28)	26.73 (0.14)
Contenuto di Cosmos Rice stimato [%]	100	5.79	5.09	15.17	15.82	32.17	32.24

Compositi PP/Cosmos	Cosmos	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Residuo TGA (aria, 800°C) [%]	78.50	3.70 (0.10)	-	13 (0.50)	-	23.2 (0.80)	20.9 (0.7)
Contenuto di Cosmos stimato [%]	100	4.6 (0.10)	-	16.6 (0.50)	-	29.6 (0.80)	28.6 (0.7)

Dalle due tabelle si può osservare come per il filler costituito da Cosmos Rice le percentuali in peso siano rimaste pressoché simili a quelle impartite inizialmente, prima della fase di stampaggio dei provini, contrariamente al Cosmos, dove le percentuali iniziali e quelle rilevate dalle prove TGA si sono discostate maggiormente.

Dai risultati ottenuti dalle prove TGA effettuate è stata anche confrontata la stabilità termo-ossidativa del Cosmos Rice e del Cosmos rispetto al PP puro, considerando per ogni provino il valore di temperatura alla quale si verificava una perdita in peso pari al 50%.

Tabelle 6.22-6.23 Confronto tra i valori della temperatura alla quale si è avuto il 50% di perdita in peso dei compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos

Compositi PP/Cosmos Rice	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Temperatura @ 50% perdita in peso [°C]	355.59 (-)	382.47 (2.69)	387.53 (7.28)	398.12 (8.42)	398.04 (2.60)	413.73 (5.05)	412.14 (4.33)

Compositi PP/Cosmos	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Temperatura @ 50% perdita in peso [°C]	378.50 (1.5)	385.5 (1.5)	-	395.6 (1.5)	-	403.8 (1.5)	409.8 (1.5)

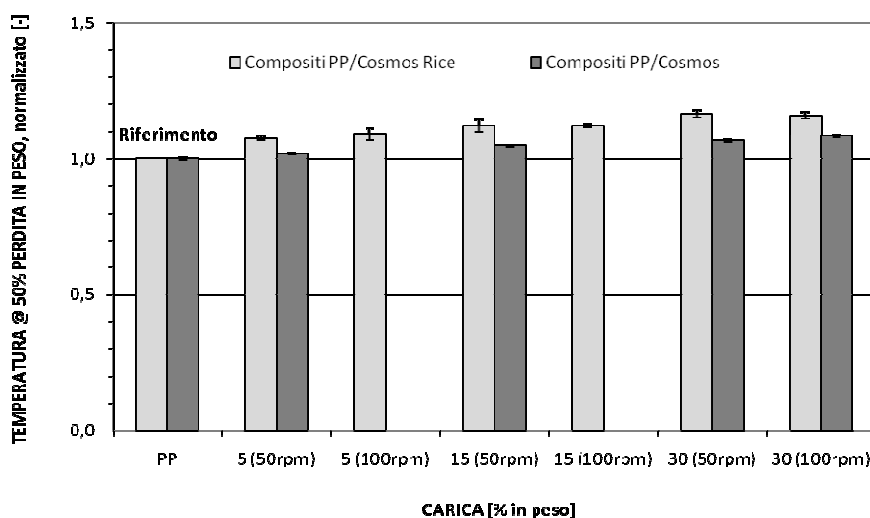


Figura 6.10 Temperatura alla quale si ha la perdita del 50% in peso (confronto tra i valori dei compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos)

Dal confronto dei valori normalizzati delle Tabelle 6.22 e 6.23, rispettivamente per i compositi con Cosmos Rice e con il Cosmos, si può osservare che la stabilità termo-ossidativa dei primi è leggermente superiore; i valori normalizzati dei compositi con Cosmos Rice risultano, infatti, tutti superiori a quelli con il Cosmos.

6.2.3 Prove DMA - HDT

Tabelle 6.24-6.25 Confronto tra i valori HDT per i compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos

Compositi PP/Cosmos Rice	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
HDT [°C]	54.7 (3.3)	60.2 (3.6)	62.7 (3.7)	66.2 (4.0)	65.3 (4.0)	74.8 (4.5)	74.1 (4.5)

Compositi PP/Cosmos	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
HDT [°C]	49.9 (2.9)	53.2 (2.1)	-	55.6 (3.3)	-	65.6 (3.9)	68.1 (3.4)

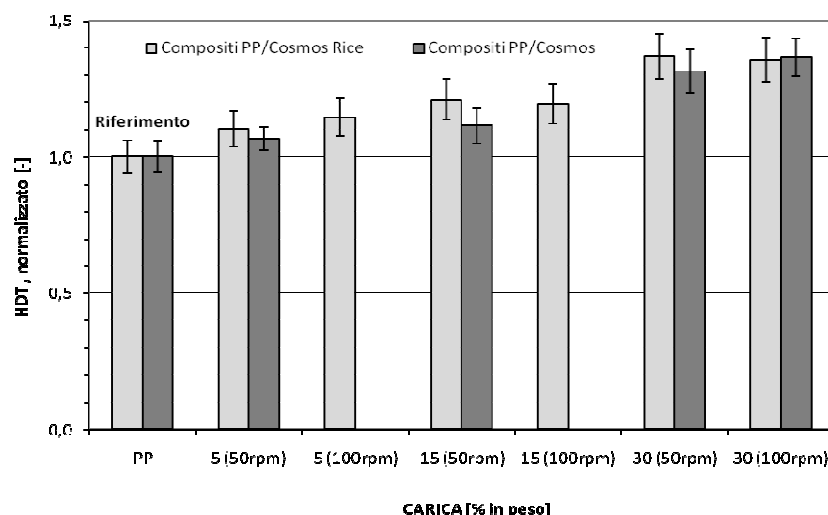


Figura 6.11 HDT (confronto tra i valori dei compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos)

Dai valori delle due Tabelle 6.24 e 6.25 si può osservare come vi sia un incremento lineare della temperatura con l'aumento della percentuale di filler caricato, ulteriore prova che il Cosmos Rice e il Cosmos hanno un effetto rinforzante quando vengono impiegati come aggregati inerti in compositi plastici. I valori normalizzati dei compositi con Cosmos Rice sono comunque risultati tutti leggermente superiori a quelli dei compositi con il Cosmos. Le due diverse velocità di miscelazione non hanno portato a differenze rilevanti.

6.3 Risultati delle prove densimetriche sui compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos

Le misure di densità dei campioni dei composti PP/Cosmos Rice sono state fatte, come nelle prove precedenti, tenendo come riferimento il valore del PP tal quale e normalizzando rispetto ad esso i valori numerici trovati.

Tabelle 6.26-6.27 Confronto tra i valori di densità per i compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos

Compositi PP/Cosmos Rice	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Densità [g/cc]	0.906 (0.001)	0.942 (0.000)	0.933 (0.000)	1.004 (0.001)	1.009 (0.001)	1.149 (0.019)	1.144 (0.003)

Compositi PP/Cosmos	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Densità [g/cc]	0.906 (0.001)	0.934 (0.001)	-	0.982 (0.027)	-	1.103 (0.001)	1.144 (0.003)

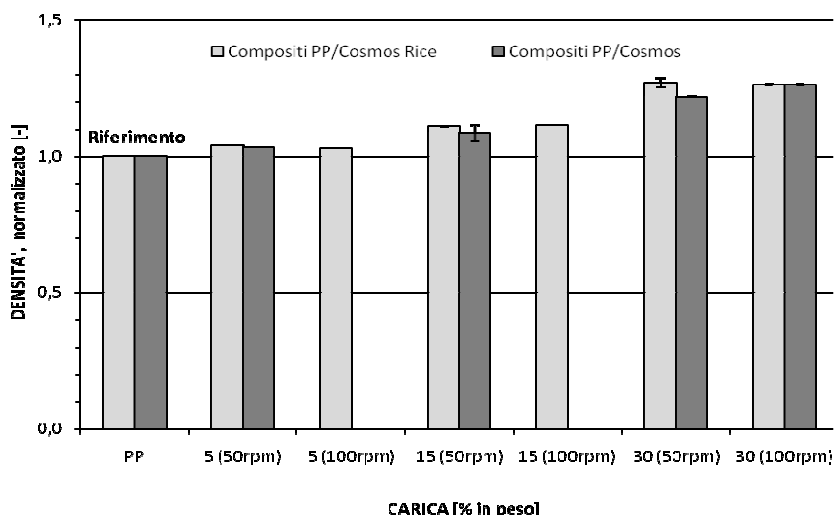


Figura 6.12 Densità (confronto tra i valori dei compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos)

Dalla Figura 6.12 e dalle Tabelle 6.26 e 6.27 si può notare come i valori di densità dei provini con Cosmos Rice siano tutti superiori a quelli con il Cosmos, e le due diverse velocità di miscelazione non portino a differenze significative.

6.4 Risultati delle prove MFI sui compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos

Tabelle 6.28-6.29 Confronto tra i valori di MFI per i compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos

Compositi PP/Cosmos Rice	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Melt Flow Index, MFI [g/10']	14.8 (1.0)	15.8 (0.4)	16.3 (1.1)	14.8 (1.2)	13.0 (0.4)	10.3 (1.4)	9.7 (0.4)

Compositi PP/Cosmos	PP	5 (50rpm)	5 (100rpm)	15 (50rpm)	15 (100rpm)	30 (50rpm)	30 (100rpm)
Melt Flow Index, MFI [g/10']	14.8	15.3	-	14.6	-	10.1	10.3

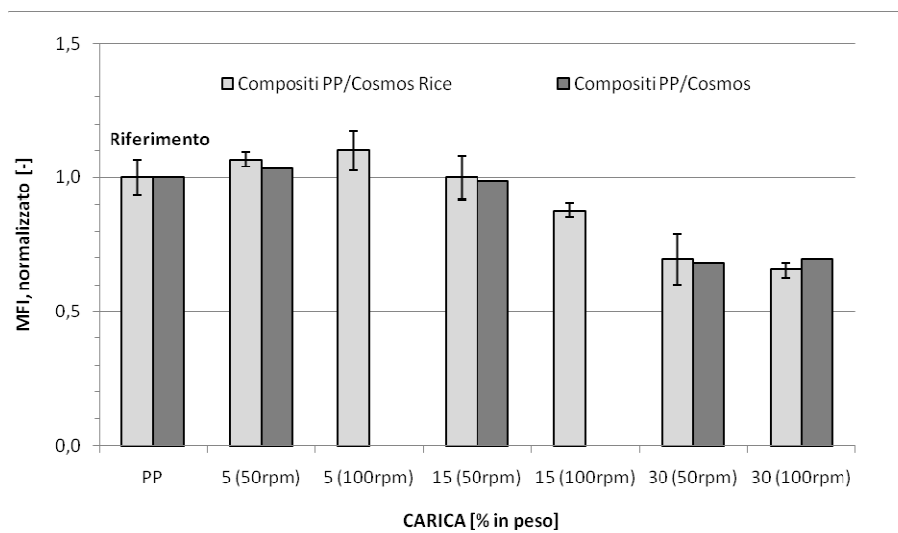


Figura 6.13 MFI (confronto tra i valori dei compositi PP/Cosmos Rice e PP/Cosmos)

Dalla Figura 6.13 e dalle Tabelle 6.28 e 6.29 si nota come i valori di MFI dei provini con Cosmos Rice siano tutti superiori a quelli con il Cosmos, ad eccezione della formulazione al 30%(100rpm). La maggiore velocità di miscelazione nei compositi con Cosmos Rice porta ad una leggera diminuzione dell'indice di fluidità (MFI), contrariamente a quelli caricati con il Cosmos.

Anche in questo caso i valori dei provini con il Cosmos sono stati normalizzati rispetto al valore del PP puro usato durante la fase di sperimentazione, invece quelli appartenenti ai provini con il Cosmos Rice sono stati normalizzati rispetto al valore ottenuto dal campione di PP impiegato in questo studio di tesi.

6.5 Analisi morfologica al microscopio SEM dei provini con Cosmos Rice e Cosmos

Si mettono qui a confronto le immagini morfologiche ottenute al microscopio SEM dei compositi, rispettivamente, con Cosmos Rice e Cosmos, alle varie percentuali in peso di filler e considerando le due diverse velocità di miscelazione (50 e 100rpm) impiegate durante la fase di estrusione.

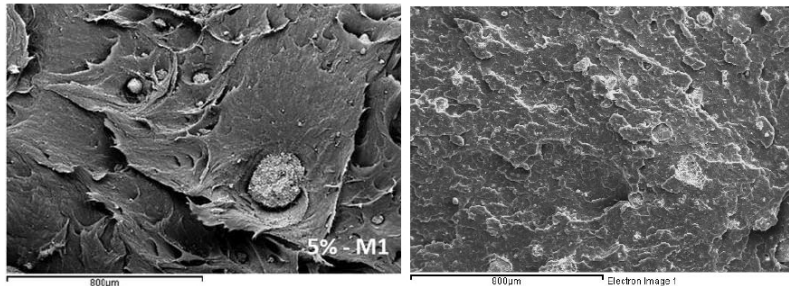


Figure 6.14 a,b Confronto tra le immagini al SEM dei compositi PP/Cosmos (sinistra) e PP/Cosmos Rice (destra) al 5% (50rpm)

Dalla coppia di immagini in Figura 6.14 si può vedere come nei compositi con il Cosmos Rice vi sia una disposizione particellare più omogenea e più fine, accompagnata da una minore presenza di agglomerati di filler, e quindi da un minore numero di possibili punti di fragilità nel materiale.

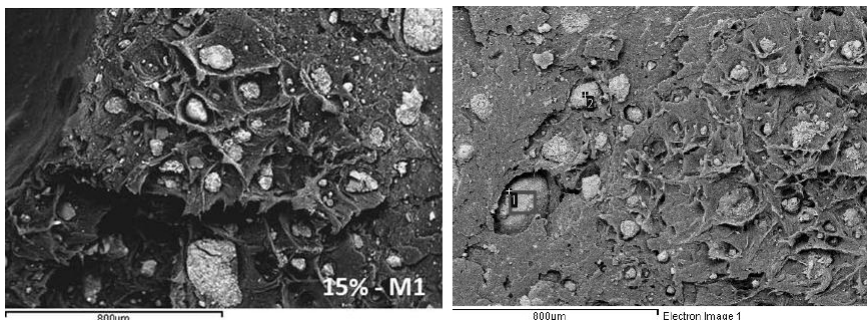


Figure 6.15 a,b Confronto tra le immagini al SEM dei compositi PP/Cosmos (sinistra) e PP/Cosmos Rice (destra) al 15% (50rpm)

Le due Figure 6.15 a e b appaiono molto simili tra loro. Si osserva la presenza di molti agglomerati di filler, che potenzialmente possono portare ad un indebolimento del composito. Stessa cosa si può dire dall'osservazione delle Figure 6.16 a,b e 6.17 a,b, notando, inoltre, come all'aumentare della velocità di miscelazione, da 50 a 100rpm, si siano ottenuti agglomerati di minori dimensioni e distribuiti più omogeneamente.

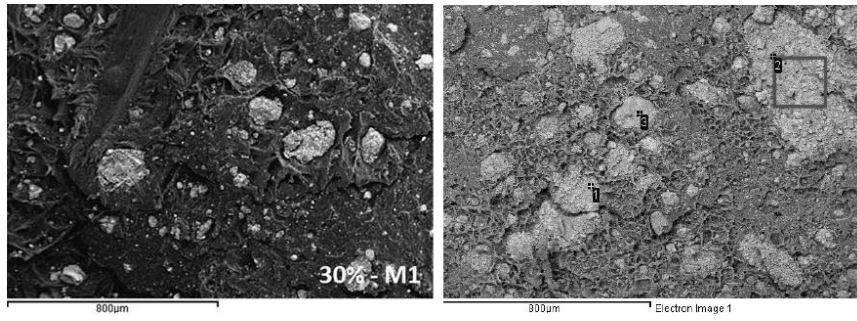


Figure 6.16 a,b Confronto tra le immagini al SEM dei compositi PP/Cosmos (sinistra) e PP/Cosmos Rice (destra) al 30% (50rpm)

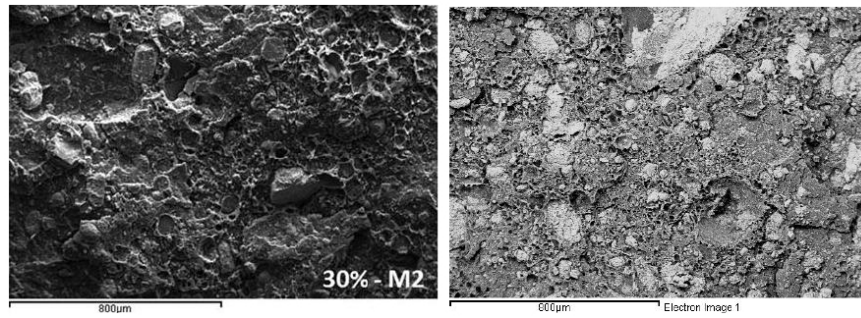


Figura 6.17 a,b Confronto tra le immagini al SEM dei compositi PP/Cosmos (sinistra) e PP/Cosmos Rice (destra) al 30% (100rpm)

Capitolo 7

Confronto fra le proprietà dei compositi a base polipropilene (PP) ottenuti con Cosmos Rice, Cosmos, bottom ash e CaCO_3

In questo capitolo si confronteranno le proprietà dei compositi a base PP ottenuti caricando quattro differenti tipologie di filler: Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO_3 , considerando sempre la stessa formulazione, dove la percentuale in peso di filler aggiunto sarà sempre del 30% e la velocità di miscelazione usata durante la fase di estrusione di 100 rpm. Le prove di caratterizzazione effettuate sono le stesse già viste nei capitoli 5 e 6, condotte secondo le stesse normative e con valori che sono stati normalizzati, come già visto in precedenza, rispetto al PP puro della fase di sperimentazione per i compositi con il Cosmos, mentre per le altre formulazioni, ossia quelle con il Cosmos Rice, bottom ash e CaCO_3 , rispetto ai provini di PP puro prodotti in questo studio di tesi.

7.1 Preparazione dei compositi con bottom ash e CaCO_3 mediante estrusore bivate

Nella Tabella 7.1 seguente sono mostrati i parametri utilizzati durante la fase di estrusione per la produzione dei granuli (pellets), da impiegare successivamente nella fase di stampaggio ad iniezione dei compositi a base PP caricato con, rispettivamente, bottom ash (BA) e CaCO_3 .

Tabella 7.1 Parametri impiegati durante la fase di estrusione per la produzione, rispettivamente, dei compositi con bottom ash (BA) e con CaCO₃

Parametri di estrusione	BA 30	CaCO ₃ 30
PP [wt%]	70	70
Bottom ash [wt%]	30	0
CaCO ₃ [wt%]	0	30
Profilo temperatura [°C]	130-150-160-170-180	130-150-160-170-180
Velocità vite [rpm]	100	100
Temperatura del fuso [°C]	183 ±1	182 ± 1
Pressione del fuso [bar]	33 ±3	33 ±3
Portata [g/min]	46 circa	46 circa
Tempo mantenimento [s]	da 60 a 240	da 60 a 240
<i>Commenti</i>	<i>Essiccazione 12 ore a 140°C</i>	<i>Essiccazione 12 ore a 140°C</i>

7.2 Stampaggio ad iniezione dei campioni con bottom ash e CaCO₃

Nella tabella seguente vengono mostrati i parametri impiegati nella fase di stampaggio ad iniezione dei campioni a base PP caricato con, rispettivamente, bottom ash (BA) e carbonato di calcio (CaCO₃), impiegando, come fatto per i campioni con il Cosmos Rice, la stessa pressa ad iniezione Negri Bossi V55-200 già vista nel capitolo 5.

Tabella 7.2 Parametri adottati nella fase di stampaggio ad iniezione dei provini con bottom ash (BA) e con CaCO₃, rispettivamente

Parametri di stampaggio	BA 30 (100rpm)	CaCO ₃ 30 (100rpm)
PP [wt%]	70	70
Bottom ash [wt%]	30	0
CaCO ₃ [wt%]	0	30
Temperatura [°C]	180-180-190-200	180-180-190-200
Pressione di iniezione [bar]	50	50
Pressione mantenimento [bar]	50	50
Tempo raffreddamento [s]	20	20
Temperatura stampo [°C]	20	20
<i>Trattamento pre-stampaggio</i>	<i>Essiccazione 90°C per 6 ore</i>	<i>Essiccazione 90°C per 6 ore</i>

7.3 Risultati dei test meccanici (confronto CR-C-BA-CaCO₃)

7.3.1 Prove meccaniche a trazione

Carico massimo a trazione – Rm [MPa]

Tabella 7.3 Confronto tra i valori del carico massimo a trazione per compositi caricati al 30%(100rpm), rispettivamente, con Cosmos Rice (CR), Cosmos (C) , bottom ash (BA) e CaCO₃

Carico massimo a trazione Rm [MPa]	PP	PP/CR	PP/C	PP/BA	PP/CaCO ₃
30 (100rpm)	32.82 (0.55)	26.58 (0.61)	29.4 (0.32)	25.19 (0.18)	24.48 (0.34)

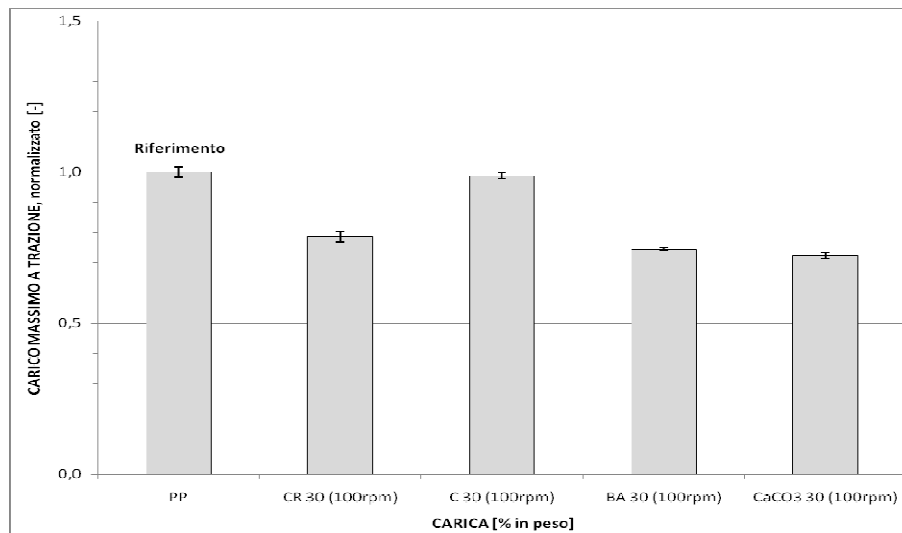


Figura 7.1 Carico massimo a trazione. Confronto tra i valori normalizzati ai rispettivi PP di compositi al 30%(100rpm), caricati rispettivamente con, Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO₃

Dai valori normalizzati della Tabella 7.3 e mostrati nel grafico di Figura 7.1 si può osservare come il carico massimo a trazione dei vari tipi di provini, in seguito all'aggiunta del 30% di carica, sia diminuito per tutte le formulazioni considerate ma in misura minore nel caso del Cosmos.

Allungamento massimo a trazione – Agt [%]

Tabella 7.4 Confronto tra i valori dell'allungamento massimo a trazione per compositi al 30%(100rpm), caricati rispettivamente con, Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO₃

Allungamento massimo a trazione Agt [%]	PP	PP/CR	PP/C	PP/BA	PP/CaCO ₃
30 (100rpm)	120.41 (38.74)	3.35 (0.21)	6.4 (0.4)	4.44 (0.10)	4.86 (0.11)

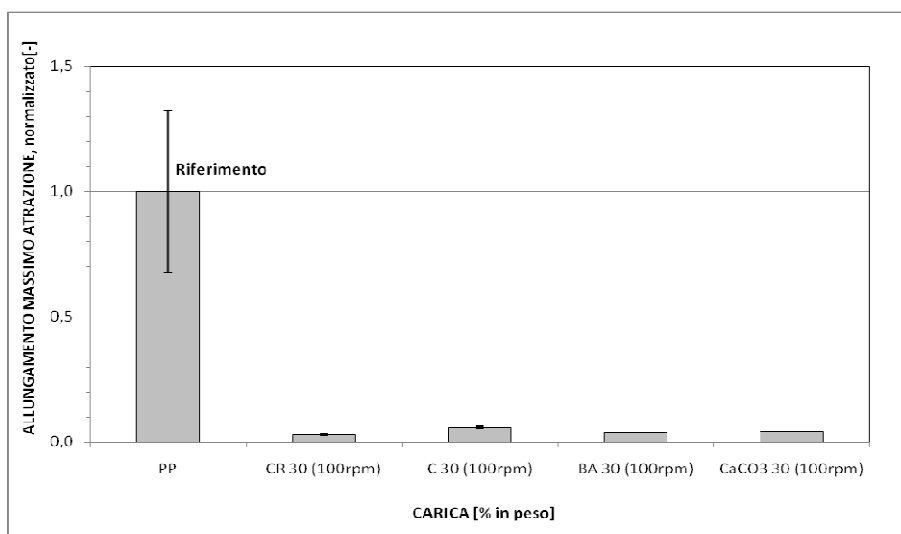


Figura 7.2 Allungamento massimo a trazione. Confronto tra i valori normalizzati ai rispettivi PP di compositi al 30%(100rpm) , caricati rispettivamente con, Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO₃

Dai valori della Tabella 7.4 sopra e dalla Figura 7.2 si può vedere come l'aggiunta del 30% di filler porti ad un forte decremento nei valori dell'allungamento massimo a trazione, di entità maggiore nel caso dei provini con il Cosmos Rice; questo maggiore decremento riscontrato porta a evidenziare come l'inserimento di questo filler induce il maggior aumento della rigidità nei campioni considerati.

Modulo elastico a trazione – E [MPa]

Tabella 7.5 Confronto tra i valori del modulo elastico a trazione per compositi al 30%(100rpm), rispettivamente, con Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO₃

Modulo elastico a trazione E [MPa]	PP	PP/CR	PP/C	PP/BA	PP/CaCO ₃
30 (100rpm)	1300.67 (51.49)	2594.79 (201.06)	2173 (60)	2949.60 (165.02)	2629.01 (200.70)

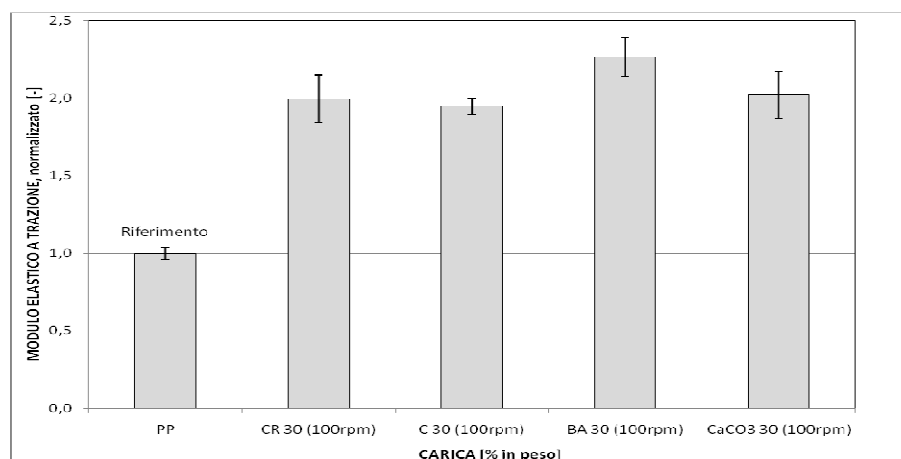


Figura 7.3 Modulo elastico a trazione. Confronto tra i valori normalizzati ai rispettivi PP di compositi al 30%(100rpm), caricati rispettivamente con, Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO₃

Dai valori normalizzati della Tabella 7.5 e rappresentati in Figura 7.3 si nota come, in seguito all'aggiunta del 30% di filler alla matrice di PP, il valore del modulo elastico a trazione aumenti notevolmente fino a raddoppiare il valore iniziale; l'aumento di maggiore entità si verifica nei provini caricati con le bottom ashes.

7.3.2 Prove meccaniche a flessione

Carico massimo a flessione – Rm [MPa]

Tabella 7.6 Confronto tra i valori del carico massimo a flessione per compositi al 30%(100rpm), rispettivamente, con Cosmos Rice (BA), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO₃

Carico massimo a flessione Rm [MPa]	PP	PP/CR	PP/C	PP/BA	PP/CaCO ₃
30 (100rpm)	32.42 (0.58)	38.47 (0.08)	38.9 (1.0)	38.05 (0.65)	36.43 (0.16)

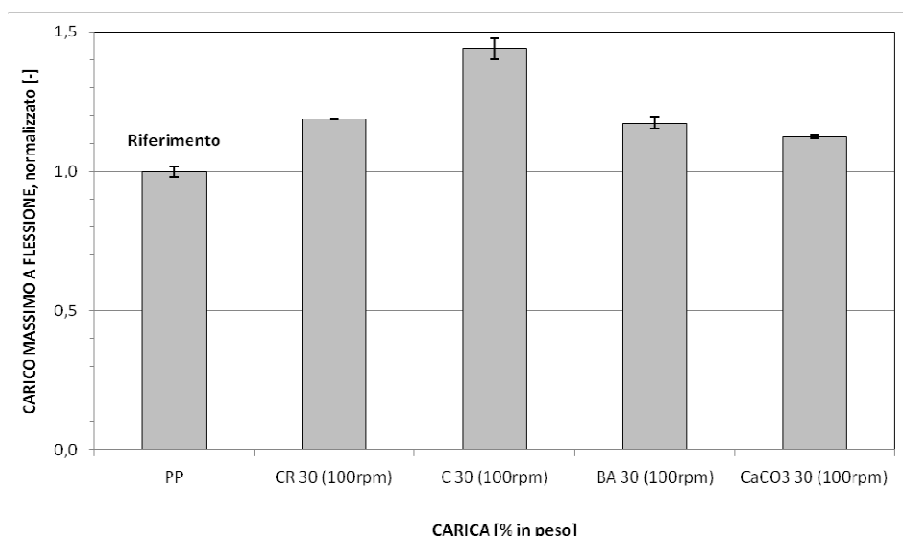


Figura 7.4 Carico massimo a flessione. Confronto tra i valori normalizzati ai rispettivi PP di compositi al 30% (100rpm), caricati rispettivamente con, Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO_3

Dalla prova del carico massimo a flessione si è potuto osservare come con l'aggiunta del 30% in peso del filler aumenti la resistenza a flessione, contrariamente a quanto visto nel caso del carico massimo a trazione. L'aumento maggiore si ha nel caso dei provini con il Cosmos, dove si è notato un valore di resistenza superiore di circa il 20% rispetto ai corrispettivi con il Cosmos Rice.

Modulo elastico a flessione – E [MPa]

Tabella 7.7 Confronto tra i valori del modulo elastico a flessione per compositi al 30% (100rpm), rispettivamente, con Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO_3

Modulo elastico a flessione E [MPa]	PP	PP/CR	PP/C	PP/BA	PP/ CaCO_3
30 (100rpm)	955.26 (68.85)	1758.78 (11.24)	1688 (20)	1888.89 (81.61)	1847.87 (139.05)

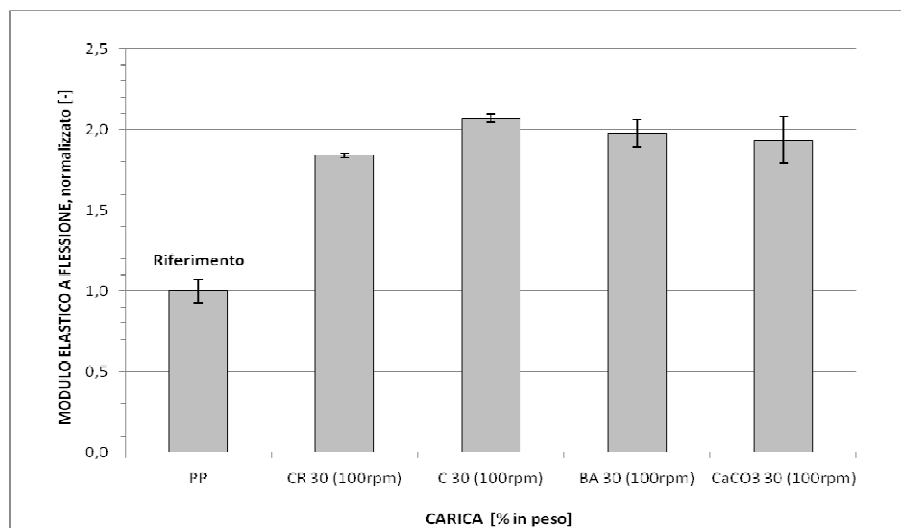


Figura 7.5 Modulo elastico a flessione. Confronto tra i valori normalizzati ai rispettivi PP di compositi al 30%(100rpm), caricati rispettivamente con, Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO₃

Dalla Figura 7.5 si nota un incremento generale della proprietà studiata in seguito all'aggiunta della carica; incremento che si è avuto in maggior misura nei provini con il Cosmos, dove il modulo è più che raddoppiato.

7.4 Risultati dei test termici (confronto CR-C-BA-CaCO₃)

7.4.1 Prove termiche DSC

Temperatura di cristallizzazione [°C]

Tabella 7.8 Confronto tra i valori della temperatura di cristallizzazione per compositi al 30%(100rpm), rispettivamente, con Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO₃

Temperatura di cristallizzazione, T _c [°C]	PP	PP/CR	PP/C	PP/BA	PP/CaCO ₃
30 (100rpm)	115.34 (0.56)	126.27 (0.45)	125.2 (1.8)	122.52 (0.44)	118.47 (0.14)

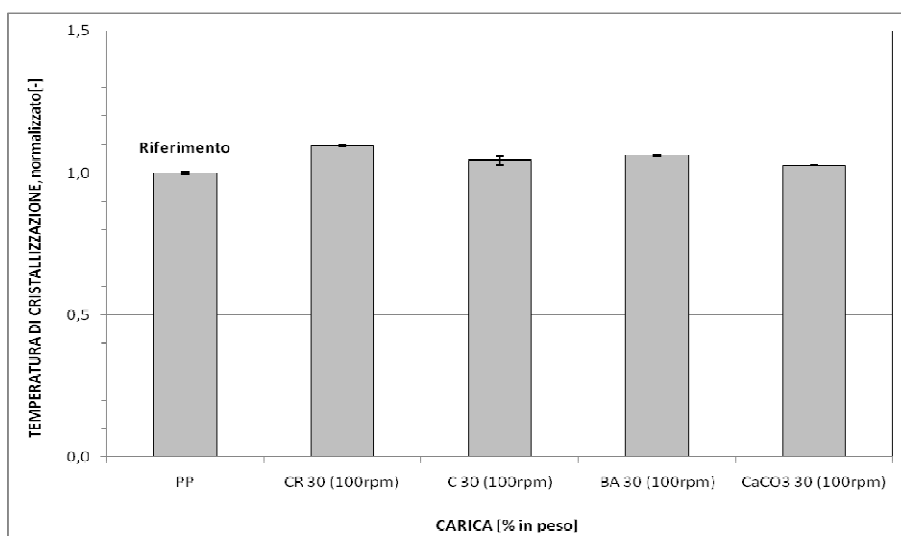


Figura 7.6 Temperatura di cristallizzazione. Confronto tra i valori normalizzati ai rispettivi PP di compositi al 30% (100rpm), caricati rispettivamente con, Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO₃

Il confronto tra i risultati normalizzati ottenuti dall'analisi DSC a flusso di calore tra i provini, rispettivamente, con Cosmos Rice, Cosmos, bottom ash e CaCO₃ elaborati in Figura 7.6 e riassunti in Tabella 7.8, mostra una leggera superiorità (circa il 10%) della temperatura di cristallizzazione nel caso del Cosmos Rice rispetto agli altri tipi di provini. Non sono state riscontrate differenze significative per quanto riguarda la temperatura di fusione, come si vedrà di seguito.

Temperatura di fusione [°C]

Tabella 7.9 Confronto tra i valori della temperatura di fusione per compositi al 30% (100rpm), rispettivamente, con Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO₃

Temperatura di fusione, T _m [°C]	PP	PP/CR	PP/C	PP/BA	PP/CaCO ₃
30 (100rpm)	163.68 (0.94)	165.65 (0.77)	165.3 (1.0)	163.81 (0.24)	163.27 (0.40)

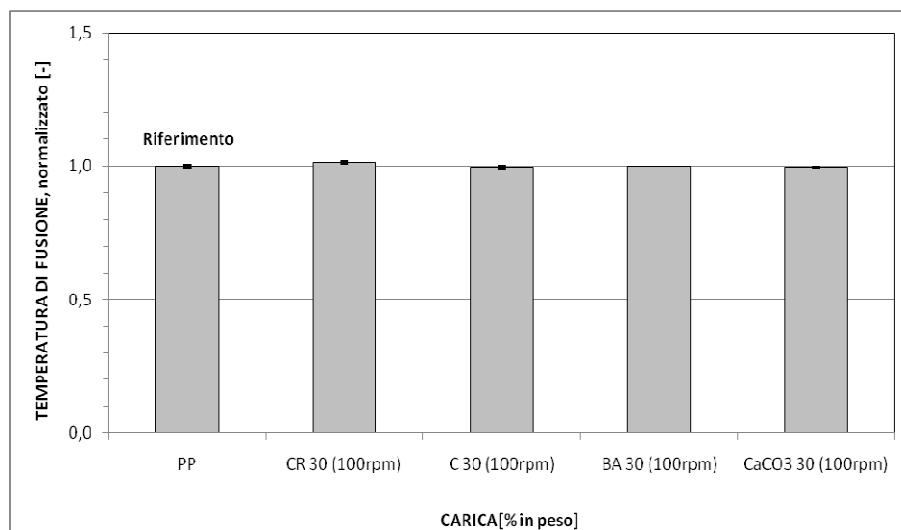


Figura 7.7 Temperatura di fusione. Confronto tra i valori normalizzati ai rispettivi PP di compositi al 30%(100rpm), caricati rispettivamente con, Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO₃

Si osservano valori normalizzati di temperatura di fusione pressoché identici per tutte le tipologie di provini dato che la temperatura rilevata si riferisce alla fusione del solo PP, che è lo stesso impiegato per tutti i compositi.

Anche in questo caso i valori dei provini con il Cosmos sono stati normalizzati rispetto al valore del PP puro usato durante la fase di sperimentazione, invece quelli appartenenti ai provini con il Cosmos Rice, bottom ash e CaCO₃ sono stati normalizzati rispetto al valore ottenuto dal campione di PP impiegato in questo studio di tesi.

Variazione della cristallinità del PP [%]

Analogamente a quanto visto nei capitoli 5 e 6, nei quali si è osservato che dalle prove DSC svolte né il Cosmos Rice né il Cosmos hanno portato a variazioni significative della percentuale di cristallinità della matrice di PP, lo stesso risultato è stato ottenuto anche nel caso dei compositi al 30%(100 rpm) usando come filler, rispettivamente, la bottom ash (BA) e il carbonato di calcio (CaCO₃).

Nella Tabella 7.10 seguente sono mostrati i valori della percentuale di cristallinità del PP nei vari tipi di provini considerati in questo capitolo (calcolata allo stesso modo visto precedentemente nei capitoli 5 e 6).

Tabella 7.10 Cristallinità del PP nei compositi con Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO₃

Provino	Entalpia di cristallizzazione [J/g]	Cristallinità del PP [%]
PP puro (matrice)	101.27	48.92
PP/CR 30%(100rpm)	68.19	47.76
PP/C 30%(100rpm)	68.32	47.15
PP/BA 30%(100rpm)	68.77	47.46
PP/CaCO ₃ 30%(100rpm)	68.24	47.09

7.4.2 Prove termo-gravimetriche TGA

Residuo in aria, 800°C

Tabella 7.11 Confronto tra i valori del residuo in aria a 800°C da prove TGA su compositi al 30%(100rpm), rispettivamente, con Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO₃

Residuo TGA (aria, 800°C) [%]	PP	PP/CR	PP/C	PP/BA	PP/CaCO ₃
30 (100rpm)	0	26.73 (0.14)	20.9 (0.7)	29.15 (0.44)	18.15 (0.70)

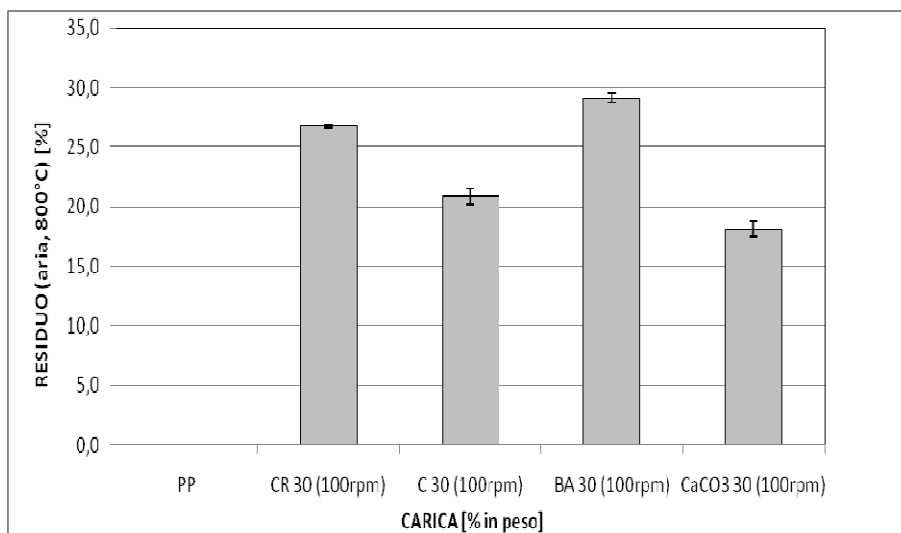


Figura 7.8 Residuo TGA in aria a 800°C. Confronto tra i valori normalizzati ai rispettivi PP di compositi al 30%(100rpm), caricati rispettivamente con, Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO₃

Dai valori normalizzati della Tabella 7.11 sopra, si può osservare come per il filler costituito da bottom ash le percentuali in peso siano rimaste pressoché simili a quelle introdotte in fase di estrusione, prima della fase di stampaggio dei provini.

Dai risultati ottenuti dalle prove TGA effettuate è stata anche confrontata la stabilità termo-ossidativa dei vari filler (Cosmos Rice, Cosmos, bottom ash, CaCO_3) rispetto al PP puro, considerando per ogni provino il valore di temperatura alla quale si verificava una perdita in peso pari al 50%.

T alla quale si ha il 50% di perdita in peso dei provini

Tabella 7.12 Confronto tra i valori di temperatura alla quale si ha il 50% di perdita in peso per compositi al 30%(100rpm), rispettivamente, con Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO_3

Temperatura @ 50% perdita in peso [°C]	PP	PP/CR	PP/C	PP/BA	PP/ CaCO_3
30 (100rpm)	355.59 (-)	412.14 (4.33)	409.8 (1.5)	418.73 (3.21)	404.02 (4.68)

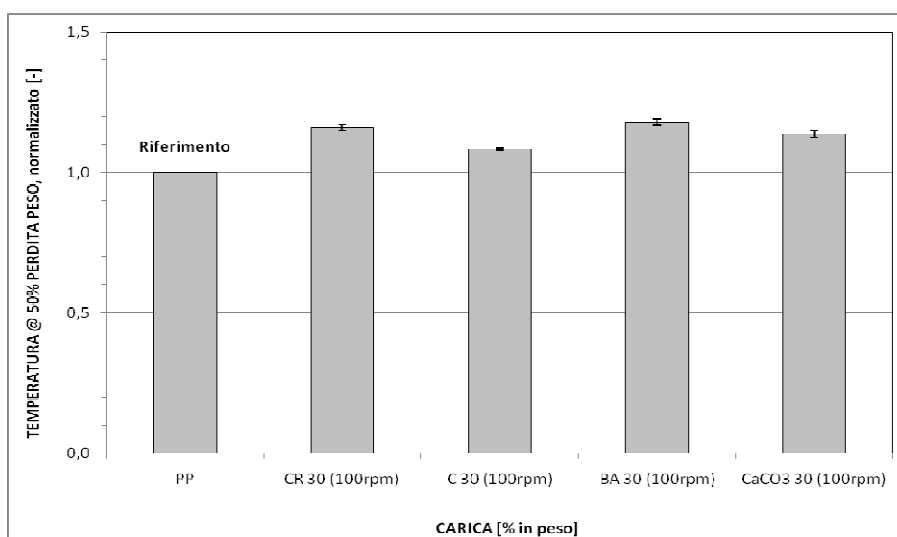


Figura 7.9 Temperatura 50% perdita in peso. Confronto tra i valori normalizzati ai rispettivi PP di compositi al 30%(100rpm), caricati rispettivamente con, Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO_3

Dal confronto dei valori normalizzati della Tabella 7.12, si può osservare che la migliore stabilità termo-ossidativa è stata evidenziata nei campioni con bottom ash, mentre quella peggiore riguarda i campioni caricati con il Cosmos; i valori normalizzati dei compositi con bottom ash risultano, infatti, superiori a tutte le altre tipologie di provini.

7.4.3 Prove DMA - HDT

Tabella 7.13 Confronto tra i valori di HDT per compositi al 30%(100rpm), rispettivamente, con Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO₃

HDT [°C]	PP	PP/CR	PP/C	PP/BA	PP/CaCO ₃
30 (100rpm)	54.7 (3.3)	74.1 (4.5)	68.1 (3.4)	75	69

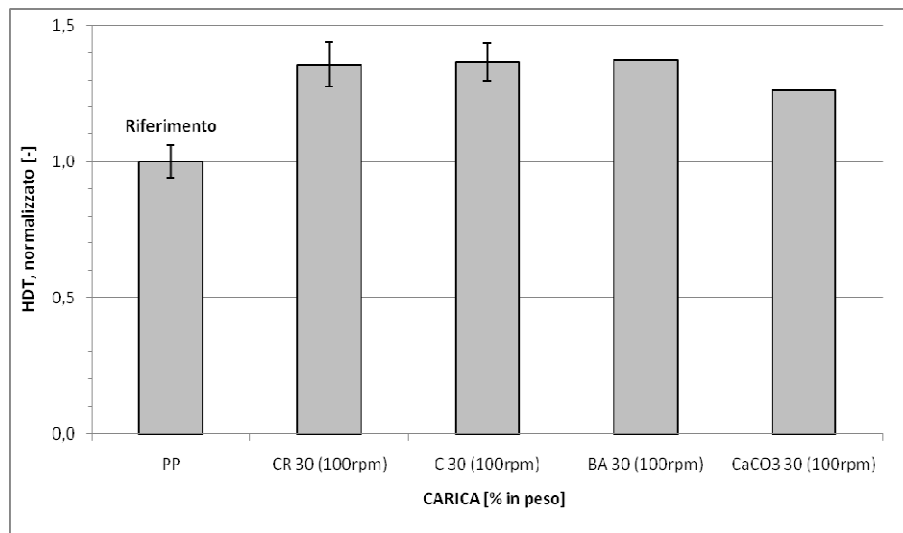


Figura 7.10 HDT. Confronto tra i valori normalizzati ai rispettivi PP di compositi al 30%(100rpm) , caricati rispettivamente con, Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO₃

Dal confronto dei valori normalizzati della Tabella 7.14 mostrati in Figura 7.11, si osserva come vi sia stato un generale incremento dei valori di HDT per tutti i tipi di provini. In particolare si può notare come per i valori normalizzati, rispettivamente con Cosmos Rice, Cosmos e bottom ash siano molto simili tra loro e, inoltre, come per questi l'incremento sia stato di maggiore entità, contrariamente al caso dei provini caricati con il carbonato di calcio (CaCO₃) dove l'aumento è stato più contenuto.

7.5 Prove densimetriche (confronto CR-C-BA-CaCO₃)

Tabella 7.14 Confronto tra i valori di densità per compositi al 30%(100rpm), rispettivamente, con Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO₃

Densità [g/cc]	PP	PP/CR	PP/C	PP/BA	PP/CaCO ₃
30 (100rpm)	0.906 (0.001)	1.144 (0.003)	1.144 (0.003)	1.1416 (0.022)	1.1384 (0.005)

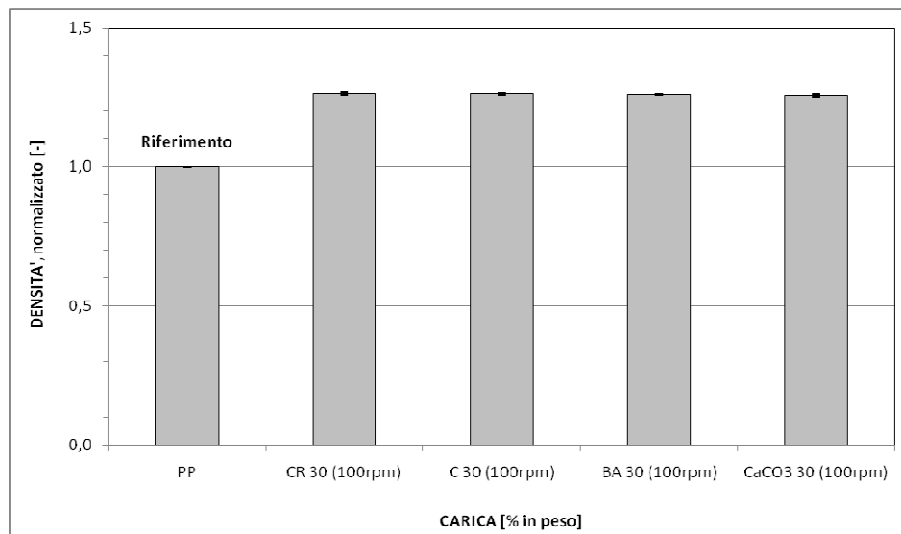


Figura 7.11 Densità. Confronto tra i valori normalizzati ai rispettivi PP di compositi al 30%(100rpm), caricati rispettivamente con, Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO₃

Dalla Figura 7.11 e dalla Tabella 7.14 si può notare come i valori di densità dei provini con i diversi filler siano tutti superiori a quelli di PP puro, e siano molto simili tra loro.

7.6 Prove per la determinazione del MFI (confronto CR-C-BA-CaO₃)

Tabella 7.15 Confronto tra i valori di MFI per compositi al 30%(100rpm), rispettivamente, con Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO₃

Melt Flow Index, MFI [g/10']	PP	PP/CR	PP/C	PP/BA	PP/CaCO ₃
30 (100rpm)	14.8 (1.0)	9.7 (0.4)	10.3	13.25 (0.40)	12.72 (0.53)

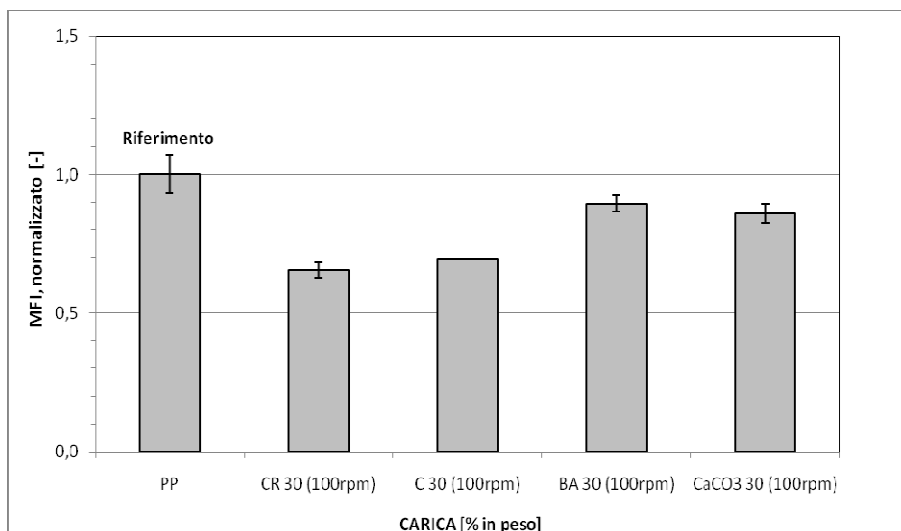


Figura 7.12 MFI. Confronto tra i valori normalizzati ai rispettivi PP di compositi al 30%(100rpm), caricati rispettivamente con, Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e CaCO_3

Dai valori normalizzati della Tabella 7.16 mostrati in Figura 7.13, si evidenzia un generale decremento dei valori di MFI per tutti i tipi di provini, in maggior misura in quelli caricati con Cosmos Rice.

7.7 Analisi morfologica al microscopio SEM (confronto CR-C-BA-CaCO3)

In questo paragrafo vengono confrontate le immagini ottenute al microscopio SEM delle quattro tipologie di compositi studiate in questo capitolo, tutte al 30% (100rpm), dove è stato studiato singolarmente l'effetto di quattro differenti filler sulle proprietà della matrice di PP: Cosmos Rice (CR), Cosmos (C), bottom ash (BA) e carbonato di calcio (CaCO_3).

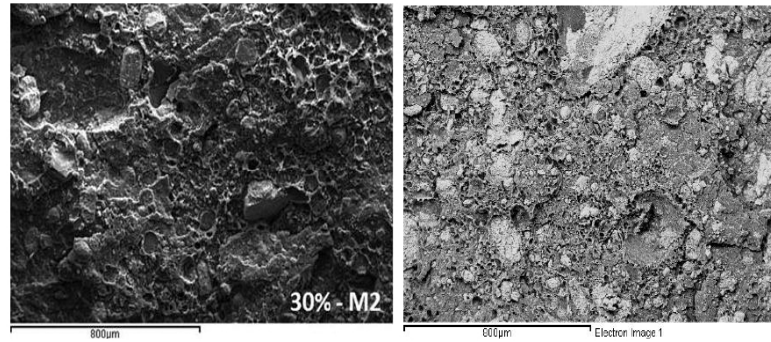


Figura 7.13 a,b Immagini al SEM dei compositi PP/C (sinistra) e PP/CR (destra) al 30% (100rpm)

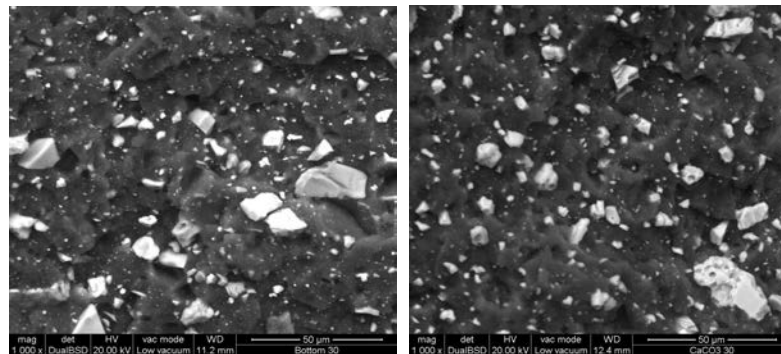


Figura 7.14 a,b Immagini al SEM dei compositi PP/BA (sinistra) e PP/CaCO₃ (destra) al 30% (100rpm)

Dall'osservazione delle quattro immagini si può notare che l'utilizzo di una velocità di miscelazione pari a 100rpm, adottata durante la fase di processing per l'ottenimento dei granuli di composito, ha permesso di ottenere una distribuzione abbastanza omogenea delle particelle di filler all'interno della matrice, e una loro dimensione media più fine rispetto a quella vista in altri provini, dove la velocità di miscelazione era stata la metà (50rpm).

Conclusioni

L'obiettivo principale della seguente tesi era valutare l'effettiva possibilità di un riutilizzo del materiale Cosmos Rice come aggregato inerte nei compositi polimerici, paragonando i risultati con quelli ottenuti dall'utilizzo di Cosmos.

Il processing dei granuli attraverso estrusore bivate co-rotante intermeshing è stato condotto in modo tale da realizzare, mediante successivo stampaggio ad iniezione, dei provini di matrice polimerica (PP) che variassero nel contenuto di Cosmos Rice (5,15,30%) e nella velocità di miscelazione (50,100 rpm), al fine di valutare le proprietà meccaniche in relazione a questi due parametri.

In questo modo sono stati stampati dei provini aventi le stesse caratteristiche di quelli realizzati con Cosmos, così da rendere il confronto tra le due cariche inerti il più significativo possibile.

Dai test di caratterizzazione meccanica dei compositi PP/Cosmos Rice, svolti durante la parte sperimentale in questo studio di tesi, presso i laboratori del gruppo di ricerca di Ingegneria dei Polimeri dell'Università di Padova, con il proposito di confrontarli con i risultati ottenuti precedentemente sull'utilizzo del Cosmos da parte dell'Università di Brescia, ha permesso di ottenere delle conclusioni importanti.

I valori ottenuti dalle **prove meccaniche a trazione** dei provini PP/Cosmos Rice, normalizzati rispetto a quelli del provino di PP puro, hanno mostrato una leggera superiorità rispetto ai corrispettivi valori dei compositi PP/Cosmos, con un deciso miglioramento della resistenza a trazione dei provini. La differenza maggiore tra Cosmos e Cosmos Rice si è vista nei test di allungamento a trazione, nei quali i provini caricati con Cosmos hanno mostrato valori di allungamento superiori rispetto a quelli con il Cosmos Rice.

In generale, la presenza di Cosmos o Cosmos Rice nella matrice di PP riduce di molto la capacità del materiale di allungarsi. Questo può essere dovuto dalla presenza di micro agglomerati di filler causati da una miscelazione non adeguata dei componenti del composito (matrice e carica) che, unita alla presenza di fenomeni di transizione duttile-fragile, porta ad una forte riduzione dell'allungamento a trazione.

I valori delle **prove meccaniche a flessione** dei provini PP/Cosmos Rice, hanno dato valori, normalizzati rispetto a quelli del provino di PP puro, molto simili e in alcuni casi

leggermente inferiori ai corrispettivi valori dei provini con il Cosmos, con prestazioni decisamente inferiori per quanto riguarda i provini caricati con il 30% in peso di Cosmos Rice.

Per quanto attiene le prove di caratterizzazione termica, dalle **prove termo-gravimetriche** i compositi caricati con il Cosmos Rice hanno mostrato una migliore stabilità termo-ossidativa rispetto ai corrispettivi compositi con il Cosmos.

Dal confronto dei valori ottenuti dall'**analisi DSC a flusso di calore**, tra i provini caricati con il Cosmos Rice e quelli con il Cosmos, si è potuto notare nei primi un leggero aumento delle temperature di cristallizzazione, mentre non sono state rilevate differenze significative per quanto riguarda la temperatura di fusione. Stessa cosa può dirsi per la percentuale di cristallinità del PP nei vari compositi, che si è discostata in modo trascurabile dal valore di riferimento della matrice di PP puro.

Durante la **prova HDT (Heat Deflection Temperature)** non sono state rilevate particolari differenze prestazionali tra le due differenti tipologie di compositi. Da questo tipo di prova è stato possibile osservare, al crescere del contenuto di filler, un generale aumento della temperatura per ottenere una determinata deformazione. Ciò ha quindi fornito una ulteriore prova dell'effetto di rinforzo fornito dall'aggiunta di Cosmos o Cosmos Rice nei compositi polimerici.

Dalle **prove densimetriche** si è potuto notare come i valori dei provini con Cosmos Rice siano stati tutti superiori a quelli con il Cosmos, e, anche in questo caso, le due diverse velocità di miscelazione (50 e 100rpm) non abbiano portato a differenze significative.

Infine, anche nelle **prove reologiche** per la determinazione dell'indice di fluidità (MFI), i valori dei provini con Cosmos Rice, normalizzati anche in questo caso rispetto a quelli del PP puro, sono risultati essere tutti superiori a quelli con il Cosmos, ad eccezione della formulazione al 30%(100rpm). In questo tipo di prova la maggiore velocità di miscelazione nei compositi con Cosmos Rice ha portato ad una leggera diminuzione dell'indice di fluidità (MFI), contrariamente a quelli caricati con il Cosmos.

Riassumendo, dai risultati sopradetti appare evidente come il materiale Cosmos Rice, riutilizzato come aggregato inerte per lo sviluppo di compositi a base polimerica, dia caratteristiche termo-meccaniche molto simili a quelle dei materiali ottenuti aggiungendo il Cosmos, ma conferisca ai compositi in cui è caricato una maggiore densità, e un maggiore indice di fluidità migliorandone la processabilità. Nonostante la sua somiglianza con il

Cosmos, il Cosmos Rice ha dalla sua parte quello di prevedere un processo di inertizzazione ad un costo più basso che valorizza al tempo stesso le ceneri di uno scarto agricolo come la lolla di riso, che altrimenti sarebbero destinate in discarica. Questo duplice vantaggio, sia economico che ambientale, rende quindi preferibile l'utilizzo della cenere di lolla di riso (RHA) nel processo di inertizzazione, rispetto a quello della silice colloidale.