

**FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI
DIPARTIMENTO DI CHIMICA “G. CIAMICIAN”**

**Dottorato di ricerca in Scienze Chimiche – XIX ciclo
Coordinatore: Prof. Vincenzo Balzani**

**TECNICHE RAPIDE DI ANALISI
PER LA CARATTERIZZAZIONE
DI MACROMOLECOLE**

**DISSERTAZIONE FINALE
Settore scientifico disciplinare: CHIM/01**

Presentata dal Dott.:
FRANCESCA PINELLI

Relatore Chiar.mo Prof.:
GUIDO GALLETTI

Indice

Indice	1
1. Introduzione	3
1.1 Scopo della tesi.....	4
2. Il Polietilene (PE)	7
2.1 Caratteristiche principali	7
2.2 Tipologie di PE in commercio	10
2.3 Principi per la normalizzazione dei tubi.....	13
2.3.1 Metodi di prova e valutazione.....	15
2.4 Valutazione della qualità del tubo.....	17
3. Materiali e metodi.....	19
3.1 Campioni analizzati.....	19
3.2 Analisi di tipo molecolare eseguite mediante Pirolisi-Gas Cromatografia/Spettrometria di Massa	20
3.2.1 Pirolisi del Polietilene: meccanismo di decomposizione.....	20
3.2.2 Condizioni di analisi per le Py eseguite a 700°C.....	23
3.2.2.1 Analisi GC/MS della frazione volatile.....	24
3.2.2.2 Analisi GC/MS della frazione non-volatile.....	25
3.2.3 Condizioni di analisi per le Py eseguite a 900°C.....	26
3.2.3.1 Analisi GC/MS dei composti semi-volatili.....	27
3.2.4 Analisi dei pirogrammi	27
3.2.4.1 Analisi Statistica Discriminante	29
3.3 Analisi di tipo fisico	30
3.3.1 Massa volumica (densità)	30
3.3.2 Indice di Fluidità (Melt Flow Index)	31
3.3.3 Tempo di resistenza all'ossidazione (Oxidative Induction Time)	33
3.3.4 Grado di dispersione del nerofumo.....	34

3.3.5	Metodo statistico: Differenza Minima Significativa (Least Significant Difference).....	35
3.4	Analisi delle sostanze rilasciate a contatto con l'acqua.....	36
3.4.1.	Estrazione	37
3.4.2.	Analisi delle sostanze volatili mediante Purge&Trap	37
3.4.2.1.	Condizioni Purge & Trap per l'analisi dei VOC in acqua.	40
3.4.2.2.	Condizioni GC/MS per l'analisi di VOC in acqua	41
3.4.3.	Analisi delle sostanze semi-volatili mediante SPME.....	41
4.	Risultati e discussione	43
4.1	Analisi di tipo molecolare eseguite mediante Pirolisi-Gas Cromatografia/Spettrometria di Massa.....	43
4.1.1	Analisi mediante Py a 700°C	43
4.1.1.1	Analisi GC/MS della frazione non-volatile	43
4.1.1.2	Analisi GC/MS della frazione volatile	45
4.1.2	Analisi mediante Py a 900°C	46
4.2	Analisi di tipo fisico.....	49
4.2.1	Massa volumica (densità).....	49
4.2.2	Indice di fluidità	52
4.2.3	Tempo di resistenza all'ossidazione (Oxidative Induction Time)	54
4.2.4	Grado di dispersione del nerofumo	56
4.3	Analisi delle sostanze rilasciate a contatto con l'acqua.....	61
4.3.1	Analisi di sostanze volatili mediante P&T.....	61
4.3.2	Analisi di sostanze semi-volatili mediante SPME	64
5.	Conclusioni.....	67
6.	Bibliografia	69

1. Introduzione

I polimeri di sintesi, intesi come materie plastiche, sono presenti in una gran varietà di tipi, non paragonabile a nessun altro gruppo di materiali; le loro caratteristiche spaziano in un ambito molto vasto, conferendo loro il pregio della versatilità e multifunzionalità, tanto che lo slogan coniato un po' euforicamente all'inizio dello sviluppo delle materie plastiche, "Werkstoffe nach Mass" (materiali su misura), è ormai divenuto una realtà. I polimeri si sono affermati in quasi tutti i settori della vita umana come materiali costitutivi oppure come materiali con particolari funzioni atti a soddisfare le più diverse esigenze.

Si tratta, tuttavia, di materiali che presentano un comportamento molto complesso, dovuto alla complessità chimica e morfologica della loro struttura e alla notevole variazione di composizione che li contraddistinguono; tali caratteristiche sono da tenere bene in considerazione all'atto dell'impiego e durante le lavorazioni cui sono sottoposti. Sono esempi della complessità di queste materie la visco-elasticità, lo scorrimento non newtoniano, i complessi comportamenti durante l'invecchiamento, la cristallinità dei manufatti, l'anisotropia condizionata dall'orientamento o dalle modificazioni, la formazione di incrinature per tensioni interne, ecc.

Si comprende, quindi, quanto siano necessari molteplici metodi di prova per stabilirne le caratteristiche, in modo da ottenere valori attendibili delle caratteristiche stesse (dati single point) oppure funzioni di caratteristiche (dati multi point), nell'azione reciproca delle loro grandezze di influenza. Questi metodi di prova, regolati secondo normative specifiche, vedono l'impiego di notevoli costi e tempi¹ che incidono necessariamente sui cicli di produzione, trasformazione e utilizzo di un determinato manufatto; per questo motivo si ricercano e si sperimentano sempre nuovi metodi e tecniche alternative, o, comunque, complementari alle analisi convenzionali. A questo si aggiunge il fatto che negli ultimi anni è stata messa in discussione la capacità delle tecniche convenzionali di predire la durata del materiale².

Negli ultimi decenni si è avuto perciò un notevole incremento della richiesta di analisi chimiche finalizzate sia all'ambito della Ricerca e Sviluppo che in quella del Controllo di Qualità; in entrambi casi i requisiti da soddisfare sono quelli di rapidità, efficienza, facilità di esecuzione, minima preparazione del campione e soprattutto riproducibilità della misura.

In figura 1 è rappresentato in modo schematico l'insieme dei polimeri di sintesi derivati dal petrolio, tra i quali si notano anche i prodotti di polimerizzazione dell'etilene.



Figura 1: Rappresentazione schematica dei polimeri di sintesi derivati dal petrolio.

1.1 Scopo della tesi

Uno degli aspetti più critici nella gestione della distribuzione delle acque è quello legato alle perdite nella rete, che fanno sì che la quantità di acqua che effettivamente giunge alle utenze sia inferiore a quella immessa in rete. Nelle perdite non vengono considerati i quantitativi di acqua necessari al lavaggio delle reti attuali in caso di nuova realizzazione o di ripristino delle stesse in seguito a rottura.

La rilevanza delle perdite è gestionale ed economica, ma anche, e soprattutto, ambientale. Infatti comporta un prelievo di acqua dall'ambiente superiore al fabbisogno, nonché uno spreco di risorse (energia elettrica, reagenti di potabilizzazione, etc.). La media nazionale di perdite dovute ogni anno alle rotture dei tubi è pari al 27% del volume d'acqua immesso in rete (Ministero dell'Ambiente, Relazione sullo Stato dell'Ambiente, 1997)³.

Con il presente programma di ricerca si mira ad introdurre un nuovo criterio di prevenzione delle rotture basato sulla caratterizzazione delle materie prime usate per la rete prima della posa in opera.

Si suppone, infatti, che, in assenza di criteri di qualità chimici per i componenti della rete, le materie prime possano variare da lotto a lotto e queste variazioni possano rendere la rete più o meno suscettibile a fenomeni di naturale degrado ambientale. Le variazioni nella composizione delle materie prime potrebbero essere dovute a necessità contingenti quali disponibilità o costi degli approvvigionamenti da parte delle industrie chimiche produttrici.

I criteri normalmente adottati per la verifica della resistenza delle componentistiche della rete si basano su prove di sforzo meccanico. Queste prove richiedono tuttavia tempi molto lunghi di esecuzione: sono quindi antieconomiche e forniscono risultati spesso tardivi rispetto alla posa in opera dei tratti di rete e al verificarsi delle rotture.

Circa il 41% dei 6000 Km complessivi della rete di adduzione e distribuzione della provincia di Bologna, esclusi i tratti di allacciamento ai contatori di utenza, è costituito da polietilene (36%) e PVC (5%). Ne discende che la messa a punto di tecniche di analisi chimica strumentale in grado di caratterizzare i polimeri in questione (la presenza di eventuali impurezze o miscele di sostanze, l'occorrenza di eventuali modificazioni chimiche, etc.) potrebbe fornire uno strumento potente di valutazione a priori della qualità dei materiali da impiegarsi per stabilire un criterio di accettabilità in funzione della durata nel tempo. L'uso di analisi chimiche volte a sviluppare modelli più accurati e predittivi sulla struttura del materiale è, quindi, particolarmente attuale^{4,5}.

Lo scopo della presente ricerca è quello di mettere a punto un metodo analitico che riesca a caratterizzare e differenziare una serie di campioni provenienti da tubi in polietilene (PE), impiegati come condotte per acqua potabile e gas metano nella città di Bologna . I campioni sono stati forniti da Hera S.p.A. (società multiutility per i servizi energetico-ambientali e la conservazione e distribuzione delle risorse idriche per una vasta zona della regione Emilia Romagna), che, a sua volta, ha acquistato da diversi produttori tubature e raccordi per il trasporto idrico e di gas metano. Questo lavoro di ricerca si inserisce, quindi, in un progetto di strategia aziendale finalizzato ad una selezione di fornitori di materia prima e di produttori di tubi nell'ottica dell'economicità e del miglior utilizzo delle opportunità che il mercato offre.

2. Il Polietilene (PE)

Il polietilene (PE) è una resina termoplastica, appartenente al gruppo delle poliolefine, che deriva dalla polimerizzazione dell'etilene; è un materiale bianco, traslucido, parzialmente cristallino, il cui peso molecolare, la struttura e le proprietà dipendono dal sistema di polimerizzazione.

Il PE fu prodotto industrialmente per la prima volta nel 1933 in Gran Bretagna, partendo dall'etilene gassoso polimerizzato con un processo ad alta pressione. Nel 1953 il Prof. Ziegler mise a punto un processo produttivo a bassa pressione, che permise la realizzazione di una struttura macromolecolare del tipo lineare, con scarse ramificazioni ed elevato grado di cristallinità. Per questa sua scoperta, nel 1963 gli fu conferito, unitamente al Prof. Natta, il Premio Nobel per la Chimica. Ciò consentì in seguito di produrre polimeri, modificati di volta in volta ad ottimizzare caratteristiche particolari, quali l'aumento della densità o le proprietà meccaniche. Nel 1956 si presentò la prima generazione di polietilene per l'applicazione in tubazioni da pressione, seguita nel 1980 dal polietilene di seconda generazione e nel 1989 dal polietilene di terza generazione.

2.1 Caratteristiche principali

Il polietilene ad alta densità, ottenuto dalla polimerizzazione dell'etilene, si rappresenta con una catena polimerica di lunghezza variabile e non rettilinea, derivante dalla scissione del doppio legame dell'atomo di carbonio (Figura 2).

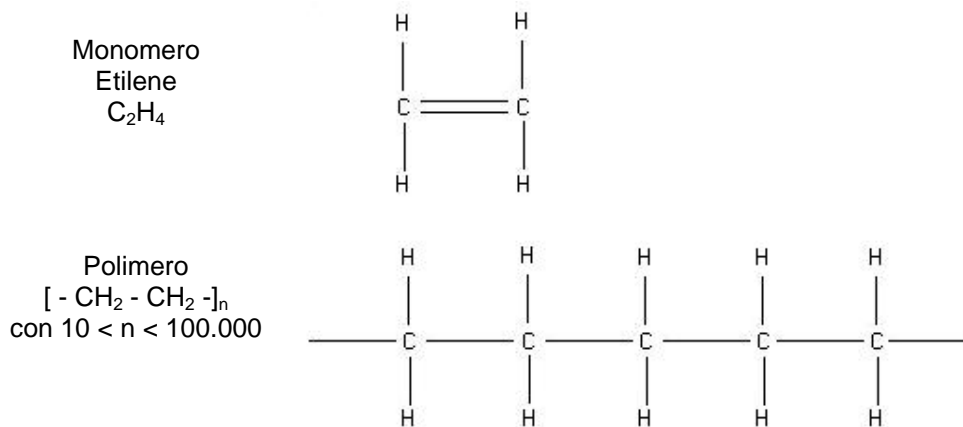


Figura 2: Catena polimerica del polietilene.

Il polietilene di prima generazione è rappresentato da una catena lineare omopolimerica (figura 3a), mentre quello di seconda generazione è rappresentato da una catena ramificata copolimerica (etilene – butene) (figura 3b).

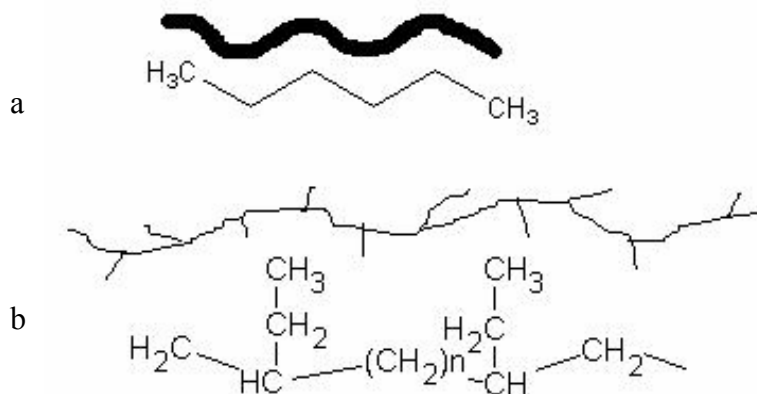


Figura 3: a) Polietilene di prima generazione: catena omopolimerica;
b) Polietilene di seconda generazione: catena copolimerica.

Schematicamente il polietilene si può rappresentare come l'insieme di due fasi: una semicristallina e una amorfa. La fase cristallina è composta principalmente da catene corte che conferiscono rigidità, mentre la fase amorfa è costituita da catene lunghe che hanno più difficoltà a cristallizzare. Le principali caratteristiche del polietilene ad alta densità sono dovute soprattutto alle diverse tipologie della catena molecolare; infatti i pesi molecolari e la loro distribuzione influiscono sulle proprietà reologiche della

resina, cioè rispetto all'estrusione e all'attitudine alla messa in opera, mentre il tipo, la quantità e la distribuzione delle ramificazioni corte (comonomero) hanno un'influenza preponderante sulle caratteristiche meccaniche e fisiche del manufatto.

Grazie alle sue particolari caratteristiche per motivi tecnici ed economici il polietilene è una valida alternativa alle condotte realizzate con i materiali tradizionali, quali la ghisa, l'acciaio, il cemento, ecc.

Tra le caratteristiche principali è opportuno ricordare:

- ✓ **Abrasione:** Il polietilene ha una resistenza all'abrasione superiore a quella dell'acciaio e del cemento; tale caratteristica lo rende idoneo al trasporto di sostanze solide in acqua (fanghi) e ad operazioni di dragatura di sabbia e di ghiaia.
- ✓ **Flessibilità:** L'elevata flessibilità del polietilene e la sua capacità di riprendere la forma originaria in seguito a deformazione lo rendono idoneo ad assorbire vibrazioni, urti e sollecitazioni dovute al movimento del suolo e quindi adatto ad essere installato in aree instabili.
- ✓ **Leggerezza:** Le condotte di polietilene hanno un basso peso specifico e sono pertanto facili da trasportare e da installare consentendo notevoli riduzioni dei costi.
- ✓ **Corrosione:** Il polietilene è chimicamente inerte alle temperature normali di utilizzo; per tale motivo non si fessura, non si corrode o non riduce lo spessore di parete in seguito a reazioni elettrochimiche con il terreno circostante. Non favorisce la crescita di alghe, batteri o funghi.
- ✓ **Basse temperature:** Le proprietà meccaniche del polietilene consentono alle condotte di poter operare anche a temperature molto basse nell'ordine di -60°C .
- ✓ **Effetti chimici:** Il polietilene ha una buona resistenza ad un'ampia gamma di sostanze chimiche; nel lungo periodo, in contatto con alcuni agenti chimici fortemente ossidanti, quali gli acidi forti, può tuttavia degradare. I detersivi possono favorire la propagazione della frattura

soprattutto ad alte temperature; alcuni solventi poi (idrocarburi quali petroli ed oli) possono essere assorbiti riducendo la resistenza meccanica e dando luogo a problemi di gusto sul fluido trasportato.

- ✓ Stabilità termica: L'esposizione del polietilene alle normali variazioni ambientali di temperatura non ne causa la degradazione; durante la produzione delle condotte, il materiale è invece soggetto a temperature di 200°C - 240°C; per evitarne il deperimento chimico-fisico vengono quindi aggiunti opportuni stabilizzanti.
- ✓ Resistenza ai raggi UV: Per evitare la degradazione del polietilene (invecchiamento) dovuta all'esposizione ai raggi ultravioletti (luce del sole) viene aggiunto il nerofumo, opportuno stabilizzante che consente di immagazzinare i tubi anche all'aperto per lunghi periodi di tempo.
- ✓ Conduzione termica ed elettrica: Il polietilene ha una conducibilità termica molto bassa, ma è infiammabile, non devono quindi essere utilizzate fiamme libere per sgelare le condotte o per altre particolari operazioni. Queste devono essere inoltre protette nel caso in cui siano nelle vicinanze di sorgenti di calore che possono innalzare la temperatura superficiale del tubo oltre i 60°C. Il polietilene è anche un debole conduttore di elettricità e quindi non sono richiesti accorgimenti particolari nella realizzazione delle reti di condutture.
- ✓ Atossicità: Il polietilene è un materiale completamente atossico e quindi adatto al trasporto di acqua potabile o da potabilizzare, è, infatti, conforme alla normativa igienico-sanitaria del Ministero della Sanità (Circolare n° 102 del 2/12/1978).

2.2 Tipologie di PE in commercio

Attualmente il PE è in commercio con i nomi di *Politene*, *Dylan*, *Brea* ed altri (vedi tabella 1) e con una produzione mondiale che si aggira sui 25 milioni di tonn/anno.

I PE commerciali attualmente sono classificati in diverse categorie da ASTM (American Society for Testing and Materials) in base alla loro densità (PE-LD, PE-LLD, PE-VLD, PE-ULD, PE-HD, PE-HMV, PE-UHMW)⁶.

Il PE-LD (LD = Low Density) viene prodotto trattando l'etilene con il metodo ad alta pressione (ICI1939) in autoclavi e reattori tubolari ad una pressione da 1.000 a 3.000 bar e una temperatura da 150 a 300°C con 0,05 fino a 0,1% di ossigeno o di perossidi come catalizzatore. Ne risulta un PE fortemente ramificato con catene di lunghezza diversa. La cristallinità va dal 40 al 50%, la densità da 0,910 a 0,935 g/cc, il peso molecolare medio raggiunge 600.000 g/mol. La struttura ramificata conferisce ad esso trasparenza, flessibilità e facilità di estrusione. Il mercato del PE-LD è ormai abbastanza maturo anche se, in molte applicazioni, viene nel tempo sostituito dal PE-LLD. Il PE-LD è tuttora presente in importanti settori: extrusion coating, film, cavi, adesivi, tappi, bottiglie in particolare per prodotti farmaceutici.

Il PE-LLD (LLD = Linear Low Density) viene ottenuto per copolimerizzazione dell'etilene con una α -olefina (butene, esene, ottene) con catalizzatori Ziegler-Natta (Z-N) o Phillips e processi in slurry o, più diffusamente, in fase gas. Ha struttura lineare e distribuzione dei pesi molecolari generalmente stretta; a causa di questo è più difficilmente processabile del PE-LD. In compenso ha proprietà meccaniche, come rigidità e resistenza all'impatto, superiori. I settori in cui viene impiegato sono: la produzione di film (il più importante), di tubi, cavi, membrane, lo stampaggio ed il compounding. In molte applicazioni, il PE-LLD è usato in miscela con PE-LD per combinare le proprietà meccaniche del primo con la trasparenza del secondo.

Polietileni con densità ancora più bassa (<0.910 g/cc) sono chiamati PE-VLD (VLD = Very Low Density) e PE-ULD (ULD = Ultra Low Density). Per la loro produzione si impiegano processi in soluzione, in fase gas o retrofitting di processi ad alta pressione. Questi sono prodotti con caratteristiche migliori di flessibilità accompagnate da buone proprietà meccaniche.

Il PE-HD (HD = High Density) viene prodotto secondo il processo a media (Phillips) e bassa pressione (Ziegler). Nel metodo Phillips la pressione va da 30 a 40 bar, la temperatura da 85 a 180°C e come catalizzatore viene impiegato dell'ossido di cromo. Il valore di peso molecolare medio è di circa 50.000 g/mol. Nel processo Ziegler la pressione va da 1 a 50 bar, la temperatura da 20 a 150°C e come catalizzatori vengono utilizzati alogenuri di titanio, esteri di titanio e alluminoalchili; si raggiungono pesi molecolari medi da 200.000 a 400.000 g/mol. Per la produzione di PE-HD vengono impiegate polimerizzazioni in sospensione, in soluzione, in fase gassosa e in massa. Esso è caratterizzato da elevata cristallinità (60-80%), densità più elevate (0,942-0,965 g/cc) e interessanti proprietà quali resistenza chimica, stabilità, impermeabilità al vapore d'acqua, proprietà dielettriche ecc. I prodotti con distribuzione dei pesi molecolari (DPM) stretta hanno buone proprietà meccaniche, mentre quelli con DPM larga sono un po' inferiori, ma presentano una miglior processabilità. Le resine PE-HD sono utilizzate con le più importanti tecniche di trasformazione: estrusione, stampaggio ad iniezione e blow moulding. Il PE-HD ricopre una grossa fetta del mercato del PE. I settori in cui è più utilizzato sono quello degli imballaggi (bottiglie, film, contenitori, lastre) e quello della produzione tubi per il trasporto di acqua e gas. È il materiale plastico maggiormente riciclato.

Infine, il PE-HD-HMW (HMW = High Molecular Weight) viene prodotto con i processi Ziegler, Phillips o in fase gassosa e, insieme ad un'elevata densità, presenta anche un elevato peso molecolare; il PE-HD-UHMW (UHMW = Ultra High Molecular Weight) viene polimerizzato con un catalizzatore Ziegler modificato e i pesi molecolari raggiungono valori da 3.000.000 a 6.000.000 g/mol. Sono polimeri con migliori proprietà di robustezza e resistenza all'abrasione ed alla rottura.

Per quanto riguarda il settore delle tubazioni del gas il materiale più utilizzato è il PE-HD, mentre per le tubazioni dell'acqua potabile, oltre al PE-HD, è possibile anche l'impiego del PE-LD. Le motivazioni per cui si predilige il PE-HD nella realizzazione di tubi e raccordi sono facilmente

intuibili: leggerezza, resistenza alla corrosione e all'abrasione, inerzia chimica, superficie omogenea, facilità e velocità di installazione, disponibilità ed economicità.

Sono riportati in tabella 1 i nomi commerciali usati nel mondo dei più importanti PE-HD impiegati nella fabbricazione di tubazioni con i nomi delle società che li commercializzano.

Tabella 1: Nomi commerciali di PE-HD impiegato nella produzione di tubi e rispettive case produttrici^a.

Nome	Produttore
<i>Cestilene</i>	Erta Plastic GmbH
<i>Cestilite</i>	Erta Plastic GmbH
<i>Dekalen H</i>	DEKA Rohrsysteme
<i>Dielon</i>	Dr. F. Diehl & Co
<i>FF-Kabuflex</i>	Fränkische Rohrwerke GmbH + Co
<i>Hagulen</i>	Hagusta GmbH
<i>Hakathen</i>	Haka
<i>Hekaplast</i>	Hegler Plastik GmbH
<i>Kalen</i>	Emil Keller AG
<i>Kaliten</i>	Emil Keller AG
<i>Siroplast</i>	Hegler Plastik GmbH
<i>Ultra Wear</i>	Polymer Corp. Ltd.
<i>Weholite Spiro</i>	KWH Pipe GmbH

2.3 Principi per la normalizzazione dei tubi

Diversi sono gli aspetti di sicurezza e legali che riguardano l'impiego di tubazioni, soprattutto quelle con notevole carico di pressione. La normativa relativa a questo settore è molto vasta e comprende raccomandazioni, norme e decreti, che sono validi caso per caso: parametri ASTM, direttive dell'Unione

^a Le indicazioni in tabella derivano da informazioni delle società proprietarie dei nomi commerciali, completate da una valutazione della stampa tecnica internazionale, inclusi inserzioni pubblicitarie e prospetti tecnici delle società.

Europea per la qualità delle tubazioni in materiale plastico, norme ISO (International Organization for Standardization), suggerimenti dell'Associazione tubi in materiale plastico, ecc.

Il dimensionamento dei tubi di materia plastica si basa sui risultati delle prove di scorrimento a pressione interna. Tenendo conto dei valori di pressione alla temperatura alla quale si verifica la rottura, si elaborano diagrammi di rottura a scorrimento (figura 4), convertendo la pressione p in tensione periferica σ con la formula semplificata⁷:

$$\sigma = \frac{p(d-s)}{20s}$$

dove p è la pressione interna in bar, d è il diametro esterno e s lo spessore del tubo, entrambi espressi in mm. Tale formula viene utilizzata dai laboratori di Hera per determinare la resistenza dei tubi alla pressione interna in accordo con uno dei test contenuti nella norma UNI 7615⁸.

La grandezza di riferimento della sollecitazione ammissibile, è la *pressione nominale PN*, ovvero la pressione interna espressa in bar, alla quale i tubi resistono a 20°C per almeno 50 anni se riempiti con acqua o con altri fluidi non pericolosi. A questo riguardo si considera un fattore di sicurezza S specifico per ogni materiale. Quindi, per la determinazione della massima tensione circonferenziale ammissibile MRS (Minimum Required Strength), espressa in [MPa], si divide la tensione minima $\sigma_{50,20}$ (per 50 giorni a 20°C) desumibile dal diagramma della rottura a scorrimento, per il fattore di sicurezza S (pari a 1.25 per il trasporto di acqua e a 2.0 per quello di gas).

Attualmente i tubi di PE-HD devono presentare determinate specifiche tecniche conformi alle Norme UNI ISO 4437 del luglio 1988 per il trasporto di gas ed alle UNI 10910 del 31 ottobre 2001 per il trasporto di acqua. Quest'ultima norma è conforme ad un Progetto di Norma Europeo dedicato al PE per il trasporto dell'acqua (la prEN 12201 del 2000, "Plastic piping systems for water supply – Polyethylene (PE)") inerente soprattutto alle materie prime costitutive dei tubi, i quali possono essere realizzati con i tipi di PE indicati in tabella 2.

Tabella 2: Designazione dei principali PE usati per il trasporto di acqua: valori di MRS e tensioni di progetto ($S = 1,25$) usati per il dimensionamento degli acquedotti.

Designazione	MRS [MPa]	Tensione di progetto $\sigma_S = \text{MRS} / S$ [MPa]	Designazione comune
PE 40	4,0	3,2	σ_{32}
PE 63	6,3	5,0	σ_{50}
PE 80	8,0	6,3	σ_{63}
PE 100	10,0	8,0	σ_{80}

Tra questi tipi di PE, il Progetto di Norma Europeo per il trasporto del gas, prEN 1555-1 del 1994, classifica i soli tipi di PE 80 e PE 100.

Attualmente, pochissime aziende producono tubi in PE 40 e PE 63, perché tali polietileni (riferendoci alle materie prime in granuli) sono di difficile reperimento sul mercato. Solo alcune aziende producono PE 80, certificati secondo i nuovi progetti di norma, mentre un numero consistente di aziende produce tubi in PE 100; questo è spiegabile dal punto di vista economico: i costi attuali del PE 100 sono inferiori di circa il 20% rispetto al PE 80, visto che, per produrre il tubo in PE 100 occorre una minore quantità di materiale.

2.3.1 Metodi di prova e valutazione

Di norma, gli acquisti dei tubi di PE sono effettuati dalle principali aziende di distribuzione in conformità ad un documento definito “Specifiche di fornitura e collaudo”. Questo documento descrive l’insieme delle prove che certificano il prodotto finito in base alle prescrizioni legislative e normative di riferimento. Tali prove riguardano la determinazione di:

- ✓ Contenuto di nerofumo;
- ✓ Dispersioni e ripartizioni del nerofumo;
- ✓ Massa volumica;
- ✓ Indice di fluidità;
- ✓ Contenuto di sostanze volatili;
- ✓ Contenuto di acqua;
- ✓ Tempo di induzione all’ossidazione (stabilità termica).

A queste si aggiungono le prove meccaniche tipiche utilizzate per la caratterizzazione dei materiali polimerici:

- ✓ prove di trazione;
- ✓ prove di flessione e compressione;
- ✓ prove di impatto.

Per i tubi, in particolare, risultano di estrema importanza le prove statiche di compressione interna da cui per estrapolazione si ottengono le curve di regressione (figura 4), che rappresentano i risultati di prove condotte a diverse temperature e diversi livelli di pressione. In queste prove, in genere effettuate su larga scala e ad elevate temperature, vengono usati come mezzo di compressione acqua oppure, in casi critici, il mezzo previsto per l'impiego pratico del materiale per tubi. I risultati vengono impiegati per estrapolare dati di sollecitazione a lungo termine (50 anni). La ripida flessione delle curve per carichi di rottura della figura 4 è da attribuire, nel caso del PE sperimentato, alla formazione di incrinature sotto influenza dell'acqua⁹.

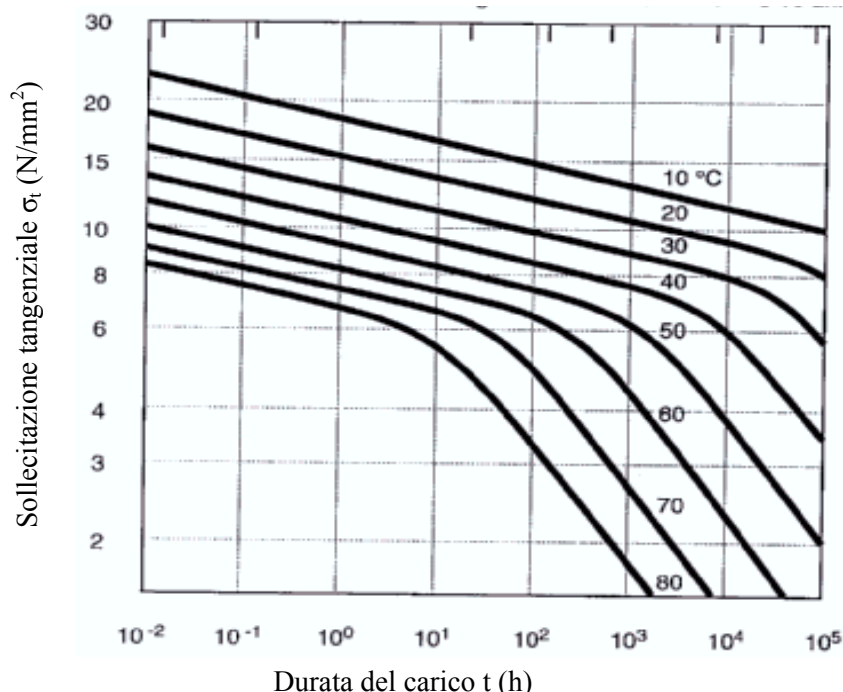


Figura 4: Esempi di curve di regressione: resistenza meccanica statica nel tempo di tubi di PE-HD alla pressione interna dell'acqua a diverse temperature di esercizio.

Dalle curve di regressione ottenute estrapolando i dati per una durata di 50 anni in esercizio continuo a 20°C, si ricava il valore di MRS. Il valore di σ si ottiene invece dalle curve di regressione per estrapolazione dei risultati di prove eseguite a diversi valori di pressione interna e temperatura.

2.4 Valutazione della qualità del tubo

In un precedente lavoro è stato messo a punto un metodo che affianca analisi di tipo molecolare (pirolisi accoppiata alla gas cromatografia/spettrometria di massa, Py-GC/MS) ad analisi di tipo statistico (analisi discriminante e Principal component analysis, PCA) al fine di valutare la qualità di diversi tubi sulla base della struttura polimerica¹⁰. Nel medesimo lavoro è stato mostrato come i dati molecolari fossero supportati da corrispondenti dati derivanti da prove meccaniche di resistenza del tubo alla pressione interna.

Si è voluto quindi estendere tale valutazione ampliando il campo di indagine ad altri parametri. La qualità dei tubi in polietilene, in precedenza associata al fingerprinting molecolare ottenuto per pirolisi analitica e alla resistenza a stress meccanico, è stata valutata anche con l'ausilio di tecniche fisiche di largo impiego. A tale tematica è stato affiancato un nuovo settore d'indagine, e cioè l'interazione del materiale con l'acqua potabile, per chiarire se, e in quale misura, l'impiego dei tubi in polietilene per il trasporto di acqua potabile ne alteri la qualità in seguito ad eventuali rilasci di sostanze chimiche dal tubo all'acqua stessa.

A tal fine è stata fatta una ricerca per individuare nuove grandezze fisiche e chimiche da valutare.

Per quanto riguarda l'analisi strutturale e la previsione di vita, la pirolisi viene usata a temperature superiori a 700°C per l'analisi dei composti semi-volatili¹¹. Altri autori usano uno spettrometro di massa MALDI per l'analisi dei prodotti di pirolisi di polimeri a bassa temperatura^{12,13}. Chen¹⁴ usa uno spettrometro MALDI per l'analisi di polietilene a basso peso molecolare. È possibile fare analisi sulla degradazione causata dall'esposizione del materiale a radiazione UV con tecniche quali FTIR, DSC e SEM¹⁵⁻¹⁸. Infine è

possibile valutare l'effetto degli antiossidanti presenti nel materiale usando due diversi indici il Melt Flow Rate (MFR) e il Oxidation Induction Time (OIT)¹⁹. In particolare questi ultimi parametri consentono di verificare che la qualità del materiale dopo l'estrusione coincida con quella del materiale grezzo, ovvero che non sia stato usato materiale di riciclo per la produzione del tubo.

Per quanto riguarda il comportamento del materiale rispetto all'acqua potabile, è possibile valutare il rilascio di composti semi-volatili usando la headspace SPME accoppiata alla GC/MS²⁰ e la degradazione del materiale a seguito del contatto con acqua clorurata (l'acqua potabile che scorre normalmente nelle condotte)²¹.

In aggiunta a queste analisi, è stato messo a punto un metodo di analisi per verificare la presenza di rilascio di sostanze volatili e semi-volatili da parte del PE nell'acqua.

3. Materiali e metodi

3.1 Campioni analizzati

Con le tecniche di seguito descritte sono stati analizzati i 23 campioni forniti da Hera S.p.A. ed elencati in tabella 3.

Tabella 3: Elenco dei campioni analizzati (PN è la pressione nominale dichiarata dal produttore).

Campione	Diametro esterno (cm)	PN
#1	6,3	16
#2	3,2	16
#3	4,0	16
#4	9,0	16
#5	22,5	16
#6	6,3	16
#7	3,2	16
#8	11,0	16
#9	5,0	16
#10	6,3	16
#11	3,2	16
#12	4,0	16
#13	9,0	16
#14	6,3	12.5
#15	4,0	12.5
#16	5,0	12.5
#17	2,5	12.5
#18	3,2	12.5
#19	6,3	16
#20	9,0	16
#21	3,2	16
#22	6,3	16
#23	5,0	16

3.2 Analisi di tipo molecolare eseguite mediante Pirolisi-Gas Cromatografia/Spettrometria di Massa

La conoscenza delle caratteristiche fisiche e strutturali dei polimeri sintetici è fondamentale per la comprensione delle loro proprietà, del loro comportamento durante i processi di lavorazione cui sono sottoposti e delle loro eventuali differenze. La maggior parte delle tecniche analitiche usate attualmente sui polimeri, quali DSC, SEC, spettroscopia FT-IR, ^1H e ^{13}C NMR, sono ampiamente descritte in letteratura e ormai ben note; tuttavia, è anche ormai assodata la potenzialità della Pirolisi-Gas Cromatografia/Spettrometria di massa (Py-GC/MS) per la caratterizzazione della microstruttura delle poliolefine e in particolare del PE, a tal punto che le informazioni strutturali ottenibili sono spesso uniche e complementari a quelle ricavabili con i convenzionali metodi spettroscopici; anche per questo tipo di analisi i riferimenti bibliografici sono più che consistenti.

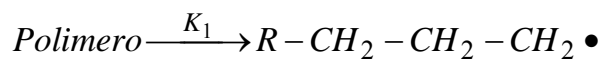
3.2.1 Pirolisi del Polietilene: meccanismo di decomposizione

Gli studi sulla pirolisi dei polimeri sostanzialmente sono finalizzati a tre obiettivi: determinazione delle velocità di volatilizzazione, misura delle variazioni di peso molecolare nei residui e analisi dei prodotti volatili formati. I primi due sono legati naturalmente a studi di cinetica ed esprimono la perdita di peso del campione dopo la pirolisi in funzione del tempo; il terzo, invece, vede frequentemente l'utilizzo della GC/MS per l'identificazione dei prodotti volatili.

Quello che hanno dimostrato i vari studi cinetici sull'argomento è che la completa conversione di alcuni polimeri in prodotti volatili avviene attraverso due processi competitivi tra loro²²:

- a) Depolimerizzazione a monomero;
- b) Scissione random delle catene con conseguente formazione di prodotti che comprendono un largo spettro di pesi molecolari.

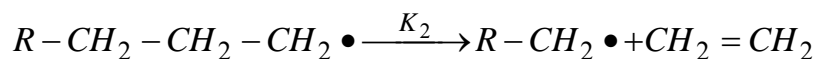
Questi processi sono stati descritti in modo esauriente attraverso un meccanismo proposto da Rice che coinvolge tre step principali²³:

1) Iniziazione

(rottura del legame)

2) Propagazione

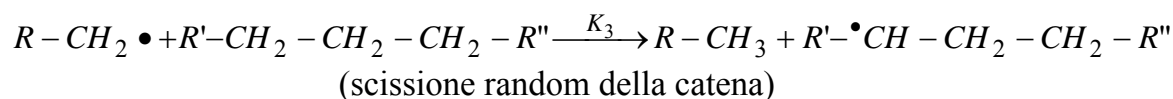
a) Depolimerizzazione



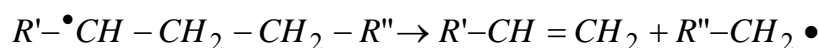
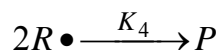
(formazione del monomero)

oppure

b) Trasferimento



(scissione random della catena)

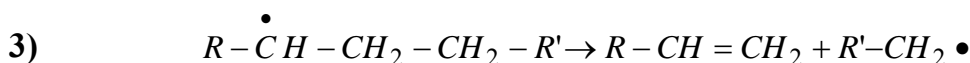
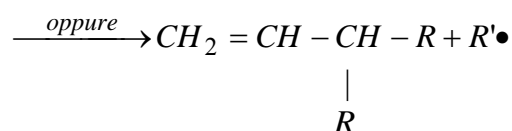
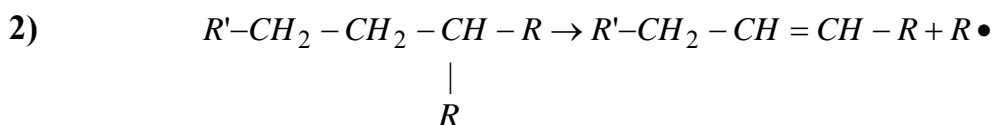
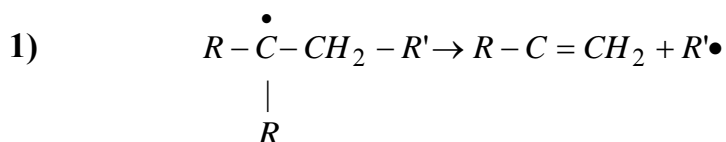
**3) Terminazione**

(disproporzione e altre reazioni)

dove $R \bullet$ è un radicale e P un polimero.

Il passaggio 2b di trasferimento dipende dalla facilità di rimozione di un idrogeno da parte dei radicali. Secondo Rice²³ le percentuali di estrazione di un idrogeno primario, di uno secondario o di un terziario sono espresse rispettivamente dai rapporti 1:3:33; la scissione random dello step del trasferimento, infatti, sembra essere il processo predominante nella decomposizione di polimeri che, come il polietilene, presentano una certa abbondanza di idrogeni secondari o terziari facilmente accessibili. Naturalmente, questo passaggio sarà meno determinante nel caso in cui si formino radicali stabilizzati per risonanza oppure se gli idrogeni sono protetti da gruppi stericamente ingombranti.

Per quanto riguarda, invece, la quantità di monomero prodotto (step 1), nel caso del polietilene pirolizzato è veramente trascurabile; il prodotto principale è una cera con peso molecolare medio di circa 700, ed è stato anche osservato che il peso molecolare decresce bruscamente all'inizio della pirolisi per poi arrivare ad un valore costante. Si pensa, quindi, che il trasferimento di idrogeno durante la pirolisi del polietilene avvenga con tre diversi percorsi producendo tre tipi di insaturazioni che possono essere identificati con un'analisi infrarossa. Questi percorsi possono essere riassunti nei seguenti meccanismi:



È stato anche trovato che la produzione di doppi legami di tipo vinilico è maggiore negli stadi finali della degradazione, e che si ottengono più gruppi vinilici da polimeri aventi poche ramificazioni in accordo col meccanismo sopra descritto.

L'energia di attivazione totale della pirolisi del polietilene, invece, dipende dal peso molecolare e dal grado di conversione: si calcolano energie che variano da 60 a 70 Kcal per perdite di peso ad un alto grado di conversione, e attorno alle 45 Kcal per un grado basso.

I prodotti di pirolisi possono quindi essere usati per l'identificazione dei polimeri; attualmente sono disponibili molte librerie in cui sono elencati i prodotti di pirolisi di svariati materiali di origine naturale e sintetica²⁴⁻²⁶. In alcuni articoli recenti è stato inoltre discusso l'uso della caratterizzazione di polimeri mediante Py-GC/MS per la determinazione di cambiamenti microstrutturali durante l'invecchiamento^{27,28}.

In questo caso, la Py-GC/MS è stata utilizzata per 3 diversi tipi di analisi: a 700°C è stata analizzata la frazione volatile e in seguito i prodotti non volatili, mentre a 900°C sono stati analizzati i composti semi-volatili.

3.2.2 Condizioni di analisi per le Py eseguite a 700°C

Da un'unica Py sono state prelevate, in tempi successivi, 2 diverse frazioni per ciascun campione analizzato. Di seguito viene descritto il metodo utilizzato.

Strumentazione

- a. Pirolizzatore a filamento di Platino, PYROPROBE 190 CDS.
- b. Capillari di quarzo da ¼".
- c. Siringa Hamilton gastight, 100 µL.
- d. Vials da 2 mL con tappo forato e setto in gomma rossa/PTFE, Agilent.
- e. Siringa Hamilton luer-lock, 500 µL.

Solventi

Diclorometano, Sigma-Aldrich.

Procedimento

Ogni campione è stato triturato e, successivamente, una quantità pari a circa 3 mg di ognuno è stata posta in un capillare di quarzo, fermata con lana di vetro e pirolizzata. La triturazione è stata effettuata in punti diversi del provino al fine di ottenere un campionamento rappresentativo dell'eventuale eterogeneità del materiale.

La pirolisi è stata effettuata *off-line* in un'ampolla con atmosfera inertizzata mediante flusso di azoto (3 min), ad una T di 700°C mantenuta per 20 secondi e raggiunta con una velocità di riscaldamento di 20°C/msec. L'ampolla è

immersa in un bagno di azoto liquido durante la Py. In figura 5 è mostrato il sistema utilizzato per l'analisi.

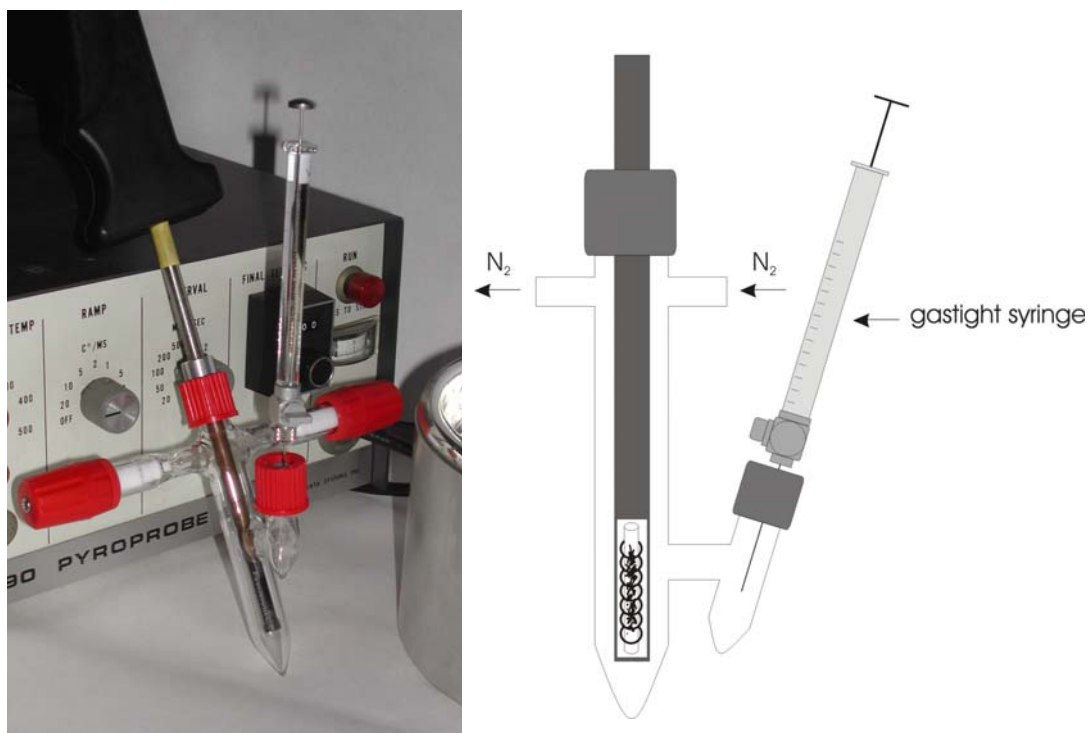


Figura 5: A sinistra un'immagine del sistema utilizzato per la Py a 700°C. A destra uno schema del funzionamento.

Terminata la Py, l'ampolla viene lasciata per circa 2 min a temperatura ambiente prima di prelevare, attraverso il collo laterale (figura 5), 20 μL della frazione volatile mediante siringa gastight.

I frammenti pirolitici non volatili ottenuti sono stati successivamente recuperati inserendo, con una siringa luer-lock, 200 μL di diclorometano e posti in vials da 2 mL chiusi ermeticamente.

3.2.2.1 Analisi GC/MS della frazione volatile

Usando la siringa gastight sono stati prelevati 20 μL della frazione volatile e sono stati analizzati in GC/MS tramite un gas cromatografo VARIAN Star 3400 CX e uno spettrometro di massa tipo ion trap VARIAN Saturn 2000 con ionizzazione ad impatto elettronico (70 eV). Il range di acquisizione di massa è compreso tra 25 e 300 m/z con una velocità di scansione pari ad 1 scan/sec.

Per la separazione cromatografica è stata utilizzata una colonna capillare Supelco, SPB™-624 (60 m x 0,32 mm i.d.) con spessore della fase stazionaria di 0,18 µm (fase stazionaria proprietaria, bonded).

La temperatura dell'iniettore del GC è stata mantenuta costante a 125°C per tutta la durata dell'analisi. Le analisi sono state eseguite con un programma termico formato da due step consecutivi: il primo da 35 a 50°C con un gradiente di 4°C/min, e un'isoterma iniziale e finale rispettivamente di 3 e 10 min, il secondo da 50 a 220°C con un gradiente di 10°C/min e un'isoterma finale di 10 min. La durata complessiva di ogni analisi GC/MS è stata, quindi, di 32,75 minuti.

3.2.2.2 Analisi GC/MS della frazione non-volatile

Dalle soluzioni contenute nei vials è stato prelevato 1 µL mediante siringa Hamilton da 10 µL ed è stato sottoposto ad analisi GC/MS tramite un gas cromatografo VARIAN 3800 e uno spettrometro di massa tipo ion trap VARIAN Saturn 2000 con ionizzazione ad impatto elettronico (70 eV). Il range di acquisizione di massa è compreso tra 40 e 450 m/z con una velocità di scansione pari ad 1 scan/sec. Per la separazione cromatografica è stata utilizzata una colonna capillare Supelco, Equity™-5 (30 m x 0,25 mm i.d.) con fase stazionaria (5%-phenyl)-methylpolysiloxane (0,25 µm di spessore).

La temperatura dell'iniettore del GC è stata mantenuta costante a 280°C per tutta la durata dell'analisi. Le analisi sono state eseguite con un programma termico impostato da 30 a 300°C con un gradiente di 10°C/min, e un'isoterma iniziale e finale rispettivamente di 3 e 5 min. La durata complessiva di ogni analisi GC/MS è stata, quindi, di 35 minuti.

3.2.3 Condizioni di analisi per le Py eseguite a 900°C

Strumentazione

- Pirolizzatore a filamento di Platino, PYROPROBE 190 CDS.
- Capillari di quarzo da ¼”.
- Fibra SPME bianca (polyacrylate, 85 µm), Supelco.

Procedimento

Ogni campione è stato triturato e, successivamente, una quantità pari a circa 3 mg di ognuno è stata pirolizzata in un capillare di quarzo. Anche in questo caso la triturazione è stata effettuata in punti diversi del provino al fine di ottenere un campionamento rappresentativo dell'eventuale eterogeneità del materiale.

La pirolisi è stata effettuata *off-line* in un'ampolla con atmosfera inertizzata mediante flusso di azoto (3 min), ad una T di 900°C, mantenuta per 20 secondi e raggiunta con una velocità di riscaldamento di 20°C/msec. In figura 6 è mostrato il sistema utilizzato per l'analisi.

Come si vede dalla figura 6, la fibra viene inserita nel collo laterale dell'ampolla ed esposta, quindi si inizia la Py. La fibra è stata lasciata ad adsorbire per 30 sec.

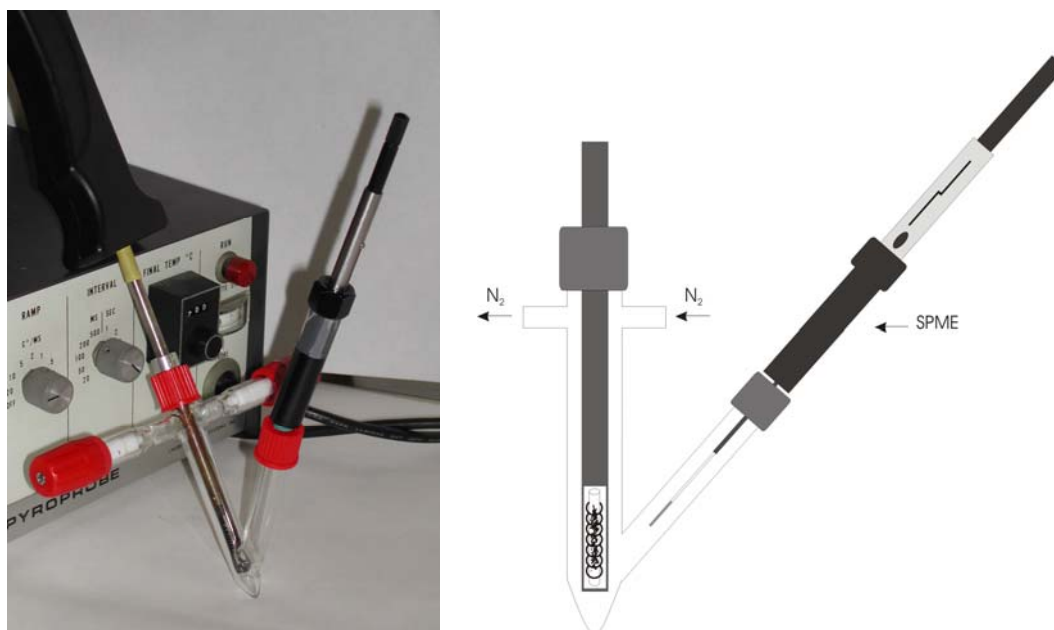


Figura 6: A sinistra un'immagine dell'apparato usato per l'analisi. A destra uno schema del sistema.

3.2.3.1 Analisi GC/MS dei composti semi-volatili

Dopo l'adsorbimento, la fibra è stata posta a desorbire per 10 min nell'iniettore di uno strumento GC/MS (gas cromatografo VARIAN 3800 e spettrometro di massa tipo ion trap VARIAN Saturn 2000 con ionizzazione ad impatto elettronico a 70 eV). Il range di acquisizione di massa è compreso tra 45 e 465 m/z con una velocità di scansione pari ad 1 scan/sec. Per la separazione cromatografica è stata utilizzata una colonna capillare Supelco, Equity™-5 (30 m x 0,25 mm i.d.) con fase stazionaria (5%-phenyl)-methylpolysiloxane (0,25 µm di spessore).

La temperatura dell'iniettore del GC è stata mantenuta costante a 280°C per tutta la durata dell'analisi. Le analisi sono state eseguite con un programma termico impostato da 60 a 320°C con un gradiente di 10°C/min, e un'isoterma iniziale e finale entrambe di 3 min. La durata complessiva di ogni analisi GC/MS è stata, quindi, di 32 minuti.

3.2.4 Analisi dei pirogrammi

In tutte e tre le tipologie di analisi, i pirogrammi ottenuti dai vari campioni sono stati analizzati qualitativamente e quantitativamente e i dati ottenuti sono stati successivamente sottoposti a trattamento statistico.

Analisi qualitativa: l'identificazione qualitativa dei prodotti di pirolisi è stata effettuata confrontando i tempi di ritenzione con quelli di sostanze standard.

Per la frazione non volatile, ad esempio, è stata usata una miscela di paraffine lineari. Sono stati identificati i composti con catena da 9 a 33 atomi di carbonio. In figura 7 è riportato un pirogramma rappresentativo della frazione non volatile.

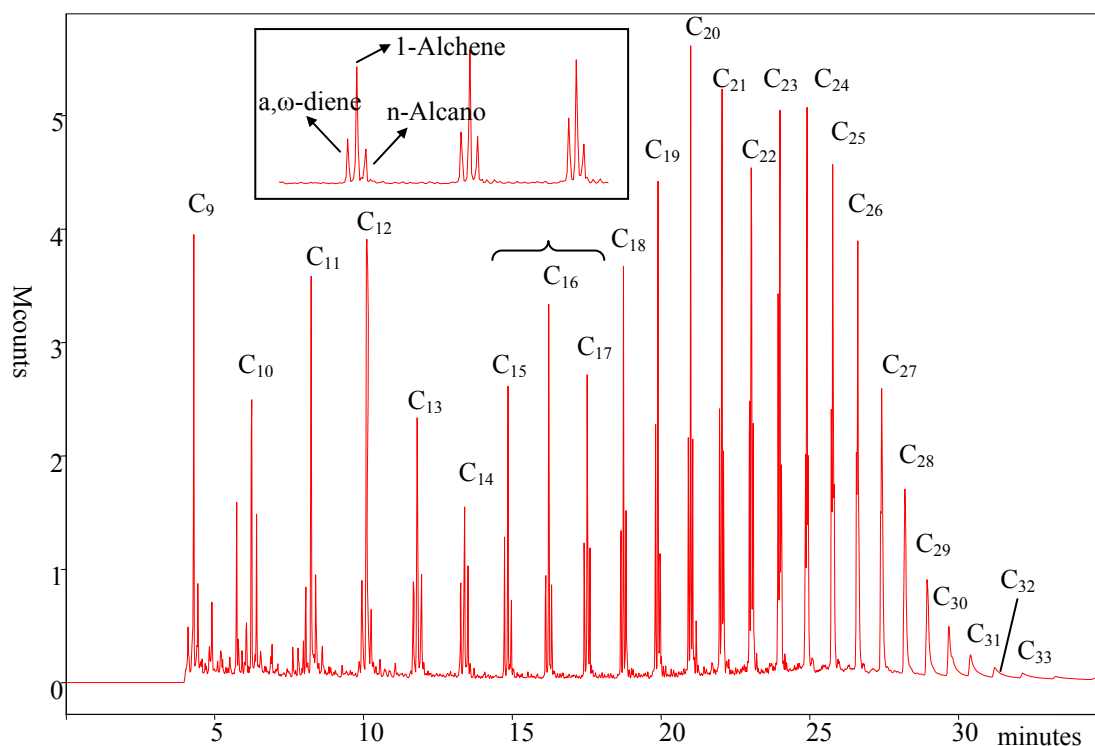


Figura 7: Pirogramma rappresentativo dei composti individuati nella frazione non-volatile ottenuta a 700°C

Analisi quantitativa: sono state misurate le aree di ciascun picco e sono state espresse come area % rispetto alla somma delle aree di tutti i picchi identificati in ognuno dei pirogrammi. La differenziazione tra vari campioni è stato fatta in base al confronto dei valori percentuali.

Analisi statistica: le aree %, ottenute dall'analisi quantitativa relativa, sono state sottoposte a trattamento statistico, avvalendosi del software STATISTICA[®] (Release 5.0) della StatSoft.

L'Analisi Discriminante effettuata ha calcolato le variabili (aree %) che maggiormente discriminano i vari campioni e, quindi, ha elaborato delle funzioni, combinazioni lineari dei dati originali, in grado di massimizzare la distanza tra i campioni, ciascuna secondo una diversa direzione spaziale.

3.2.4.1 Analisi Statistica Discriminante

L'approccio statistico al trattamento e all'interpretazione di variabili e dati chimici non è inconsueto; esiste a riguardo una scienza, la chemiometria, che, sorta come branca della chimica analitica, da più di dieci anni affronta efficacemente questo argomento. Tale scienza si basa sull'uso di metodi matematici e statistici per la soluzione di problemi multivariati. Queste metodologie, pur essendo state inizialmente messe a punto per l'analisi di dati in campo chimico, trovano numerose possibilità di impiego anche in altri settori. In tutti i casi in cui le variabili sono numerose e talvolta anche correlate tra loro, l'utilizzo dei metodi chemiometrici può aiutare a fornire una visione globale del problema, evidenziando le relazioni tra le variabili considerate e l'importanza relativa di ciascuna di esse. Si possono, inoltre, mettere in evidenza le relazioni tra i campioni (nel nostro caso tra i campioni di PE) in base alla loro distribuzione nello spazio multi-dimensionale descritto dall'insieme delle variabili.

I metodi statistici, pur essendo conosciuti da molti anni, non hanno potuto essere impiegati subito su larga scala a causa della complessità dei calcoli che richiedono. Oggi questo problema è stato risolto dal progresso tecnologico, che permette l'utilizzo di numerosi software per analisi chemiometriche che di norma funzionano su comuni personal computer. Per questo lavoro di ricerca ci si è avvalsi del software STATISTICA[®] (Release 5.0) fornito dalla StatSoft Inc. Questo programma computazionale ci ha permesso di elaborare statisticamente i dati ottenuti con la Py-GC/MS dei tubi di PE tramite l'Analisi Discriminante.

3.3 Analisi di tipo fisico

Tra le tecniche individuate dalla ricerca bibliografica, ne sono state scelte alcune da eseguire sui campioni per confrontare i risultati ottenuti con quelli derivanti dalle analisi di tipo molecolare.

In particolare, in tabella 4 sono riassunte tali grandezze, che verranno descritte più in dettaglio nei paragrafi successivi.

Tabella 4: Grandezze fisiche scelte per l'applicazione ai tubi in esame.

Parametro	Unità di misura	Significato	Commenti
Massa volumica (densità)	Kg/mc	PE 80 \leq 957 PE 100 \geq 960	Facile da determinare (ISO 1183 metodo D)
Indice di fluidità (Melt Flow Index, MFI)	g/10 min	Differenze tra tubo e materia prima indicano presenza di materiale <u>non PE</u>	ISO 1133 condizione T
Tempo di resistenza all'ossidazione (Oxidative Induction Time, OIT)	min	Misura il tempo di consumo degli antiossidanti. Un valore basso significa processo non corretto o uso di materiale già lavorato in precedenza.	EN 728. Interessa il confronto tra granulo e tubo.
Grado di dispersione del nerofumo	Confronti tra materie prime.	Deve essere ben disperso nella materia prima e nel tubo.	

3.3.1 Massa volumica (densità)

La massa volumica indica la densità del campione, espressa in g/cm³. La prova viene effettuata seguendo la norma ISO 1183-1: 2004 Metodo A (per immersione). Il provino di PE viene pesato prima liberamente in aria poi in un opportuno liquido di immersione a densità nota e, sfruttando il principio di Archimede, è possibile determinare la densità misurando la spinta verticale che subisce da parte del liquido. La densità viene calcolata utilizzando la seguente formula:

$$X_c = \frac{A}{(A - B)} X_0$$

dove X_c è la densità del campione, X_0 è la densità del liquido di immersione alla temperatura di prova, A è il peso del campione in aria e B è il peso del campione immerso nel liquido ausiliario.

Per ogni campione sono state eseguite 5 ripetizioni, usando come liquido di prova l'undecano.

Ai valori medi ottenuti per ciascun campione è stato applicato il metodo statistico della Differenza Minima Significativa (Least Significant Difference, LSD) per capire se il metodo è in grado di discriminare tra i vari campioni, ed eventualmente a dividerli in gruppi in base alla qualità. Tale metodo statistico verrà descritto in seguito.

3.3.2 Indice di Fluidità (Melt Flow Index)

L'indice di fluidità MFI (Melt Flow Index) è una misura reologica, molto diffusa grazie alla facilità di esecuzione e alla semplicità dell'apparecchiatura necessaria. La misura di MFI è eseguita seguendo le direttive della norma UNI EN ISO 1133: 2001, Procedimento A. La prova è effettuata tramite un plastometro ad estrusione, costituito da una camera di forma cilindrica dove il materiale è scaldato fino a fusione (vedi figura 8). Il fuso, compresso da un pistone che può essere caricato con gravi, viene estruso attraverso un capillare, avente rapporto Lunghezza/Diametro piccolo ($L/D=10/1$ o meno).

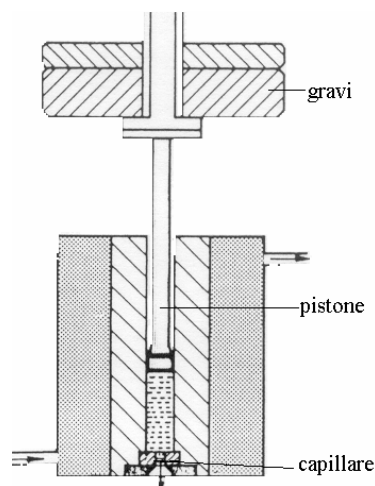


Figura 8: Schema di un plastometro ad estrusione per misure di "Melt Flow Index".

La quantità in grammi di materiale estruso in 10 minuti è l'indice di fluidità "M.F.I."

Il MFI dà un'indicazione della viscosità del fuso, cioè del suo comportamento reologico, e può essere utile nella scelta iniziale di un materiale per un determinato tipo di lavorazione o di applicazione.

Inoltre, poiché l'indice di fluidità è correlato alla viscosità, esso è sensibile ad eventuali variazioni della lunghezza delle catene molecolari del polimero. È noto, infatti, che il peso molecolare è uno dei parametri da cui la viscosità dipende.

In virtù della sua dipendenza dalla viscosità (e dunque dal peso molecolare), il Melt Flow Index viene utilizzato per valutare le eventuali modifiche strutturali subite da un materiale, a causa di un qualsiasi processo termico o di un invecchiamento. I fenomeni degradativi, infatti, possono portare ad un cambiamento dei pesi molecolari: ad una diminuzione se avviene la rottura delle catene e ad un aumento se si ha reticolazione. Le conseguenti variazioni del MFI sono schematizzate di seguito (figura 9).

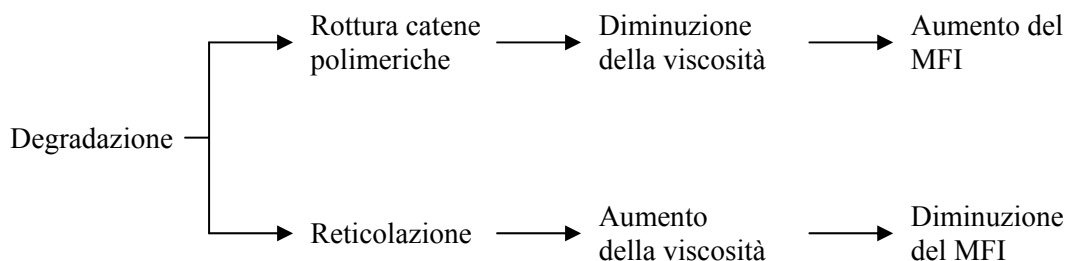


Figura 9: Schema delle variazioni del MFI dovute a fenomeni di degradazione.

Tipicamente il MFI viene utilizzato per controllare se un materiale, a seguito di un processo (estrusione, stampaggio, ecc.), abbia subito una degradazione. La variazione massima consentita del MFI di un materiale, dopo la sua trasformazione, è stabilita dalle norme che definiscono i requisiti dei manufatti. Ad esempio la norma UNI 10190-2, relativa a tubi in PE per la distribuzione dell'acqua, ammette una differenza massima del 20% fra l'indice di fluidità del granulo e quello del tubo.

I campioni sono stati scaldati a $190 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e sottoposti ad un carico di 49,05 N. L'intervallo di taglio è di 120 sec. Per ogni campione sono state eseguite 6 ripetizioni di misura.

Anche in questo caso, ai valori medi ottenuti per ciascun campione è stato applicato il metodo statistico della Differenza Minima Significativa (Least Significant Difference, LSD) per capire se il metodo è in grado di discriminare tra i vari campioni, ed eventualmente dividerli in gruppi in base alla qualità.

3.3.3 Tempo di resistenza all'ossidazione (Oxidative Induction Time)

L' OIT (Oxidative Induction Time) è un test di invecchiamento accelerato, che fornisce un indice utile per confrontare la resistenza all'ossidazione di vari materiali polimerici. La prova consiste nello scaldare un campione ad elevata temperatura (generalmente 200°C) in un calorimetro a scansione differenziale (DSC). Al raggiungimento della temperatura di prova l'atmosfera viene convertita da un gas inerte (N_2) ad ossigeno. Il tempo che intercorre fra il momento in cui si espone il provino al flusso di ossigeno e l'inizio della sua ossidazione è il valore di OIT.

Questo metodo si applica ad una grande varietà di materiali, dalle poliolefine agli olii commestibili.

Per l'esecuzione di questa prova si segue la norma UNI EN 728: 1998. Il campione viene alloggiato nella cella all'interno del DSC (Mettler DSC) e viene riscaldato in modo controllato. Il campione, al variare della temperatura, può manifestare transizioni che comportano assorbimento o cessione di calore, ad esempio può fondere assorbendo calore oppure può cristallizzare, cedendo calore. Lo strumento è in grado di misurare il calore che il campione assorbe (fenomeno endotermico) o cede (fenomeno esotermico) durante una transizione. Al termine di una prova lo strumento elabora i dati e li visualizza sotto forma di termogramma, un grafico che mostra il flusso di calore in funzione della temperatura o del tempo.

Il tempo 0 è il momento in cui il campione viene esposto al flusso di ossigeno. L'OIT è quindi il tempo (espresso in minuti) necessario perché un materiale subisca una decomposizione esotermica, quando esso viene posto in ambiente ossidante a temperatura elevata. Questa prova rivela se un materiale è stabilizzato in modo appropriato. L'adeguatezza della stabilizzazione è valutata per confronto con i requisiti stabiliti dalle norme, le quali indicano il valore minimo di OIT accettabile per le diverse categorie di manufatti, ad esempio per i tubi in polietilene utilizzabili per il trasporto di fluidi la norma in genere stabilisce che il valore minimo di OIT sia 20 minuti.

L'OIT consente inoltre di stimare la quantità degli stabilizzanti attivi in un materiale, in quanto il materiale resisterà in modo proporzionale a quanto è stabilizzato.

Per ogni campione sono state eseguite 2 ripetizioni di misura.

3.3.4 Grado di dispersione del nerofumo

Le analisi sono state eseguite seguendo la norma UNI 9555: 1990. Nella norma indicata sono descritte le modalità per la valutazione della dispersione e ripartizione del nero di carbonio nei materiali a base di resine poliolefiniche. Una ripartizione disomogenea e un'insufficiente dispersione possono essere la causa di minor durata dei manufatti per insufficiente stabilizzazione alle radiazioni luminose (in particolare UV) ed anche di fratture degli stessi a causa della presenza di agglomerati mal dispersi. Dato l'impiego su vasta scala di prodotti a base di resine poliolefiniche additivate con nero di carbonio, è necessario stabilire la percentuale minima di additivazione e un indice di dispersione e ripartizione del nero di carbonio. La norma prevede la misura di due parametri a tal fine: la dispersione prende in considerazione le dimensioni delle particelle, mentre la ripartizione considera l'omogeneità della copertura.

Per effettuare la misura si prepara una pellicola sottile (circa 15-25 μm di spessore) a partire da piccoli pezzetti ricavati dai provini mediante taglio con microtomo. I campioni vengono quindi esaminati al microscopio attrezzato con micrometro e si osservano il numero e la grandezza delle particelle di nero

di carbonio presenti nel campione esaminato e la loro distribuzione. Si vanno quindi ad attribuire i due indici che esprimono rispettivamente il grado di dispersione e di ripartizione. Per ogni campione sono state eseguite 6 ripetizioni di misura.

3.3.5 Metodo statistico: Differenza Minima Significativa (Least Significant Difference)

Questo metodo statistico consiste nel confronto tra i valori medi ottenuti per diversi campioni al fine di decidere se ci sono differenze significative tra essi.

I campioni vengono posti in ordine crescente in base al valore medio della misura ottenuto per ciascuno di essi e vengono poi confrontati a coppie a partire dal primo confrontando la differenza tra le due medie con il valore di LSD.

Tale grandezza viene calcolata partendo dalla varianza di ciascun campione secondo la seguente formula:

$$LSD = t_{h(n-1)} s \sqrt{\frac{2}{n}}$$

dove $s = \sigma_0$, che è la radice quadrata della media delle varianze dei singoli campioni (σ_0 *within-sample*), t è il valore della *t di student* corrispondente a $h(n-1)$ gradi di libertà (h è il numero di campioni analizzati, ed n il numero di ripetizioni di misura eseguite per ciascun campione).

Il valore della *t di student* viene scelto da apposite tabelle in funzione del valore di probabilità che si sceglie di utilizzare. Tale valore, indicato nei risultati con p , indica il grado di incertezza del risultato: ad esempio, per $p=0,01$ si avrà l'1% di probabilità che il risultato ottenuto sia casuale e non dovuto ad effettive differenze presenti tra i diversi campioni analizzati.

Nei risultati verrà riportato sia il raggruppamento ottenuto con $p=0,01$ che con $p=0,05$. Ovviamente il primo caso è molto più restrittivo del secondo e fornisce un risultato più sicuro (si ha una probabilità minore che le differenze tra i risultati siano casuali).

Per visualizzare meglio i raggruppamenti si assegnano ai risultati lettere uguali se i valori non differiscono significativamente (differenza < LSD), diverse invece per differenze maggiori di LSD. Pertanto, campioni che hanno almeno una lettera comune non differiscono tra loro.

3.4 Analisi delle sostanze rilasciate a contatto con l'acqua

Per avere una valutazione più completa della qualità del tubo, intesa anche come qualità dell'acqua trasportata, sono state introdotte analisi che studiano la presenza di sostanze organiche rilasciate dal materiale a contatto con l'acqua.

Secondo la normativa vigente, i tubi utilizzati per il trasporto di acqua potabile devono soddisfare i requisiti indicati dal DM 174 (6 aprile 2004), che regola le sostanze che possono venire rilasciate dal materiale plastico costituente la condotta e che devono rientrare nei limiti posti dal Dlgs 31 (2 febbraio 2001), che stabilisce i valori massimi per le sostanze disciolte in acqua al fine di definirla potabile.

Sono stati individuati due diversi filoni: l'analisi mediante Purge&Trap (P&T) delle sostanze volatili, e l'analisi mediante SPME delle sostanze semi-volatili.

Strumentazione

- a. Bagno termostatico.
- b. Bottiglie da 100 mL con tappo chiuso e setto in teflon, Pyrex®.
- c. Vials da 40 mL chiari con tappo chiuso e setto in teflon, Supelco.
- d. Vials da 40 mL ambrati con tappo forato e setto in PTFE/silicone, Supelco.
- e. Fibra SPME bianca (polyacrylate, 85 µm), Supelco.
- f. Siringa da 5 mL con attacco luer, Hamilton.

Reagenti

- a. Acido solforico, Sigma-Aldrich.
- b. Miscela standard di VOC: 8260 volatiles calibration mix (2000 µg/mL each component in methanol), Supelco.

- c. Miscela standard interni per l'analisi di VOC: 8260 internal standard mix 1 (2500 µg/mL each component in methanol), Supelco.
- d. Miscela standard di IPA: TLC polynuclear aromatic hydrocarbons mix, Supelco.

3.4.1. Estrazione

I campioni (pezzi di tubo) sono stati lavati per 30 min sotto acqua corrente e posti poi in una bottiglia in vetro pirex. Il contenitore è stato riempito di acqua senza lasciare spazio di testa, chiuso e coperto con carta stagnola (per evitare la decomposizione di eventuali sostanze fotosensibili). Le bottiglie sono state poi messe in un bagno termostato a 40°C per 24 ore.

Trascorso tale periodo sono state raccolte due aliquote di acqua in vials da 40 mL. L'aliquota per l'analisi delle sostanze volatili (VOC) è stata acidificata con H₂SO₄, per evitare la decomposizione dei composti eventualmente presenti.

3.4.2. Analisi delle sostanze volatili mediante Purge&Trap

Per la determinazione dei composti organici volatili rilasciati dal PE nell'acqua, ci si è basati sul metodo analitico descritto nel documento 8260B, "Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)" redatto dall'Environmental Protection Agency (EPA). Scopo del metodo è la determinazione di composti organici volatili (VOC) in diverse matrici ambientali tra cui l'acqua. I VOC vengono introdotti nel sistema gas cromatografico mediante Purge & Trap collegato, attraverso una transfer-line, alla colonna cromatografica. Gli analiti, separati cromatograficamente sono quindi inviati allo spettrometro di massa. L'identificazione dei composti è stata effettuata confrontando gli spettri di massa e il tempo di ritenzione con quelli dei composti standard. L'analisi quantitativa è stata effettuata confrontando la risposta di uno ione principale dello spettro di massa relativamente ad uno degli standard interni ed utilizzando una curva di calibrazione a cinque punti.

Il metodo con cui i composti organici sono estratti dai campioni acquosi ed introdotti nel sistema GC/MS si basa sul metodo EPA 5030B “Purge and trap for aqueous samples” e la procedura utilizzata include fasi di controllo della qualità dei dati e della calibrazione (metodo EPA 8000).

In tabella 5 sono elencati i VOC determinati mediante questa procedura.

Tabella 5: Composti organici volatili analizzati secondo il metodo EPA 8260B. Gli ultimi 3 analiti elencati sono gli standard interni (I.S.).

Analita	Tempo di ritenzione (min)
1,1-dicloroetilene	9,54
cloruro di metilene	10,56
<i>trans</i> -1,2-dicloroetile	11,29
1,1-dicloroetano	12,16
<i>cis</i> -1,2-dicloroetilene	13,18
2,2-dicloropropano	13,19
bromoclorometano	13,43
cloroformio	13,48
1,1,1-tricloroetano	14,11
1,1-dicloropropene	14,26
tetracloruro di carbonio	14,28
1,2-dicloroetano	14,48
benzene	14,48
tricloroetilene	15,48
1,2-dicloropropano	16,11
dibromometano	16,26
bromodiclorometano	16,36
toluene	17,53
1,1,2-tricloroetano	18,30
1,3-dicloropropano	18,48
tetracloroetilene	18,49
dibromoclorometano	19,14
1,2-dibromoetano	19,29

Analita	Tempo di ritenzione (min)
clorobenzene	20,14
1,1,1,2-tetracloroetano	20,21
etilbenzene	20,20
<i>m</i> -xilene + <i>p</i> -xilene	20,31
<i>o</i> -xilene	21,13
stirene	21,14
bromofornio	21,41
isopropilbenzene (cumene)	21,48
1,1,2,2-tetracloroetano	22,17
1,2,3-tricloropropano	22,26
bromobenzene	22,30
<i>n</i> -propilbenzene	22,30
2-clorotoluene	22,46
1,3,5-trimetilbenzene	22,45
4-clorotoluene	22,56
<i>tert</i> -butilbenzene	23,23
1,2,4-trimetilbenzene	23,27
<i>sec</i> -butilbenzene	23,46
<i>p</i> -isopropiltoluene	23,58
1,3-diclorobenzene	24,08
1,4-diclorobenzene	24,16
<i>n</i> -butilbenzene	24,45
1,2-diclorobenzene	25,02
1,2-dibromo-3-cloropropano	26,35
1,2,4-triclorobenzene	28,27
esaclorobutadiene	28,45
naftalene	29,09
1,2,3-triclorobenzene	29,46
fluorobenzene (I.S.)	15,12
clorobenzene-d ₅ (I.S.)	20,12
1,4-diclorobenzene-d ₄ (I.S.)	24,14

L'aliquota d'acqua è stata posta in un vial da 40 mL e acidificata con H₂SO₄ per evitare la decomposizione dei composti organici. Sono stati quindi posti 10 mL di tale aliquota in un matraccio e sono stati aggiunti 5 µL di una soluzione di standard interni (clorobenzene-d₅, fluorobenzene, 1,4-diclorobenzene-d₄) a concentrazione 25 µg/mL. La soluzione ottenuta è stata analizzata mediante Purge & Trap-GC/MS.

Sono state ottenute per i composti indicati in tabella 5 le rette di calibrazione usando delle soluzioni di standard a concentrazione 1 ppb, 2,5 ppb, 5 ppb, 10 ppb e 20 ppb. I cromatogrammi ottenuti sono stati analizzati qualitativamente e quantitativamente, sulla base dei composti volatili indicati in tabella 5. Sono state quindi calcolate le concentrazioni di analiti rilasciate (mg di analita/Kg di acqua), in base alle rette ottenute.

3.4.2.1. Condizioni Purge & Trap per l'analisi dei VOC in acqua

Il campione acquoso viene caricato mediante siringa con attacco Luer nel portacampioni (volume 5 mL) del sistema Purge and Trap (P&T). Un gas inerte (elio) viene fatto gorgogliare attraverso il campione a temperatura ambiente ed i composti volatili vengono quindi, a seguito di tale processo, trasferiti dalla fase acquosa alla fase vapore. I composti sono inviati ad una colonna adsorbente dove restano adsorbiti. Alla fine della fase di gorgogliamento ed intrappolamento, la colonna è riscaldata e la direzione del flusso di gas carrier all'interno della colonna è invertita. I composti volatili sono rilasciati ed inviati al sistema cromatografico. In questo lavoro è stato utilizzato un sistema Velocity XPT Purge and Trap sample concentrator (Teledyne Tekmar), la trappola usata era una Supelco Trap E, SP-2100 (Tenax/silica gel/characoal, Sigma-Aldrich).

La fase di purge dura 11 min alla temperatura di 30°C, seguita da un desorbimento di 4 min a 180°C. La transfer-line è mantenuta alla temperatura di 100°C. Al termine del desorbimento si ha un fase di bake a 180° della durata di 10 min per eliminare eventuali residui dalla trappola del P&T.

3.4.2.2. Condizioni GC/MS per l'analisi di VOC in acqua

Il gas inerte trascina gli analiti in uno strumento per l'analisi GC/MS che viene effettuata mediante un gas cromatografo VARIAN Star 3400 CX e uno spettrometro di massa tipo ion trap VARIAN Saturn 2000 con ionizzazione ad impatto elettronico (70 eV). Il range di acquisizione di massa è compreso tra 25 e 300 m/z con una velocità di scansione pari ad 1 scan/sec. Per la separazione cromatografica è stata utilizzata una colonna capillare Supelco, SPB™-624 (60 m x 0,32 mm i.d.) con spessore della fase stazionaria di 0,18 µm.

La temperatura dell'iniettore del GC è stata mantenuta costante a 125°C per tutta la durata dell'analisi. Le analisi sono state eseguite con un programma termico formato da due step consecutivi: il primo da 35 a 50°C con un gradiente di 4°C/min, e un'isoterma iniziale e finale rispettivamente di 3 e 10 min, il secondo da 50 a 220°C con un gradiente di 10°C/min e un'isoterma finale di 10 min. La durata complessiva di ogni analisi GC/MS è stata, quindi, di 32,75 minuti.

3.4.3. Analisi delle sostanze semi-volatili mediante SPME

La seconda aliquota viene estratta mediante Solid-Phase Micro-Extraction (SPME) per individuare eventuali rilasci di sostanze semi-volatili. In tabella 6 sono elencate le sostanze analizzate.

Tabella 6: Composti organici semi-volatili analizzati.

Composto	Tempo di ritenzione (min)
naphthalene	10,37
acenaphthylene	14,22
acenaphthene	14,49
fluorene	16,02
phenanthrene	18,18
anthracene	18,25

Composto	Tempo di ritenzione (min)
fluoranthene	21,10
pyrene	21,42
chrysene+ benzo(a)anthracene	24,36
benzo(b)fluoranthene + benzo(k)fluoranthene	26,68
benzo(a)pyrene	27,24
indeno(1,2,3-cd)perylene	29,31
dibenz(a,h)antracene	29,39
benzo(g,h,i)perylene	29,73

Per tutti i composti sono state costruite curve di calibrazione a 6 punti (0,1 ppb, 1 ppb, 2,5 ppb, 5 ppb, 10 ppb, 20 ppb). Per l'adsorbimento è stata usata una fibra bianca (polyacrylate, 85 μm). Il vial ambrato (per evitare la fotodegradazione degli IPA) da 40 mL contenente l'aliquota viene immerso in bagno termostato a 60°C e la fibra viene lasciata in estrazione per 60 min.

Dopo l'adsorbimento, la fibra è stata posta a desorbire per 10 min nell'iniettore di uno strumento GC/MS (gas cromatografo VARIAN 3800 e spettrometro di massa tipo ion trap VARIAN Saturn 2000 con ionizzazione ad impatto elettronico a 70 eV). Il range di acquisizione di massa è compreso tra 45 e 465 m/z con una velocità di scansione pari ad 1 scan/sec. Per la separazione cromatografica è stata utilizzata una colonna capillare Supelco, EquityTM-5 (30 m x 0,25 mm i.d.) con fase stazionaria (5%-phenyl)-methylpolysiloxane (0,25 μm di spessore).

La temperatura dell'iniettore del GC è stata mantenuta costante a 280°C per tutta la durata dell'analisi. Le analisi sono state eseguite con un programma termico impostato da 60 a 320°C con un gradiente di 10°C/min, e un'isoterma iniziale e finale entrambe di 3 min. La durata complessiva di ogni analisi GC/MS è stata, quindi, di 32 minuti.

4. Risultati e discussione

4.1 Analisi di tipo molecolare eseguite mediante Pirolisi-Gas Cromatografia/Spettrometria di Massa

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti mediante le analisi basate sulla pirolisi accoppiata alla GC/MS. È opportuno ricordare che i risultati relativi alle analisi della frazione volatile prodotta a 700°C si basano su un modello messo a punto in precedenza, la cui validità è stata confermata anche dal confronto con prove meccaniche di resistenza dei tubi stessi alla pressione interna.

4.1.1 Analisi mediante Py a 700°C

Come descritto nella sezione relativa alle procedure di analisi, dalla Py a 700°C di ciascun campione sono state ottenute due frazioni: la prima formata da composti volatili (prelievo con siringa da gas) e la seconda da composti non volatili, raccolti con diclorometano.

Per maggior chiarezza saranno esposti prima i risultati relativi alla frazione non volatile.

4.1.1.1 Analisi GC/MS della frazione non-volatile

Il modello precedentemente messo a punto permette di distinguere i campioni sulla base di 3 gruppi con diversa qualità. Per maggior chiarezza, la figura 10 mostra il grafico che rappresenta tale suddivisione, ottenuta applicando l'analisi statistica discriminante alle aree % dei pirogrammi dei campioni analizzati durante la messa a punto.

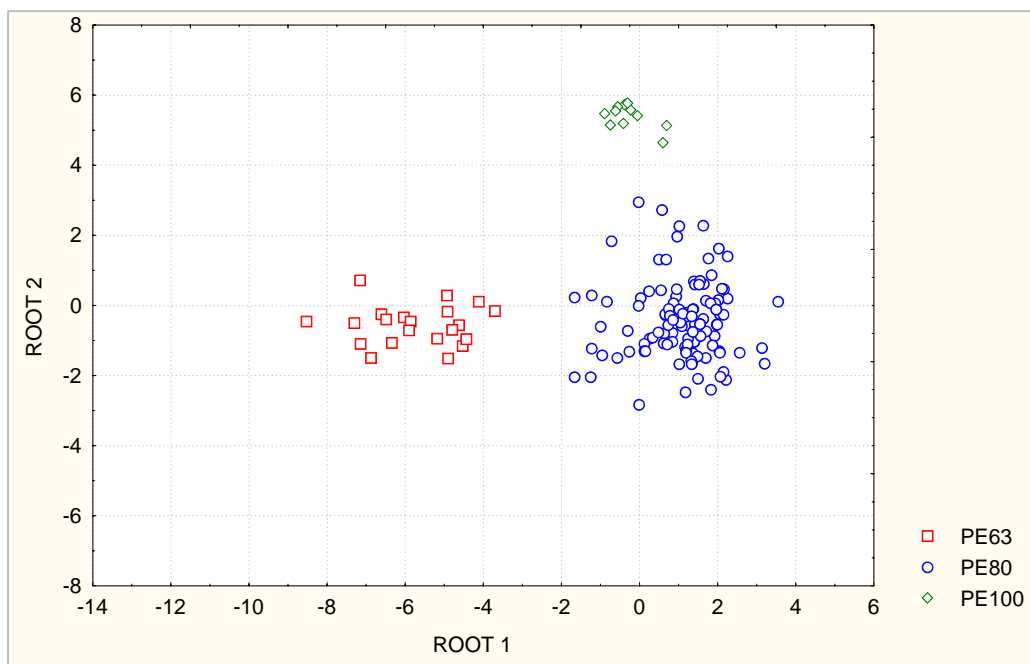


Figura 10: Gruppi ottenuti applicando l’analisi discriminante ai campioni analizzati durante la messa a punto del metodo. I gruppi sono indicati con le sigle commerciali del PE: PE100 è il migliore, PE80 il medio e PE63 il peggiore (cfr. tabella 2).

Usando come base questi tre gruppi, è stata applicata la statistica discriminante alle aree % dei 23 campioni oggetto di questo lavoro.

La figura 11 mostra come essi si dispongano nello spazio definito dai 3 gruppi precedenti.

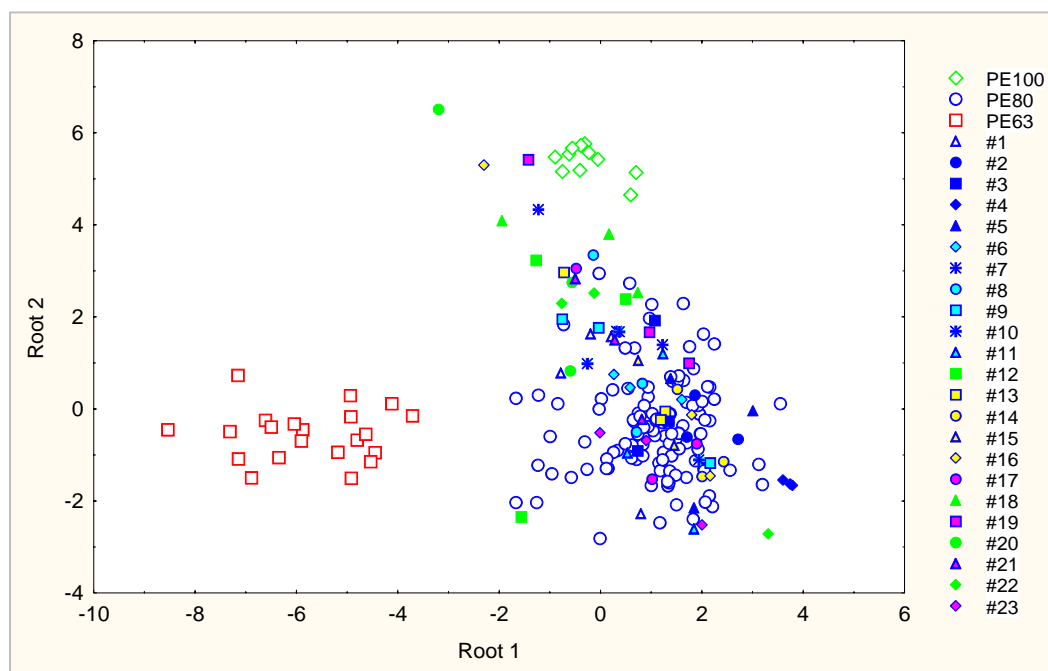


Figura 11: Assegnazione dei 23 campioni ai 3 gruppi statistici.

In figura 11 i colori dei campioni sono stati assegnati per concordanza con quello del gruppo di appartenenza, secondo quanto stabilito dal programma Statistica utilizzato per l'analisi discriminante. Come si nota, non vi sono campioni appartenenti al gruppo PE63, poiché tale tipologia non si trova più in commercio.

È opportuno ricordare che i campioni appartenenti al gruppo verde (PE100) sono di qualità alta, mentre quelli del gruppo blu (PE80) sono di qualità media.

4.1.1.2 Analisi GC/MS della frazione volatile

I pirogrammi ottenuti dall'analisi della frazione volatile derivante dalla Py a 700°C sono stati analizzati qualitativamente per cercare i composti volatili presenti. Sono stati cercati per ciascun campione i composti elencati in tabella 7. Sono state, quindi, ricavate le aree % dei composti individuati. Tali valori sono stati sottoposti ad analisi discriminante per evidenziare eventuali differenze tra i campioni.

Tabella 7: Composti identificati nei pirogrammi della frazione volatile ottenuta dalla Py a 700°C (*n.i.* = non identificato, Cx indica una tripletta, analoga a quelle di figura 7, con catena a x atomi di carbonio).

Composto	Tempo di ritenzione (min)
<i>n.i.</i>	5,00
propene	5,29
2-methyl-1-propene	6,39
C4	6,48
1-butene	7,13
C5	8,44
1,4-pentadiene	9,29
methylene chloride	10,59
C6	11,50
C7	14,57
C8	17,44

La figura 12 mostra il risultato dell'analisi discriminante. Sono stati individuati 2 gruppi: al gruppo A appartengono i campioni #2, #15, #16 e #23, mentre tutti gli altri fanno parte del gruppo B.

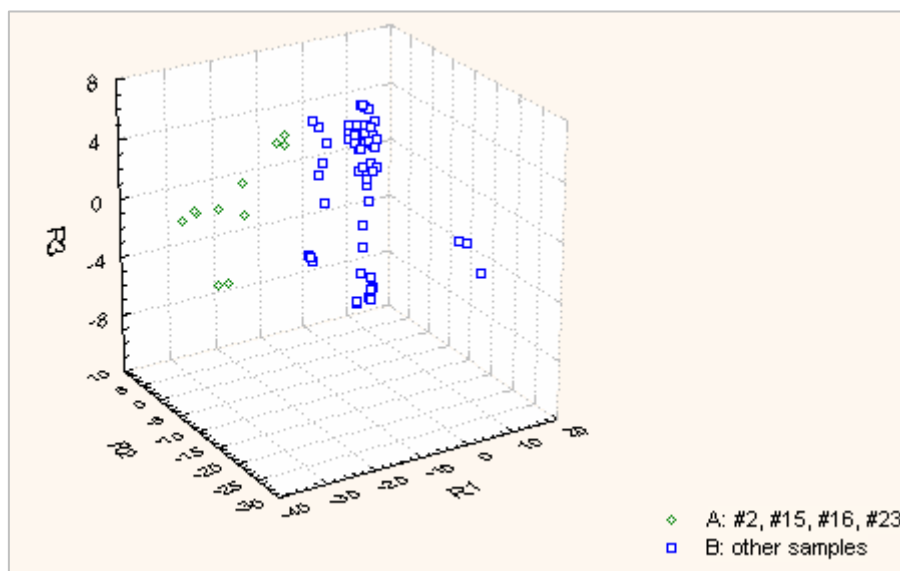


Figura 12: Grafico ottenuto applicando l'analisi discriminante alle aree % della frazione volatile. La legenda mostra quali campioni appartengono ai 2 gruppi individuati.

Confrontando questo grafico (figura12) con quello ottenuto per la frazione non volatile (figura 11), si può osservare che grazie all'analisi della frazione volatile è possibile differenziare ulteriormente i campioni di qualità peggiore dagli altri.

4.1.2 Analisi mediante Py a 900°C

I pirogrammi ottenuti dall'analisi GC/MS dei prodotti di Py ottenuti a 900°C sono stati analizzati qualitativamente e sono stati individuati i composti elencati in tabella 8. Come si nota, si tratta per la maggior parte di composti policiclici aromatici (IPA), dovuti a reazioni di ciclizzazione, che si verificano durante la Py del PE a temperature così elevate.

Tabella 8: Composti identificati nei pirogrammi del PE ottenuti dalla Py a 900°C.

Composto	Ione caratteristico	Tempo di ritenzione (min)
benzene	78	2,19
toluene	91	3,18
styrene	104	5,22
indene	116	8,14
naphthalene	128	10,37
biphenyl	154	13,22
acenaphthylene	152	14,22
acenaphthene	153	14,49
fluorene	165	16,02
phenanthrene	178	18,18
anthracene	178	18,25
fluoranthene	202	21,10
pyrene	202	21,42
2-phenylnaphthalene	204	20,15
Chrysene + benzo(a)anthracene	228	24,36
benzo(b)fluoranthene + benzo(k)fluoranthene	252	26,68
benzo(a)pyrene	252	27,24
indeno(1,2,3-cd)perylene	276	29,31
dibenz(a,h)anthracene	278	29,39
benzo(g,h,i)perylene	276	29,73

Anche in questo caso i pirogrammi sono stati quantificati usando lo ione caratteristico di ciascun composto e sono state ottenute le aree %. La figura 12 mostra il grafico ottenuto applicando l'analisi discriminante ai valori ottenuti. Come già per la frazione volatile, sono stati individuati 2 gruppi: al gruppo A appartengono i campioni #17, #19 e #23, mentre tutti gli altri fanno parte del gruppo B.

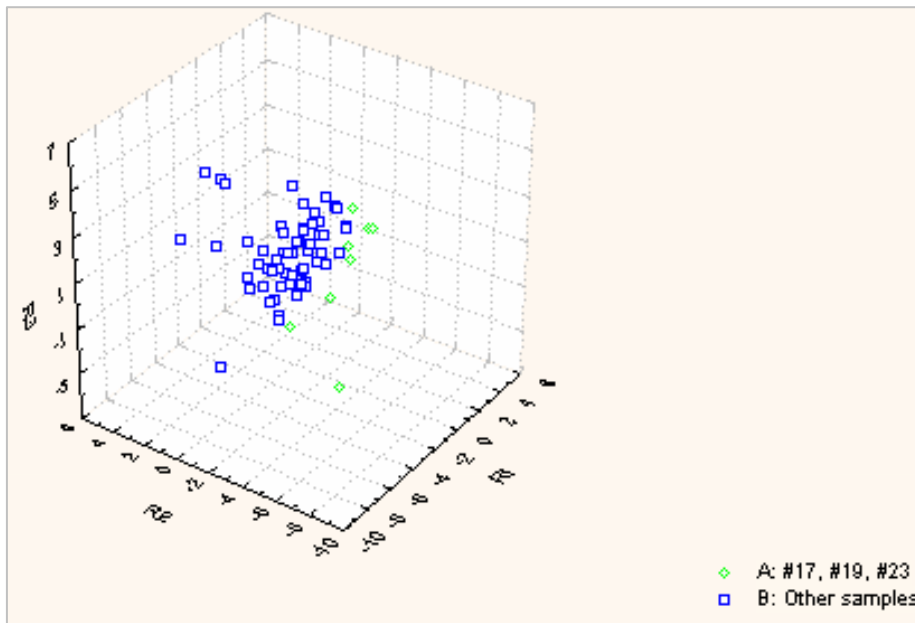


Figura 13: Grafico ottenuto applicando l'analisi discriminante alle aree % della frazione semi-volatile. La legenda mostra quali campioni appartengono ai 2 gruppi individuati.

Confrontando il grafico di figura 13 con quello ottenuto per la frazione non volatile prodotta con Py a 700°C (figura 11), si osserva che in questo caso è possibile separare dagli altri alcuni campioni di qualità media.

4.2 Analisi di tipo fisico

Nei paragrafi seguenti sono riportati i risultati ottenuti mediante le analisi di tipo fisico applicate ai 23 campioni oggetto del presente lavoro.

4.2.1 Massa volumica (densità)

Per ciascun campione sono state fatte 5 ripetizioni della misura e in tabella 9 per ciascun campione analizzato è riportato il *valore medio*, accompagnato dall'*incertezza di prova*, che rappresenta l'errore sul valore inteso come somma degli errori di tutti i passaggi della procedura analitica che influenzano il risultato ottenuto.

Tabella 9: Risultati medi delle misure di massa volumica,

Massa volumica [g/cm³]	Valore medio	Incetezza di prova
Campione #1	0,958	0,002
Campione #2	0,956	0,002
Campione #3	0,956	0,002
Campione #4	0,960	0,003
Campione #5	0,957	0,003
Campione #6	0,957	0,002
Campione #7	0,956	0,003
Campione #8	0,958	0,003
Campione #9	0,960	0,003
Campione #10	0,961	0,002
Campione #11	0,959	0,002
Campione #12	0,959	0,001
Campione #13	0,961	0,004
Campione #14	0,955	0,003
Campione #15	0,952	0,002
Campione #16	0,951	0,007
Campione #17	0,956	0,001
Campione #18	0,960	0,001

Massa volumica [g/cm³]	Valore medio	Incertezza di prova
Campione #19	0,953	0,005
Campione #20	0,960	0,004
Campione #21	0,960	0,004
Campione #22	0,957	0,003
Campione #23	0,958	0,006

Ai dati riportati in tabella 9 è stato poi applicato il metodo statistico basato sulla LSD (cfr. paragrafo 3.3.5), per evidenziare eventuali differenze fra i campioni. La tabella 10 presenta i risultati ottenuti. Le lettere maiuscole indicano i raggruppamenti ottenuti con una probabilità $p=0,01$ (LSD=0,003), quelle minuscole i raggruppamenti per $p=0,05$ (LSD=0,002).

Tabella 10: Risultati dell'applicazione della LSD alle misure di massa volumica: le lettere maiuscole corrispondono a $p=0,01$ (LSD=0,003), mentre le minuscole a $p=0,05$ (LSD=0,002).

Campione	Massa volumica (medie)	
#10	0,961	A a
#13	0,961	A a
#4	0,960	A B a b
#9	0,960	A B a b
#18	0,960	A B a b
#20	0,960	A B a b
#21	0,960	A B a b
#11	0,959	A B C a b c
#12	0,959	A B C a b c
#1	0,958	A B C D b c d
#8	0,958	A B C D b c d
#23	0,958	A B C D b c d
#5	0,957	B C D c d e
#6	0,957	B C D c d e
#22	0,957	B C D c d e
#2	0,956	C D E d e
#3	0,956	C D E d e
#7	0,956	C D E d e
#17	0,956	C D E d e
#14	0,955	D E F e f
#19	0,953	E F G f g
#15	0,952	F G g
#16	0,951	G g

Ricordando che se due campioni hanno almeno una lettera in comune essi risultano statisticamente non differenti, si può affermare che non ci sono differenze significative fra essi con $p=0,01$.

4.2.2 Indice di fluidità

La tabella 11 mostra i risultati medi ottenuti con questa tecnica. Per ciascun campione è riportato il *valore medio*, ottenuto da 6 ripetizioni della misura, accompagnato dallo *scarto tipo*, che rappresenta l'errore sul risultato inteso come deviazione standard sulla media.

Tabella 11: Risultati medi delle misure di M.F.I.

Indice di fluidità [g/10 min]	Valore medio	Scarto tipo
Campione #1	0,46	0,01
Campione #2	0,31	0,00
Campione #3	0,31	0,01
Campione #4	0,24	0,01
Campione #5	0,49	0,01
Campione #6	0,30	0,00
Campione #7	0,32	0,01
Campione #8	0,35	0,01
Campione #9	0,28	0,04
Campione #10	0,32	0,00
Campione #11	0,32	0,00
Campione #12	0,32	0,00
Campione #13	0,34	0,01
Campione #14	0,28	0,01
Campione #15	0,49	0,01
Campione #16	0,45	0,01
Campione #17	0,51	0,01
Campione #18	0,55	0,00
Campione #19	0,31	0,00
Campione #20	0,32	0,00
Campione #21	0,33	0,01
Campione #22	0,22	0,01
Campione #23	0,44	0,00

Come si osserva dalla tabella 11, è difficile dire se i risultati ottenuti permettano di distinguere tra campioni con caratteristiche diverse ai fini della qualità.

Ai dati ottenuti per la massa volumica è stato quindi applicato il metodo statistico basato sulla Differenza Minima Significativa (LSD), precedentemente descritta. In tabella 12 sono riportati i risultati ottenuti.

Tabella 12: Risultati dell'applicazione della LSD alle misure di MFI: le lettere maiuscole corrispondono a $p=0,01$, mentre le minuscole a $p=0,05$.

Campione	MFI medie	
#18	0,55	A a
#17	0,51	B b
#5	0,49	B c
#15	0,49	B c
#1	0,46	C d
#16	0,45	C d e
#23	0,44	C e
#8	0,35	D f
#13	0,34	D E f g
#21	0,33	D E F g h
#11	0,32	E F G h i
#12	0,32	E F G h i
#10	0,32	E F G h i
#20	0,32	E F G h i
#7	0,32	E F G h i
#2	0,31	F G i l
#19	0,31	F G i l
#3	0,31	F G i l
#6	0,30	G H l
#14	0,28	H m
#9	0,28	H m
#4	0,24	I n
#22	0,22	L o

Le lettere maiuscole indicano i raggruppamenti ottenuti con una probabilità $p=0,01$ (LSD=0,02), quelle minuscole i raggruppamenti per $p=0,05$ (LSD=0,01). Ovviamente i raggruppamenti per $p=0,01$ offrono statisticamente maggiore certezza,

Ricordando che se due campioni hanno almeno una lettera in comune essi risultano statisticamente non differenti, si può affermare con $p=0,01$ che alcuni campioni risultano differenti dagli altri. Il campione #18 è isolato, i campioni #5, #15 e #17 formano un gruppo e analogamente #1, #16 e #23 sono raggruppati. Per $p=0,05$ risultano però diversi solo #18 e #17. Questi due campioni risultano di qualità buona secondo il modello statistico approntato per la frazione non volatile. I campioni #4 e #22 sono a loro volta isolati in entrambi i casi e sono di buona qualità.

4.2.3 Tempo di resistenza all'ossidazione (Oxidative Induction Time)

Per ciascun campione sono state eseguite due misure di OIT i cui risultati sono presentati in tabella 13.

Tabella 13: Risultati delle misure di OIT.

Campione	Provino	Massa [mg]	OIT[min]
#1	n.1	15,5	>60
	n.2	13,0	>60
#2	n.1	15,4	>60
	n.2	13,0	58
#3	n.1	14,4	>60
	n.2	20,7	>60
#4	n.1	14,8	>60
	n.2	14,5	>60
#5	n.1	14,3	>60
	n.2	15,4	>60

Campione	Provino	Massa [mg]	OIT[min]
#6	n.1	15,3	>60
	n.2	15,2	>60
#7	n.1	14,8	>60
	n.2	17,8	>60
#8	n.1	19,2	7
	n.2	13,1	26
#9	n.1	11,3	>60
	n.2	15,5	>60
#10	n.1	18,1	>60
	n.2	11,0	>60
#11	n.1	15,1	>60
	n.2	18,2	>60
#12	n.1	17,9	>60
	n.2	14,8	>60
#13	n.1	19,3	>60
	n.2	13,1	>60
#14	n.1	17,3	48
	n.2	11,8	45
#15	n.1	14,7	52
	n.2	16,0	46
#16	n.1	10,0	>60
	n.2	18,0	>60
#17	n.1	20,0	>60
	n.2	13,1	>60
#18	n.1	15,6	>60
	n.2	10,6	>60
#19	n.1	13,7	>60
	n.2	15,5	>60

Campione	Provino	Massa [mg]	OIT [min]
#20	n.1	16,4	>60
	n.2	14,5	>60
#21	n.1	18,1	>60
	n.2	18,3	>60
#22	n.1	12,5	>60
	n.2	9,1	>60
#23	n.1	18,0	>60
	n.2	13,8	>60

Come si nota dalla tabella 13, in base alle misure effettuate il valore di OIT risulta >60 per tutti i campioni eccetto i numeri #8, #14 e #15, per i quali tale valore risulta molto basso, addirittura inferiore a quello indicato nella normativa di riferimento (>20 min). Tali campioni risultano meno stabilizzati degli altri rispetto agli agenti ossidanti e quindi meno resistenti.

4.2.4 Grado di dispersione del nerofumo

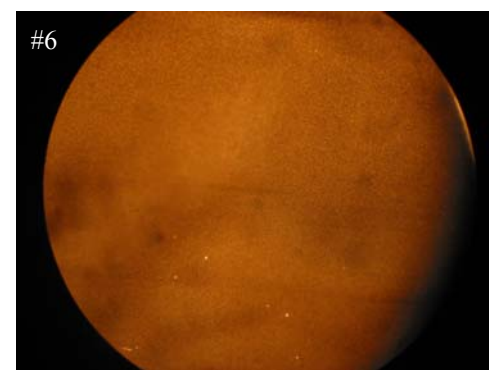
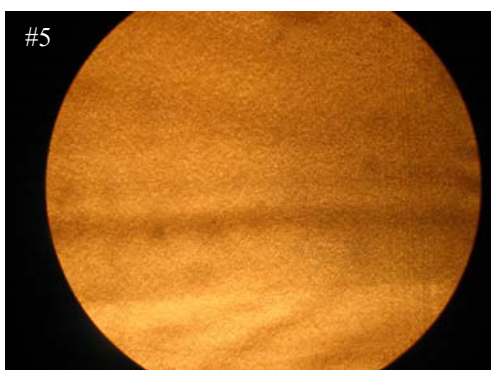
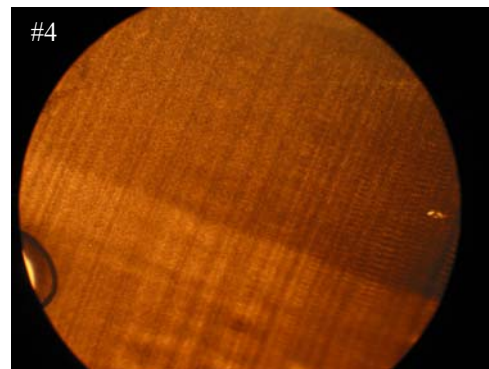
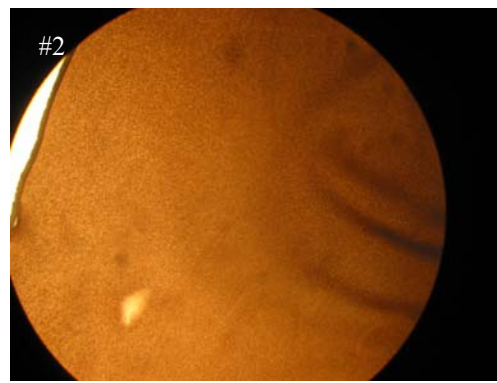
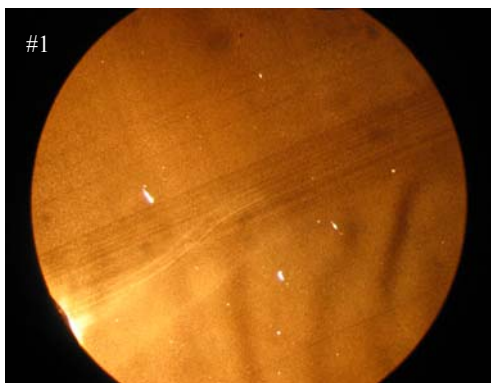
Utilizzando il microscopio ottico sono state eseguite le misure dei due parametri per la valutazione del grado di dispersione del nerofumo.

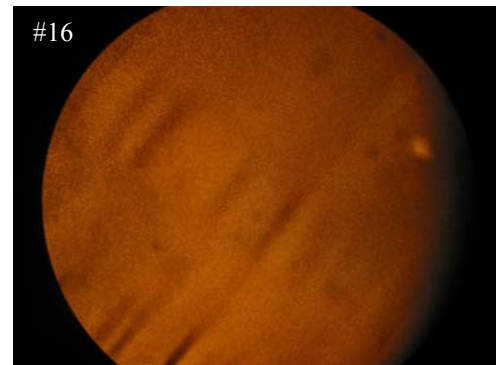
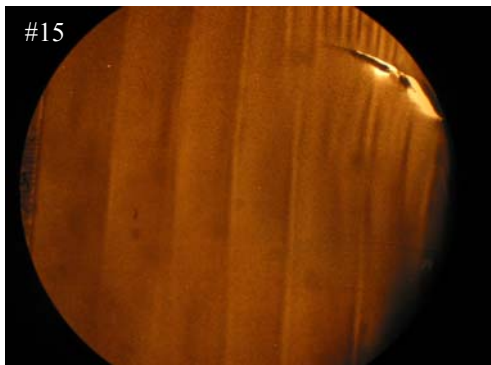
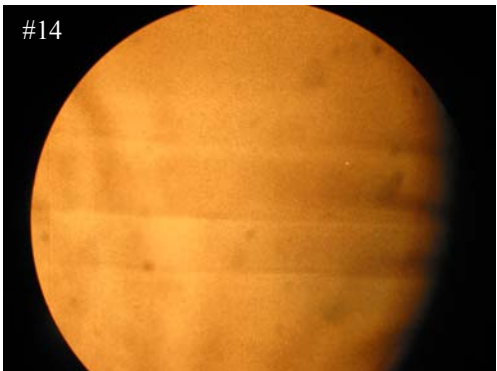
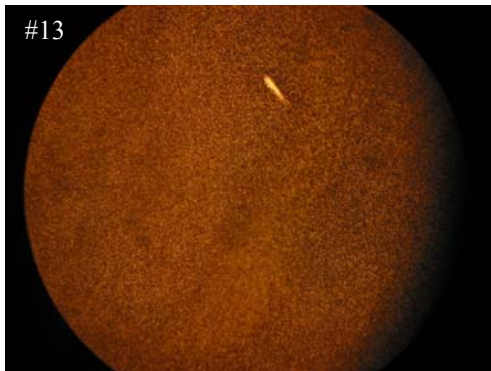
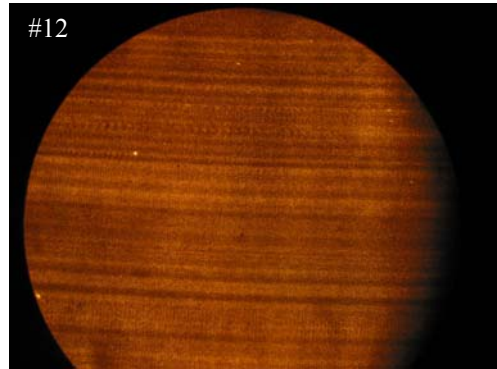
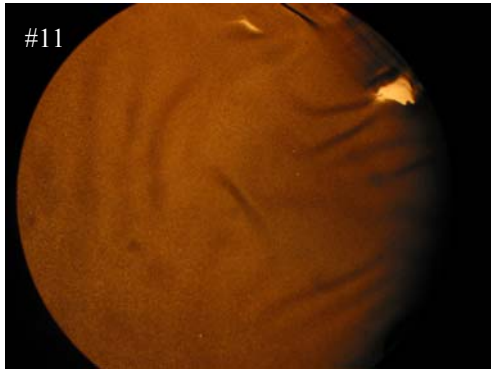
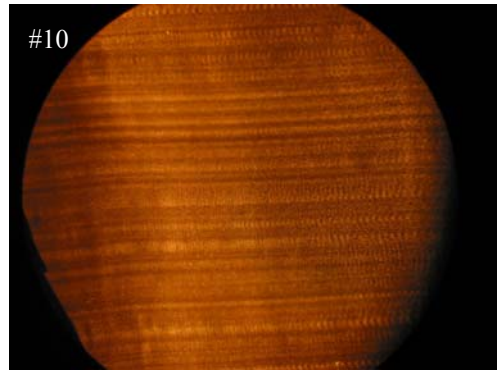
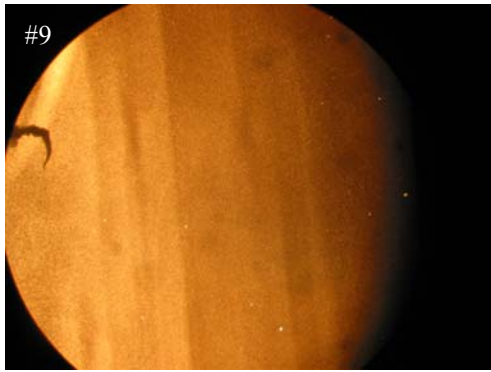
Tabella 14: Risultati delle misure per la valutazione del grado di dispersione del nerofumo.

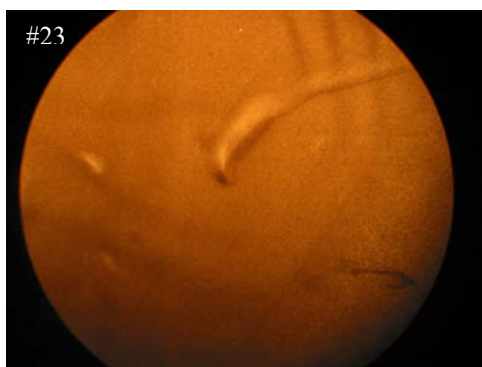
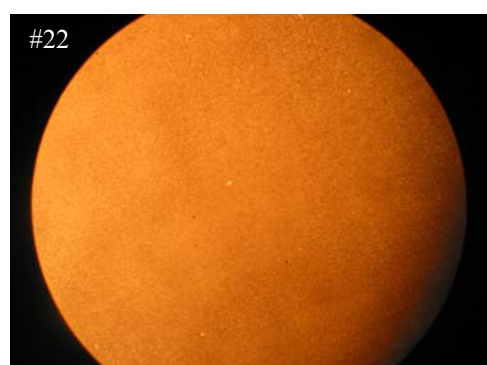
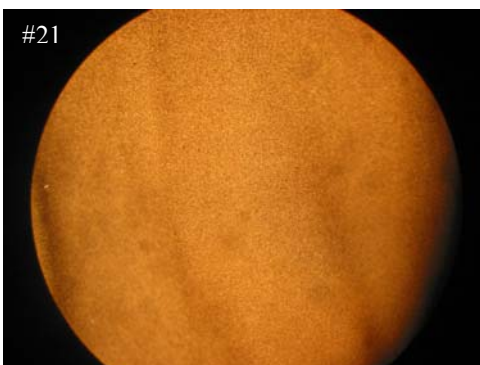
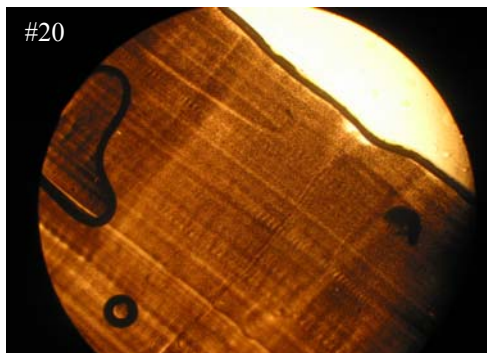
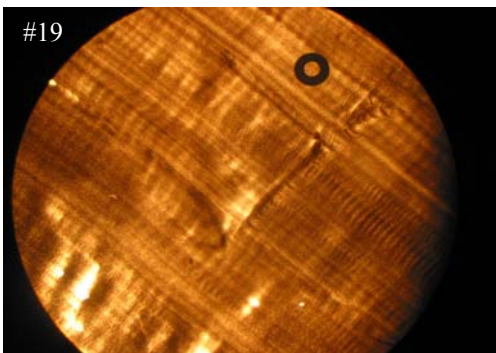
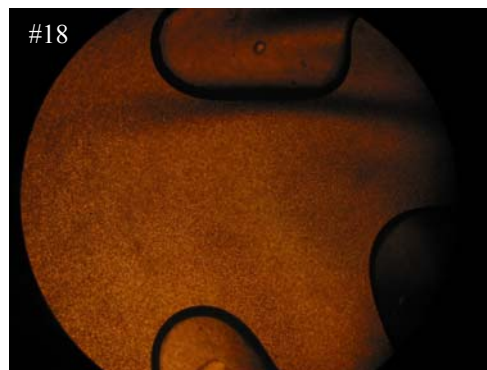
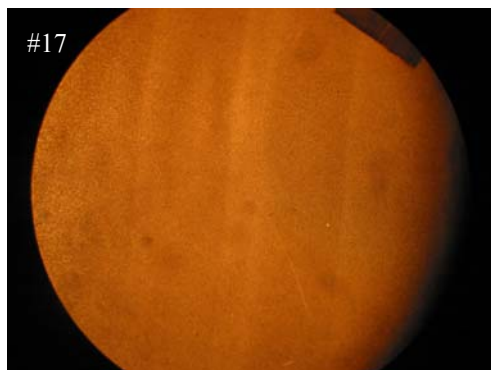
Campione	Dispersione Valore massimo (uni 9555)	Ripartizione Valore massimo (uni 9555)
#1	0,5	A2
#2	0,5	A2
#3	0,5	A2
#4	0,5	A2
#5	0,5	A2

Campione	<i>Dispersione</i> <i>Valore massimo</i> <i>(uni 9555)</i>	<i>Ripartizione</i> <i>Valore massimo</i> <i>(uni 9555)</i>
#6	0,5	A2
#7	0,5	A2
#8	0,5	A2
#9	0,5	A2
#10	0,5	A2
#11	0,5	A2
#12	0,5	A2
#13	0,5	A2
#14	0,5	A2
#15	0,5	A2
#16	0,5	A2
#17	0,5	A2
#18	0,5	A2
#19	0,5	A2
#20	0,5	A2
#21	0,5	A2
#22	0,5	A2
#23	0,5	A2

Nelle figure seguenti sono riportate le immagini ottenute al microscopio elettronico e utilizzate per la valutazione del grado di dispersione del nerofumo. Per ciascuna immagine è indicato il campione cui si riferisce.







Come si osserva dai dati riportati in tabella 14, questa tecnica è in grado solamente di dire se un tubo è buono o meno, ma non riesce a distinguere i vari campioni tra migliori e peggiori. Tutti i campioni analizzati presentano, infatti, buoni valori di dispersione e ripartizione del nerofumo.

4.3 Analisi delle sostanze rilasciate a contatto con l'acqua

Per verificare che i campioni fossero di buona qualità anche dal punto di vista della qualità dell'acqua, sono riportati di seguito i risultati delle analisi relative ai rilasci da parte del materiale posto a contatto con acqua potabile.

4.3.1 Analisi di sostanze volatili mediante P&T

Come già descritto nella sezione sui metodi, sono stati ricercati come inquinanti dell'acqua le sostanze organiche volatili (VOC) elencate nel metodo EPA 8260B. In tabella 15 è riportato un elenco di tali sostanze, indicando per ciascuna lo ione caratteristico suggerito da detto metodo per la quantificazione dei picchi cromatografici. Sono riportate inoltre anche le tre sostanze usate come standard interni (I.S.) nelle analisi.

Tabella 15: Sostanze volatili analizzate nell'acqua, con lo ione caratteristico utilizzato per quantificarle.

Composto	Ione caratteristico	Tempo di ritenzione (min)
1,1-dicloroetilene	96	9,89
cloruro di metilene	84	10,94
<i>trans</i> -1,2-dicloroetilene	96	11,48
1,1-dicloroetano	63	12,28
<i>cis</i> -1,2-dicloroetilene	96	13,31
2,2-dicloropropano	77	13,31
bromoclorometano	128	13,73
cloroformio	83	13,81
1,1,1-tricloroetano	97	14,19
1,1-dicloropropene	75	14,43
tetracloruro di carbonio	117	14,47
1,2-dicloroetano	62	14,81
benzene	78	14,81
fluorobenzene (I.S.)	96	15,20
tricloroetilene	95	15,82

Composto	Ione caratteristico	Tempo di ritenzione (min)
1,2-dicloropropano	63	16,18
dibromometano	93	16,41
bromodiclorometano	83	16,60
toluene	92	17,86
1,1,2-tricloroetano	83	18,50
1,3-dicloropropano	76	18,79
tetracloroetilene	164	18,81
dibromoclorometano	129	19,23
1,2-dibromoetano	107	19,49
clorobenzene-d ₅ (I.S.)	117	20,19
clorobenzene	112	20,24
1,1,1,2-tetracloroetano	131	20,34
etilbenzene	91	20,34
<i>m</i> -xilene + <i>p</i> -xilene	106	20,50
<i>o</i> -xilene	106	21,22
stirene	104	21,22
bromoformio	173	21,68
isopropilbenzene (cumene)	105	21,80
1,1,2,2-tetracloroetano	83	22,29
1,2,3-tricloropropano	75	22,43
bromobenzene	156	22,50
<i>n</i> -propilbenzene	91	22,50
2-clorotoluene	91	22,76
1,3,5-trimetilbenzene	105	22,74
4-clorotoluene	91	22,94
<i>tert</i> -butilbenzene	119	23,36
1,2,4-trimetilbenzene	105	23,44
<i>sec</i> -butilbenzene	105	23,76
<i>p</i> -isopropiltoluene	119	23,97
1,3-diclorobenzene	146	24,13

Composto	Ione caratteristico	Tempo di ritenzione (min)
1,4-diclorobenzene-d ₄ (I.S.)	152	24,23
1,4-diclorobenzene	146	24,28
<i>n</i> -butilbenzene	91	24,75
1,2-diclorobenzene	146	25,02
1,2-dibromo-3-cloropropano	75	26,59
1,2,4-triclorobenzene	180	28,44
esaclorobutadiene	225	28,72
naftalene	128	29,15
1,2,3-triclorobenzene	180	29,77

Dopo aver calcolato l'area di ciascun picco, essa è stata divisa per l'area dello standard interno più vicino, in modo da correggere gli errori dovuti all'iniezione con siringa in P&T.

Usando le curve di calibrazione a 5 punti ottenute, è stato possibile calcolare la quantità di analiti presenti nell'acqua.

Nella tabella 16 sono riportati i risultati quantitativi ottenuti. Sono riportati solo i campioni e gli analiti per i quali è stato osservato un rilascio.

Tabella 16: Risultati quantitativi dell'analisi di sostanze volatili rilasciate dai campioni di PE in acqua.

Campione	benzene (mg/Kg d'acqua)	toluene (mg/Kg d'acqua)
#1	6,13E-04	5,82E-04
#4	6,16E-04	6,52E-04
#8	6,38E-04	0,0
#10	6,05E-04	5,99E-04
#13	6,62E-04	6,77E-04
#14	0,0	5,90E-04
#15	7,06E-04	0,0
#17	6,44E-04	0,0

I campioni non elencati in tabella 16 non presentano rilascio di sostanze volatili.

Il limite per il benzene nel D. lgs. 31/01 è 1,0 µg/L (1,0 ppb). Per quanto riguarda invece il D.M. 174/2004, il limite delle emissioni da parte delle materie plastiche utilizzate per il trasporto di acqua potabile è 60 mg/Kg d'acqua per quanto riguarda gli additivi usati per la produzione del polimero e per i costituenti del polimero stesso.

Tutti i campioni analizzati rientrano, quindi, nei limiti di legge riportati.

Si può inoltre notare che i campioni che presentano rilasci, se pur minimi, di benzene e toluene sono tra quelli di qualità più bassa secondo il modello statistico basato sulla frazione non volatile della Py a 700°C.

4.3.2 Analisi di sostanze semi-volatili mediante SPME

Come descritto nei metodi, è stata eseguita l'analisi degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) nell'acqua posta a contatto con i campioni di PE. In tabella 17 è riportato un elenco delle sostanze analizzate unitamente allo ione caratteristico utilizzato per quantificare i picchi cromatografici.

Tabella 17: IPA analizzati nell'acqua, con lo ione caratteristico utilizzato per quantificarli.

Composto	Ione caratteristico	Tempo di ritenzione (min)
naphthalene	128	10,37
acenaphthylene	152	14,22
acenaphthene	153	14,49
fluorene	165	16,02
phenanthrene	178	18,18
anthracene	178	18,25
fluoranthene	202	21,10
pyrene	202	21,42
chrysene + benzo(a)anthracene	228	24,36

Composto	Ione caratteristico	Tempo di ritenzione (min)
benzo(b)fluoranthene + benzo(k)fluoranthene	252	26,68
benzo(a)pyrene	252	27,24
indeno(1,2,3-cd)perylene	276	29,31
dibenz(a,h)antracene	278	29,39
benzo(g,h,i)perylene	276	29,73

Usando le curve di calibrazione a 5 punti ottenute, è stato possibile calcolare la quantità di analiti presenti nell'acqua.

La tabella 18 mostra i campioni che presentano rilascio: come si può notare, l'unico composto presente è il fluorene, che, come è noto, è uno dei componenti del nerofumo.

Tabella 18: Risultati quantitativi dell'analisi di IPA rilasciati dai campioni di PE in acqua.

Campione	fluorene (mg/Kg d'acqua)
#2	1,63E-04
#3	6,37E-05
#13	6,22E-05
#14	7,49E-05
#15	6,32E-05
#16	6,26E-05
#23	6,25E-05

I campioni non elencati in tabella 18 non presentano rilascio di IPA.

I valori ottenuti sono molto bassi e comunque ben al di sotto dei limiti posti dalla normativa vigente. Il limite per la presenza di idrocarburi policiclici aromatici nel D. lgs. 31/01 è 0,1 µg/L (0,1 ppb). In particolare, i composti la cui somma deve essere inferiore a 0,1 ppb sono: benzo(b)fluorantene, benzo(k)fluorantene, benzo(g,h,i)perilene e indeno(1,2,3-cd)pirene. Per quanto

riguarda invece il D.M. 174/2004, il limite delle emissioni da parte delle materie plastiche utilizzate per il trasporto di acqua potabile è 60 mg/Kg d'acqua per quanto riguarda gli additivi usati per la produzione del polimero e per i costituenti del polimero stesso.

Si può inoltre notare che i campioni che presentano rilasci, se pur minimi, di fluorene sono tra quelli di qualità più bassa secondo il modello statistico basato sulla frazione non volatile della Py a 700°C.

5. Conclusioni

Avendo a disposizione i risultati delle diverse analisi è possibile fare un confronto tra essi e in particolare con i risultati del metodo statistico applicato alla frazione non volatile della Py a 700°C.

Come già detto, l'analisi discriminante applicata alla frazione non volatile consente di distinguere i campioni in base alla qualità ed è consistente con i risultati ottenuti mediante metodiche meccaniche di resistenza dei campioni alla pressione interna.

Le altre metodiche di tipo molecolare (analisi di sostanze volatili ottenute da Py a 700°C e sostanze semi-volatili ottenute a 900°C) permettono, come si evince dai risultati ottenuti, di affinare la discriminazione qualitativa tra diversi campioni di condotta in PE.

Per quanto riguarda le metodiche di tipo fisico, invece, esse risultano di scarsa utilità per valutare le differenze tra i campioni. Questo può essere dovuto al fatto che, trattandosi di metodiche utilizzate comunemente per valutare differenze tra il tubo estruso e la materia prima utilizzata, non sono adatte allo scopo di questa ricerca. Tutti i tubi devono rispondere a certe specifiche per poter essere certificati e tra le prove utilizzate a tal fine ci sono anche quelle di tipo fisico presentate in questo lavoro: in particolare, i risultati ottenuti per il tubo estruso non devono differire da quelli dei granuli di PE utilizzati per produrlo. Di conseguenza, per poter essere certificati i tubi devono superare anche i test in cui consistono dette prove fisiche ed è ovvio, quindi, che le prove in esame abbiano dato buoni risultati per tutti i tubi, a parte rare eccezioni.

Le analisi di misura dei rilasci da parte del PE in acqua, volte a valutare la qualità del materiale riferendosi anche alla sua capacità di non alterare l'acqua trasportata, hanno fornito dati in accordo con quelli ottenuti mediante analisi di tipo molecolare e forniscono un ulteriore dato per scegliere le condotte da utilizzare.

È possibile, quindi, concludere che il modello qualitativo precedentemente messo a punto (Py a 700°C e analisi della frazione non volatile seguita da analisi discriminante) può essere affinato considerando anche i risultati delle altre analisi di tipo molecolare (Py a 700°C e analisi della frazione volatile seguita da analisi discriminante e Py a 900°C con analisi della frazione semi-volatile seguita da analisi discriminante) e quelli derivanti dall'analisi delle sostanze organiche rilasciate dal tubo a contatto con l'acqua.

Le analisi fisiche risultano, invece, pressoché inutili a tal fine, pur restando un valido strumento per il controllo del tubo estruso rispetto ai granuli di PE usati come materia prima per la produzione.

6. Bibliografia

1. N. Bergman; *Plastic Pipes X: Plastic Pipeline Systems for the Millennium Conference Paper; Institute of Materials: London, 1998*, p. 235-242.
2. A.C. Riemsdag, M. Janssen, J. Zuidema; *Progress in Mechanical Behaviour of Materials, Proceedings of International Conference, 8th*; F. Ellyin and J.W. Provan (Eds), University of Victoria, Department of Mechanical Engineering, Victoria, B.C., **1999**, *1*, p. 440-445.
3. *Environmental Report 2000*, Seabo Spa, Bologna, (2000) p. 32.
4. D. Gueugnaut, K. Boytard, K.D. Van, A. Ouakka, M.M. Mamoun, M.F. Kanninen, C.J. Kuhlman, C.H. Popelar, G. Bernardini, et al.; *Proceedings of International Gas Research Conference, 1996, 1*, 990.
5. L. Hubert, L. David, Y. Germain, R. Seguela, G. Vigier; *Materiaux et Techniques (Paris), 2000*, 88, 29.
6. G. Mei; *XXII convegno-scuola AIM su "Produzione industriale di polimeri"*, Gargnano (BS), 4-9 giugno 2000.
7. H. Seachtling; *Manuale delle materie plastiche*, Ed. Tecniche Nuove, Milano, (1999) p. 513.
8. *Norma UNI 7615, "Tubi di polietilene ad alta densità – Metodi di prova"*, Uniplast, Milano, (1976) p. 1-4.
9. H. Seachtling; *Manuale delle materie plastiche*, Ed. Tecniche Nuove, Milano, (1999) p. 106.
10. G.C. Galletti, P. Bocchini, F. Pinelli, R. Pozzi; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 70*, 291.
11. R. Font, I. Aracil, A. Fullana, I. Martin-Gullon, J.A. Conesa, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 68-69*, 599.
12. R.P. Lattimer; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 57*, 57.
13. R.P. Lattimer, M.J. Polce, C. Wesdemiotis; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1998, 48*, 1.
14. R. Chen, T. Yalcin, W.E. Wallace, C.M. Guttman, L. Li; *Journal of American Society for Mass Spectrometry, 2001, 12*, 1186.

15. F. Carrasco, P. Pages, S. Pascual, X. Coolom; *European Polymer Journal*, **2001**, 37, 1457.
16. Z. Dolezal, V. Pacakova, J. Kovarova; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2001**, 57, 177.
17. I. Brough, R.N. Haward, G. Healey, A. Wood; *Polymer*, **2004**, 45, 3115.
18. J.V. Gulmine, P.R. Janissek, H.M. Heise, L. Akcelrud; *Polymer Degradation and Stability*, **2003**, 79, 385.
19. P. Mariani, G. Carianni, F.P. La Mantia; *Polymer Degradation and Stability*, **2004**, 85, 1003.
20. O. Ezquerro, B. Pons, M.T. Tena; *Journal of Chromaography A*, **2003**, 985, 247.
21. J. Hassinen, M. Lundback, M. Ifwarson, U.W. Gedde; *Polymer Degradation and Stability*, **2004**, 84, 261.
22. R.A.V. Raff, K.W. Doak; *Stability and structure relationships in Crystalline Olefin Polymers*, Interscience Publisher, New York (1965).
23. F.O. Rice, K.K. Rice; *The Alyphatic Free Radicals*, Johns Hopkins Press, Baltimore, (1935).
24. K. V. Alekseeva; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **1980**, 2, 19.
25. D. Garozzo, G. Montaudo; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **1986**, 9, 1.
26. C.G. Smith; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **1989**, 15, 209.
27. T. Górecki, J. Poerschmann; *Analytical Chemistry*, **2001**, 73, 2012.
28. C. Westphal, C. Perrot, S. Karlsson; *Polymer Degradation and Stability*, **2001**, 73, 281.