

# 14 La produzione e la trasformazione del PVC

## 14.1 Produzione industriale del PVC

### 14.1.1 Polimerizzazione del CVM

La reazione di polimerizzazione del CVM a PVC si realizza esclusivamente con meccanismo radicalico (via radicali liberi) e passa attraverso la formazione di un radicale sulla molecola di CVM, l'addizione successiva e rapida di numerose unità di CVM al radicale che permane sempre all'estremità della catena polimerica in crescita e la reazione del radicale in crescita con un altro radicale o il suo trasferimento ad un'altra unità monomerica, con formazione, in ogni caso, di una molecola del polimero PVC. Il simultaneo e successivo verificarsi di numerosissimi atti molecolari di inizio, propagazione, trasferimento e terminazione dei radicali in crescita, origina le molecole del polimero PVC che, a causa del meccanismo radicalico di reazione, risultano avere una distribuzione probabilistica delle lunghezze molecolari. La reazione di polimerizzazione del CVM è esotermica ed il polimero PVC prodotto è praticamente insolubile nel monomero da cui esso si origina.

Le tecnologie industriali di polimerizzazione del CVM hanno pertanto dovuto risolvere i problemi di:

- smaltimento regolare del calore di polimerizzazione, allo scopo di realizzare processi produttivi controllati e non esplosivi;
- controllo della morfologia del PVC polimero, che si separa dal mezzo di reazione CVM nel quale esso si forma e nel quale esso non è praticamente solubile, evitando la formazione di agglomerati disomogenei e variamente compatti di PVC;
- dare al polimero PVC, quale si forma ed ottiene dai processi produttivi, le caratteristiche chimico-fisico-morfologiche, che lo rendano adatto e compatibile con le operazioni industriali di additivazione, lavorazione e trasformazione nei molteplici e diversi manufatti destinati ai settori applicativi.

Le tecnologie di polimerizzazione del CVM che il lavoro di sviluppo e crescita del PVC ha fatto diventare industrialmente prevalenti sono la polimerizzazione del CVM in sospensione acquosa e la polimerizzazione del CVM in emulsione acquosa. Circa il 95% del PVC attualmente in commercio è ottenuto da polimerizzazione in sospensione-

ne ed in massa e circa il 5% da polimerizzazione in emulsione. La polimerizzazione del CVM in massa (in assenza cioè di mezzi che non siano il CVM), che ha avuto notevole sviluppo industriale in Francia negli anni 1970-1980, è attualmente presente con volumi di PVC di qualche percento sul totale del PVC prodotto ed i corrispondenti prodotti hanno sostanzialmente le stesse destinazioni applicative del PVC sospensione; la polimerizzazione del CVM in soluzione (in mezzi solventi del CVM e del PVC) appartiene alla storia dello sviluppo delle tecnologie di polimerizzazione e non ha peso industriale.

Ciascuna tecnologia di polimerizzazione del CVM, pur essendo tutte le polimerizzazioni via radicali liberi, utilizza processi specifici e diversi per realizzare il controllo e l'asporto del calore di reazione, per influenzare la morfologia e la distribuzione dimensionale delle particelle-granuli di polimero e per impartire ai granuli di PVC proprietà che li rendano adatti alle successive specifiche lavorazioni ed applicazioni. In questa nota vengono riportati ed esaminati la tecnologia di produzione ed i prodotti PVC sospensione, che stanno alla base della più parte del PVC utilizzato in tutti i settori applicativi.

### **14.1.2 Processo industriale di polimerizzazione del CVM in sospensione acquosa**

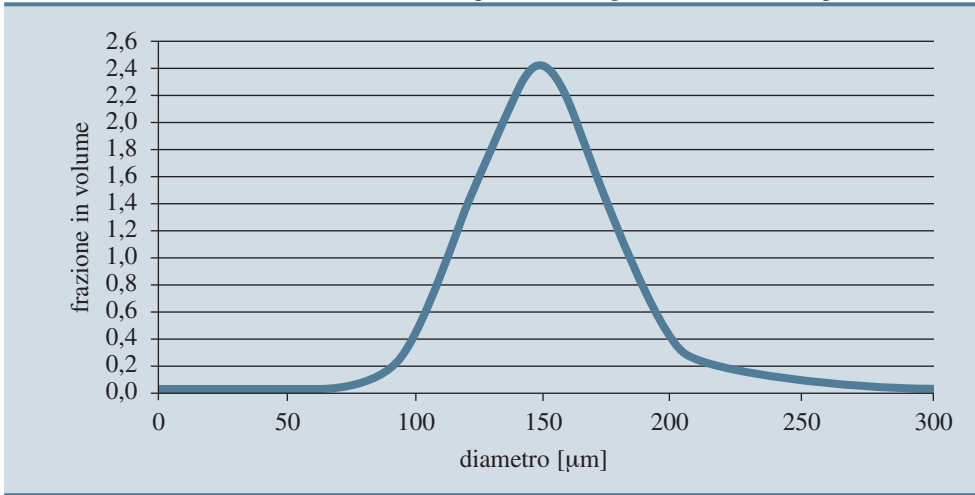
#### *14.1.2.1 Processo e prodotto*

Essendo il CVM scarsamente solubile in acqua, la sua polimerizzazione, quella detta in sospensione acquosa, viene effettuata in piccole gocce di CVM disperse nel mezzo continuo acqua e questa permette l'asporto del calore di reazione e l'effettuazione di polimerizzazioni regolari in condizioni isoterme e comunque controllate. Come già accennato, la più parte del PVC prodotto e consumato in Italia, così come negli altri paesi europei e negli Stati Uniti, viene ottenuto da polimerizzazione in sospensione del CVM, in processi industriali in cui il CVM viene disperso in acqua in reattori che forniscono al sistema acqua, CVM ed additivi, l'energia necessaria per mantenere il sistema in moto turbolento. La polimerizzazione radicalica, in ciascuna goccia di CVM nella sospensione acquosa, viene regolata e controllata:

- dalla produzione di radicali e dall'asporto del calore di reazione, per quanto riguarda la velocità di reazione;
- dalla combinazione di energia meccanica (fornita attraverso l'agitazione della sospensione di CVM in acqua) e di additivi, come i sospendenti primari (con azione stabilizzante e tensioattiva che influenzano la distribuzione dimensionale) ed i sospendenti secondari (che influenzano la morfologia interna), per quanto riguarda le caratteristiche fisiche delle particelle finali di polimero, usualmente indicate anche come granuli;
- dalla temperatura di reazione, per quanto riguarda il peso molecolare del PVC prodotto.

Il polimero PVC sospensione è piuttosto singolare rispetto ad altri polimeri, in quanto le sue proprietà fisiche e specificatamente le dimensioni dei granuli e la loro morfologia interna, quale essa si forma durante la polimerizzazione del CVM, sono condizionanti la successiva fase di lavorazione e trasformazione delle particelle-granuli in manufatti. La distribuzione dimensionale tipica di un PVC sospensione commerciale è mostrata in figura 14.1, mentre le figure 14.2a e 14.2b mostrano esempi di morfologie esterne ed interne tipiche di particelle-granuli di PVC sospensione.

Figura 14.1 - Distribuzione dimensionale delle particelle - granuli di PVC sospensione



Nella pratica industriale corrente, i processi di produzione del PVC in sospensione acquosa permettono di ottenere direttamente, mediante un rigoroso controllo del processo:

- diametri delle particelle-granuli di polimero, compresi per il 95% tra 100 e 200  $\mu\text{m}$  (distribuzione dimensionale come quella di figura 14.1);

Figura 14.2a - Dimensioni e morfologia esterna di particelle-granuli di PVC sospensione

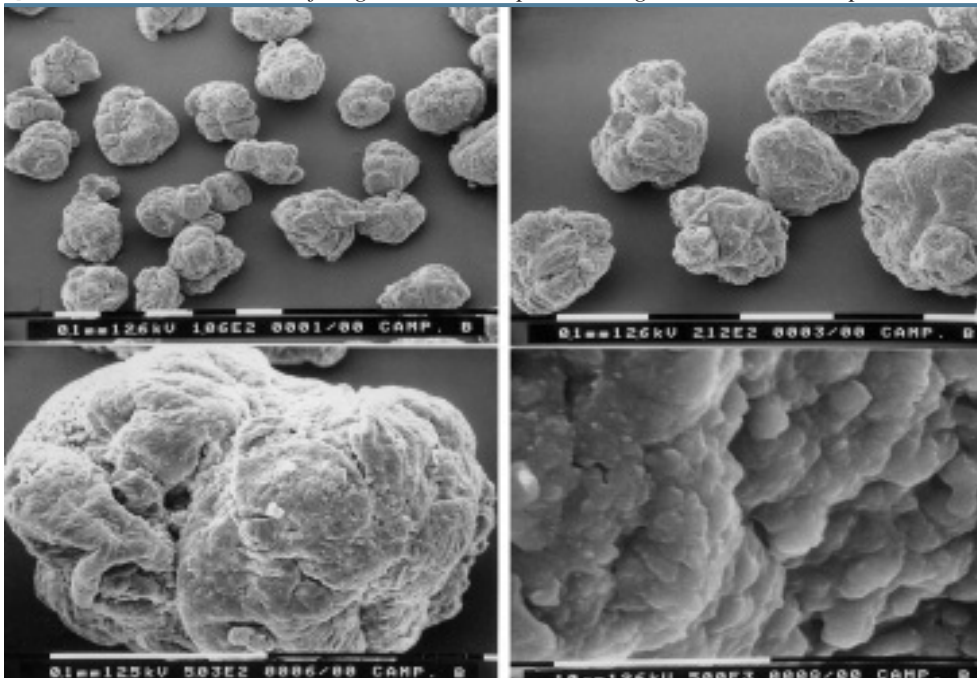
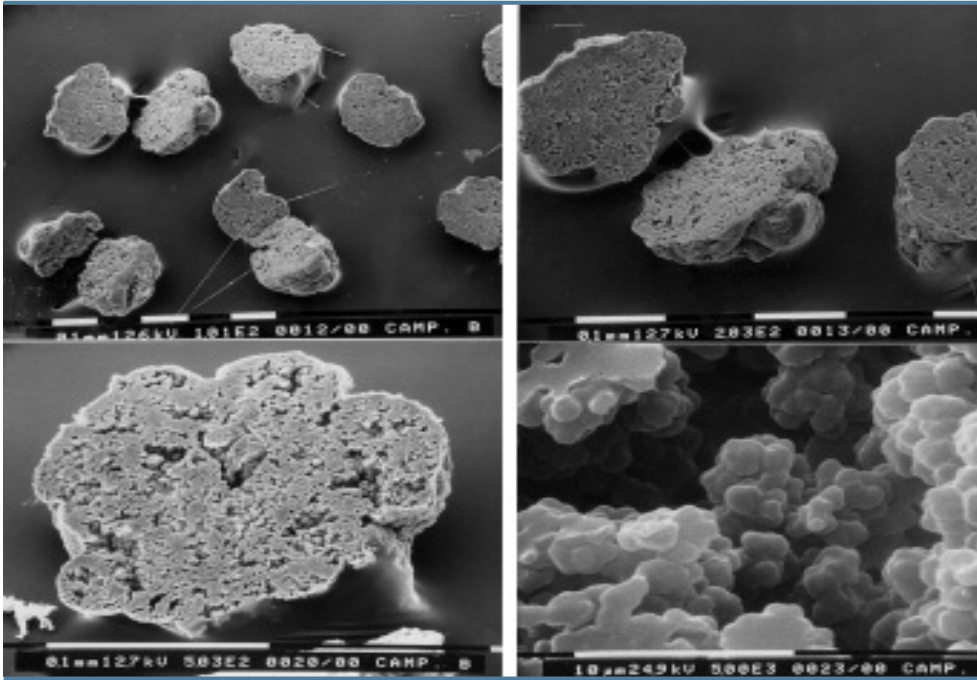
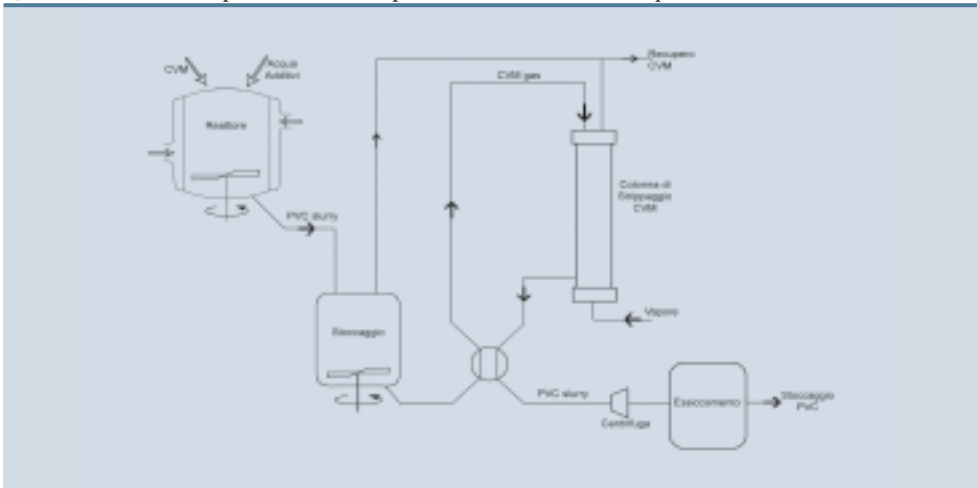


Figura 14.2b - Dimensioni e morfologia interna di particelle-granuli di PVC sospensione



- particelle-granuli di morfologia interna uniforme e porosità variabili tra il 20 ed il 40%;
- pesi molecolari e distribuzioni dei pesi molecolari diversi in funzione della temperatura e della storia termica adottato nel processo di polimerizzazione.

Figura 14.3 - Schema di processo della polimerizzazione di sospensione del CVM

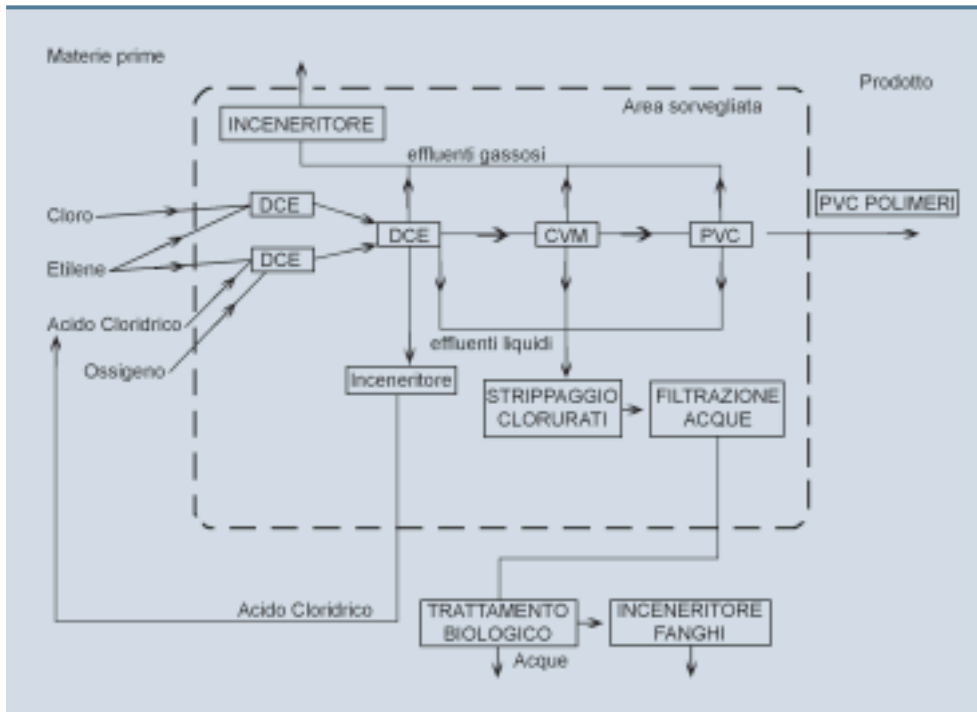


Le temperature adottate per le polimerizzazioni industriali del CVM in sospensione acquosa sono normalmente comprese tra 50 e 70°C e durante la polimerizzazione, in funzione degli iniziatori usati e della capacità di scambio termico del reattore, la temperatura iniziale di polimerizzazione può variamente innalzarsi all'interno delle gocce luogo di reazione. Le proprietà fisiche costituzionali del CVM e del PVC che condizionano e determinano lo svolgersi del processo di polimerizzazione sono:

- la tensione di vapore del CVM liquido, che nell'intervallo usuale di temperatura delle polimerizzazioni industriali, è compresa tra 7 e 10 atm. (le polimerizzazioni sono pertanto condotte in reattori in pressione);
- la pratica insolubilità del polimero PVC nel monomero CVM;
- la solubilità del CVM nel PVC, che alle temperature usuali delle polimerizzazioni industriali è nell'intorno del 30%;
- la notevole contrazione di volume che accompagna la conversione del CVM a PVC (a 50°C il peso specifico del CVM è 0,860 gr/cc e quello del PVC è 1,393 gr/cc.).

A causa della solubilità del CVM nel PVC e della pratica insolubilità del PVC nel CVM, la polimerizzazione del CVM in ciascuna goccia della sospensione acquosa può venir rappresentata avvenire in due fasi, una costituita dal monomero con piccolissime quantità di polimero (fase diluita in polimero) ed una costituita dal monomero sciolto nel polimero (fase concentrata in polimero) [9]. Questa fase concentrata, costituita da

Figura 14.4 - Schema del processo produttivo integrato di CVM e PVC sospensione posti in un sistema industriale chiuso



PVC con disciolto il 30% di CVM, ha una temperatura di transizione vetrosa nell'intorno di  $-70^{\circ}\text{C}$  [10] e alle normali temperature di polimerizzazione questa fase concentrata è un liquido di elevata viscosità.

La figura 14.3 riporta uno schema del processo di polimerizzazione in sospensione del CVM e la figura 14.4 mostra come il processo industriale di produzione del PVC è posto, assieme alla collegata ed integrata produzione industriale del monomero CVM, in un sistema industriale chiuso nel quale entrano le materie prime (etilene, cloro, acido cloridrico) e gli additivi e dal quale escono il prodotto PVC e, dopo adeguato trattamento e purificazione, gli effluenti gassosi e liquidi.

#### 14.1.2.2 Cinetica di polimerizzazione, peso molecolare e tatticità

La cinetica della polimerizzazione radicalica del CVM a PVC è quella comune ai processi di polimerizzazione radicalica; schematicamente comprende, come sotto schematizzato, le reazioni, ciascuna con la sua costante specifica di velocità  $k$ , di decomposizione dell'iniziatore I a radicali  $I^{\circ}$ , l'inizio della polimerizzazione per addizione del radicale  $I^{\circ}$  al monomero M e la formazione del radicale  $IM^{\circ}$  che propaga diventando macroradiale  $\sim M^{\circ}$  attraverso la somma successiva di unità monomeriche fino al trasferimento di catena al monomero M (reazione 4) e terminazione per interazione (in fase diluita e concentrata, reazioni 5 e 6 rispettivamente) tra due macroradicali con formazione delle molecole polimeriche P.

I	$\xrightarrow{k_1}$	2 $I^{\circ}$	1)
$I^{\circ} + M$	$\xrightarrow{k_2}$	$IM^{\circ}$	2)
$IM^{\circ} + M$	$\xrightarrow{k_3}$	$\sim M^{\circ}$	3)
$\sim M^{\circ} + M$	$\xrightarrow{k_4}$	P + $M^{\circ}$	4)
$\sim 2M^{\circ}$	$\xrightarrow{k_5}$ (in CVM)	P	5)
$\sim 2M^{\circ}$	$\xrightarrow{k_6}$ (in PVC/CVM)	P	6)

La reazione 3) rappresenta lo stadio di propagazione della polimerizzazione e la costante specifica di velocità  $k_3$  è uguale a  $k_2$ ; la reazione 4) è molto importante nella polimerizzazione del CVM perché il trasferimento dal macroradiale  $\sim M^{\circ}$  al monomero, condiziona e controlla il peso molecolare del polimero; le reazioni 5) e 6) di terminazione, avvengono nelle due fasi, diluita e concentrata in polimero, in cui il sistema polimerizzante si smista durante la polimerizzazione. Nella fase diluita, il CVM è praticamente puro, mentre in quella concentrata (detta anche fase gel), il CVM è in concentrazioni del 25-30%, il resto essendo polimero. Raggiunto il 75% circa di conversione del CVM a PVC, la fase diluita scompare e la concentrazione di monomero nella fase gel diminuisce al procedere della polimerizzazione [11]. Sulla base di questo modello, è stato trovato [12] che la velocità della reazione di polimerizzazione V polim. può venire, con buona approssimazione, descritta dalla relazione:

$$V_{\text{polim.}} = V_{\text{polim.}_0} \left( 1 + q C \left[ \exp \left( -\frac{k_1 t}{2} \right) \right] \right)$$

dove  $t$  è il tempo,  $q$  è il fattore di autocatalisi e  $V_{\text{polim.}_0}$  è la velocità di polimerizzazione in fase diluita al tempo zero con concentrazione di monomero .

La velocità di polimerizzazione in fase diluita al tempo zero è data da:

$$V_{\text{polim.}_0} = k R_0^{0.5} M_0$$

con 
$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{k_2}{k_5}$$

e 
$$R_0^{0.5} = (2 f_m k_1 I_0)^{0.5}$$

dove  $f_m$  è la efficienza dell'iniziatore introdotto (in quanto non tutti i radicali dell'iniziatore diventano macroradicali polimerici) e  $I_0$  è la concentrazione dell'iniziatore al tempo zero. La velocità di polimerizzazione del CVM in sospensione acquosa e la corrispondente produzione di calore, presentano, condotte con iniziatori che producono radicali a velocità costante durante la polimerizzazione e processi tradizionali, un massimo e poi decrescono come indicato in figura 14.5; il corrispondente profilo degli andamenti della temperatura e pressione nel reattore e della temperatura dell'acqua nella camicia di raffreddamento del reattore è del tipo indicato in figura 14.6.

Attualmente, i processi industriali di polimerizzazione del CVM in sospensione acquosa vengono realizzati a velocità di reazione costante nel tempo attraverso l'utilizzo di combinazioni di iniziatori che modulano nel tempo la velocità di produzione di radicali in funzione inversa alla velocità complessiva di polimerizzazione; questa velocità costante è di fatto quella (o vicino a quella) permessa dalla massima capacità di smaltimento del calore da parte del reattore di polimerizzazione, in condizioni che per-

Figura 14.5 - Velocità di polimerizzazione del CVM in sospensione in funzione del tempo

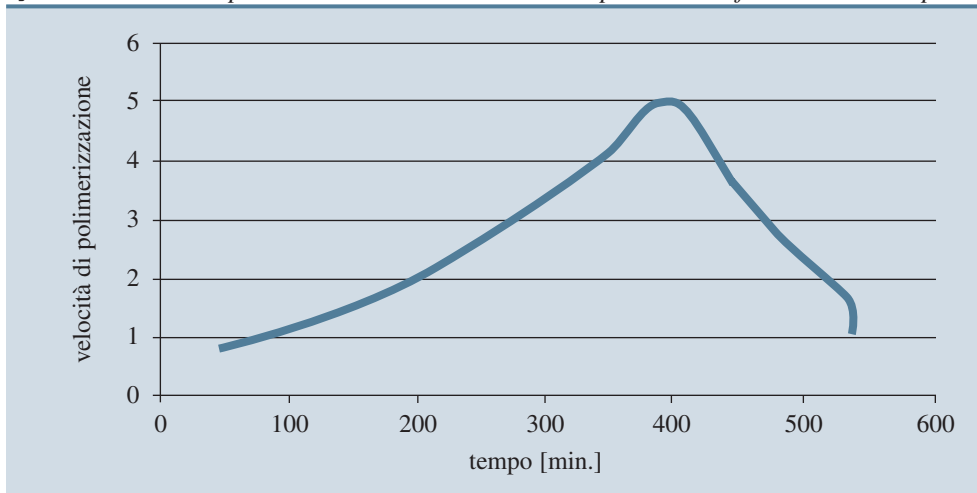
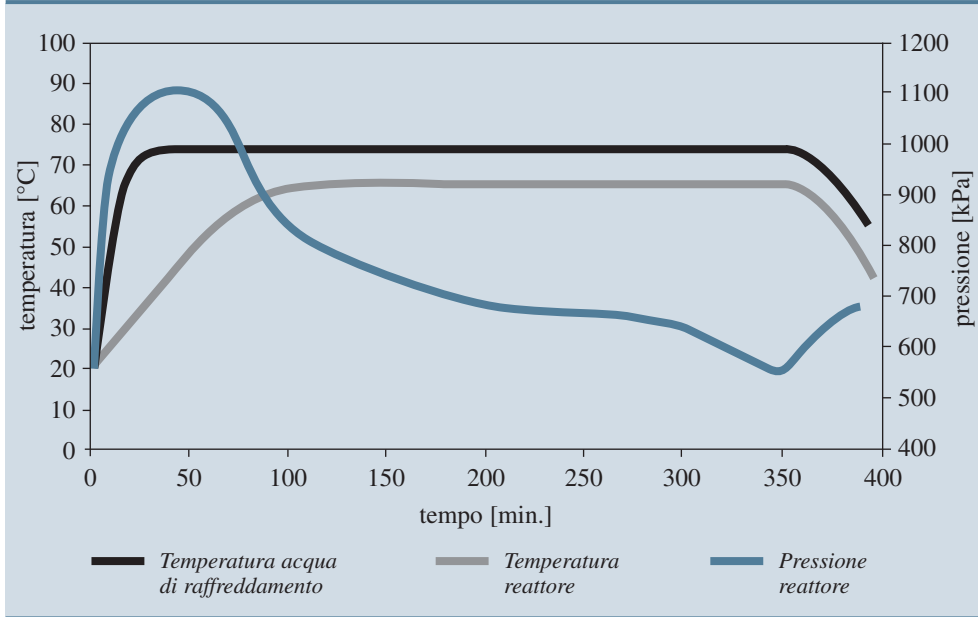


Figura 14.6 - Profilo della temperatura e della pressione del reattore di polimerizzazione del CVM in sospensione e temperatura della camicia di raffreddamento



mettano comunque sempre di ottenere granuli di PVC sospensione di volute caratteristiche morfologiche e chimico-fisiche.

Il peso molecolare medio del polimero PVC, espresso come grado di polimerizzazione (numero di unità strutturali che costituiscono la catena polimerica) media numerica  $\overline{DP}_n$ , è controllato dalla reazione 4) di trasferimento dei macroradicali in crescita al monomero, è funzione della temperatura di polimerizzazione ed è dato, con buona approssimazione, dalla relazione:

$$\overline{DP}_n = k_3 / k_4 = 9,2 \times 10^{-3} \exp (7400/RT)$$

dove le costanti di velocità  $k$  sono espresse in litri/mole secondo ed il grado di polimerizzazione  $\overline{DP}_n$ , praticamente indipendente dalla conversione monomero-polimero, dipende solo dalla temperatura di polimerizzazione  $T(^{\circ}K)$ ; a  $50^{\circ}C$ , il peso molecolare medio numerica  $\overline{PM}_n$  ( $\overline{PM}_n = 62,5 \overline{DP}_n$ ) risulta tipicamente pari a 65.000 ed a  $70^{\circ}C$  a 35.000. È possibile diminuire  $\overline{DP}_n$  mediante l'aggiunta in polimerizzazione di agenti di trasferimento (ad esempio tioesteri e isobutirraldeide) su cui si trasferisce la catena radicalica (macroradicale  $\sim M^{\circ}$ ) in crescita ed aumentarlo con agenti reticolanti (ad esempio diallilmaleato e ftalato), anche se agenti di trasferimento di catena e reticolanti non sono molto utilizzati industrialmente, perché le caratteristiche del PVC prodotto dipendono principalmente dalla morfologia, porosità e struttura delle particelle-granuli. Anche la tatticità e la cristallinità dei polimeri PVC prodotti, come il peso molecolare, dipendono e sono legati alla temperatura di polimerizzazione: la configurazione sterica dell'unità monomerica che entra nella catena polimerica in crescita nella reazione 3), non è influenzata dalla disposizione sterica del gruppo-macroradicale terminale attivo e di conseguenza la distribuzione di lunghezza delle sequenze tattiche del PVC sospen-



sione, (così come di quelli ottenuti con altre tecnologie), è di tipo statistico con il grado di sindiotatticità, che diminuisce al crescere della temperatura di polimerizzazione da 0,60 a 0°C a 0,55 a 55°C [13].

#### 14.1.2.3 Distribuzione dimensionale delle particelle-granuli di PVC sospensione e loro morfologia interna

Le particelle-granuli di PVC sospensione derivano dalle gocce di CVM liquido disperse in acqua, gocce che sono i luoghi dove avviene la polimerizzazione; nei reattori di polimerizzazione, come risultato dell'energia fornita mediante specifici agitatori, il CVM viene disperso in acqua e mantenuto disperso in un sistema in moto turbolento. La tensione superficiale all'interfaccia tra CVM ed acqua viene modificata da piccole quantità di agenti, detti sospendenti primari, che hanno anche funzioni stabilizzanti e protettive della individualità delle gocce in fase di collisione e possibile coalescenza, mentre la tensione interfacciale tra CVM e PVC all'interno delle gocce, durante la polimerizzazione, viene modificata da agenti tensioattivi, che hanno anche azione stabilizzante e protettiva delle microparticelle di polimero che si formano all'interno delle gocce disperse (questi agenti sono detti usualmente sospendenti secondari). Le gocce di CVM disperse in acqua contengono disciolto l'iniziatore che decomponendosi produce radicali; quando l'iniziatore o gli iniziatori cominciano a decomporsi, si innesca ed avviene la conversione del CVM a PVC. Il calore di polimerizzazione, pari a 30 Kcal/mole, viene rimosso attraverso acqua fredda che scorre sulle pareti o nella camicia del reattore e/o attraverso il CVM che evapora; il CVM che evapora viene condensato e ritorna nelle gocce, luoghi di reazione. Quando viene raggiunta la conversione monomero-polimero desiderata (usualmente intorno al 90%), il CVM non polimerizzato viene allontanato e recuperato, le particelle-granuli di PVC vengono separati dall'acqua, in cui erano dispersi, mediante centrifugazione e quindi seccati dell'acqua residua (nell'intorno del 15%) in forni rotanti o a letto fluido; l'insieme delle particelle-granuli di PVC sospensione così ottenuti sono il prodotto PVC destinato ad essere trasformato in manufatti.

La dimensione delle particelle-granuli di polimero e la loro morfologia interna e porosità sono determinate e controllate dall'energia e dalla uniformità di energia distribuita nel reattore attraverso il sistema di agitazione e dalla natura e concentrazione di agenti sospendenti primari e secondari presenti nel sistema polimerizzante. Sebbene tutti i processi di produzione del PVC sospensione siano sostanzialmente simili, la realizzazione della dispersione uniforme di energia in tutto il reattore (di dimensioni fino a 250 m<sup>3</sup>), i sospendenti primari e secondari e gli iniziatori usati differiscono significativamente tra loro e costituiscono il "know how" dei diversi produttori. Il diametro medio  $d$  delle gocce di CVM disperse in acqua, in un sistema contenente vari agenti tensioattivi e stabilizzanti ed in una situazione di equilibrio tra frammentazione e coagulazione, dipende dall'energia meccanica fornita dall'agitazione e cioè dal numero di giri  $N$  dell'agitatore di diametro  $D$ , oltrechè dalla densità  $\rho$  e tensione superficiale  $s$  della fase dispersa secondo la relazione [14]:

$$d = \gamma D \left( \frac{\rho N^2 D^3}{\sigma} \right)^{0,6}$$

dove  $\gamma$  è la tensione interfacciale che si realizza tra la specifica fase CVM e la specifica fase acqua. La relazione deriva sostanzialmente dal bilancio delle forze che operano sulle gocce disperse in un campo di moto turbolento; da una parte, un'azione tangen-

ziale che tende a rompere le gocce e dall'altra la tensione superficiale  $s$  che tende a mantenere l'integrità ed identità delle stesse. La distribuzione dimensionale delle gocce di CVM ed, alla fine della polimerizzazione, delle particelle-granuli di PVC-sospensione, è correlata con il diametro medio attraverso il numero di Weber  $\rho N^2 D^3 / \sigma$ , che è un parametro adimensionale, contenente le caratteristiche fisiche  $r$  e  $s$  del CVM e della fase dispersa ed i parametri meccanici, numero  $N$  di giri e diametro  $D$  dell'agitatore, in un dato sistema in moto turbolento.

Schematicamente e qualitativamente, la formazione delle particelle-granuli di PVC sospensione può essere divisa in due parti:

- la rottura nel reattore di polimerizzazione della fase CVM in gocce disperse in acqua e l'iniziale formazione delle particelle-granuli;
- la costruzione-consolidamento della struttura portante delle particelle-granuli e lo sviluppo della loro porosità.

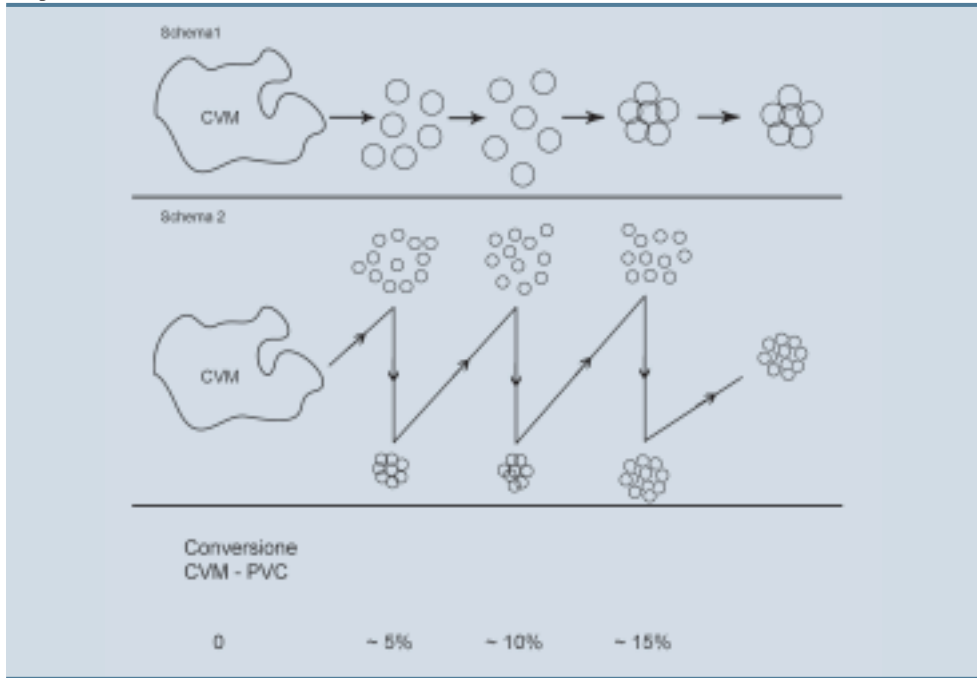
#### *A) Dispersione del CVM in acqua e formazione iniziale delle particelle-granuli di PVC*

L'energia meccanica fornita dal reattore (agitatore, frangiflutti) al sistema acqua-CVM rompe, all'inizio del processo, la fase CVM in gocce di diametro tra 5 e 50  $\mu$ . La rottura della fase monomero è facilitata dalla presenza nel sistema acqua-CVM di agenti sospendenti (usualmente detti primari) con azione tensioattiva e stabilizzante, che si assorbono all'interfaccia acqua-monomero. Questo assorbimento all'interfaccia riduce la tensione interfacciale tra acqua e CVM e conseguentemente l'energia richiesta per suddividere la fase CVM in gocce. I sospendenti tensioattivi-stabilizzanti più utilizzati sono polimeri e copolimeri, caratterizzati da un opportuno bilancio di gruppi idrofili e lipofili; una volta assorbiti all'interfaccia della goccia di CVM, le proprietà elastiche del polimero tensioattivo-stabilizzante forniscono una buona protezione contro la coalescenza delle particelle di CVM che in regime di moto turbolento sono soggette a frequenti collisioni. La dimensione delle gocce di CVM dipende dall'agitazione e dalla natura chimica e concentrazione degli agenti tensioattivi-stabilizzanti presenti ed aggiunti al sistema. In presenza di alte concentrazioni di agenti sospendenti con forte azione stabilizzante e moderata azione tensioattiva e adottando sistemi di agitazione del reattore relativamente blandi (pur sempre tali da restare in regime turbolento), le gocce di monomero, relativamente grandi (diametro 30-40  $\mu$ ) e stabili hanno, nella prima fase del processo di polimerizzazione, buona probabilità di mantenere la loro identità, come mostrato nello schema 1 di figura 14.7.

Il procedere della polimerizzazione del CVM a PVC modifica profondamente l'interfaccia CVM-H<sub>2</sub>O in quanto gli agenti sospendenti tensioattivi stabilizzanti (a base ad esempio di polivinilalcol, copolimeri vinilacetato-vinilalcol e di cellulose variamente esterificate) vengono sempre più assorbiti all'interfaccia delle gocce, in corrispondenza aumenta su di essi il graffaggio del PVC e contemporaneamente la viscosità delle gocce aumenta. In questa condizione, diminuita l'azione stabilizzante, le gocce monomero-polimero ad una conversione monomero-polimero nell'intorno del 10% si aggregano-coagulano regolarmente formando le particelle finali di diametro tra 100 e 200  $\mu$ , da cui risulteranno i granuli finali di polimero.

Con relativamente basse concentrazioni di sospendenti con forte azione tensioattiva e moderata azione stabilizzante e con forti agitazioni nel reattore, le dimensioni iniziali delle gocce di CVM risultano relativamente piccole (diametro tra 10 e 20  $\mu$ ) e nella prima fase del processo di polimerizzazione esse sono in equilibrio dinamico tra rottura e coalescen-

Figura 14.7 - Schemi di aggregazione delle particelle di CVM nella polimerizzazione in sospensione



za, come mostrato nello schema 2 di tabella 11. In questo caso, l'aggregazione-coagulazione controllata delle gocce polimerizzanti a particelle di diametro tra 100 e 200  $\mu$  avviene quando la struttura fisica del PVC, che si forma dentro le gocce, aumenta la viscosità del sistema polimerizzante in modo tale da prevenire ulteriori rotture e coalescenze [15].

Una volta che la agglomerazione delle gocce monomero-polimero è avvenuta, il numero delle particelle-granuli di polimero restano costanti fino al completamento della reazione di polimerizzazione. Polimerizzazioni che seguono lo schema 1 di tabella 11, danno particelle-granuli sferici di bassa porosità ed alta densità apparente. In casi estremi, le gocce iniziali di CVM sono così stabili che non avviene alcun processo di aggregazione. Con agitazioni molto energiche ed usando sospendenti stabilizzanti relativamente poco efficaci (schema 2 di tabella 11), si ottengono particelle granuli PVC più porosi e con struttura più aperta, come conseguenza di un importante processo di aggregazione in un sistema inizialmente molto disperso.

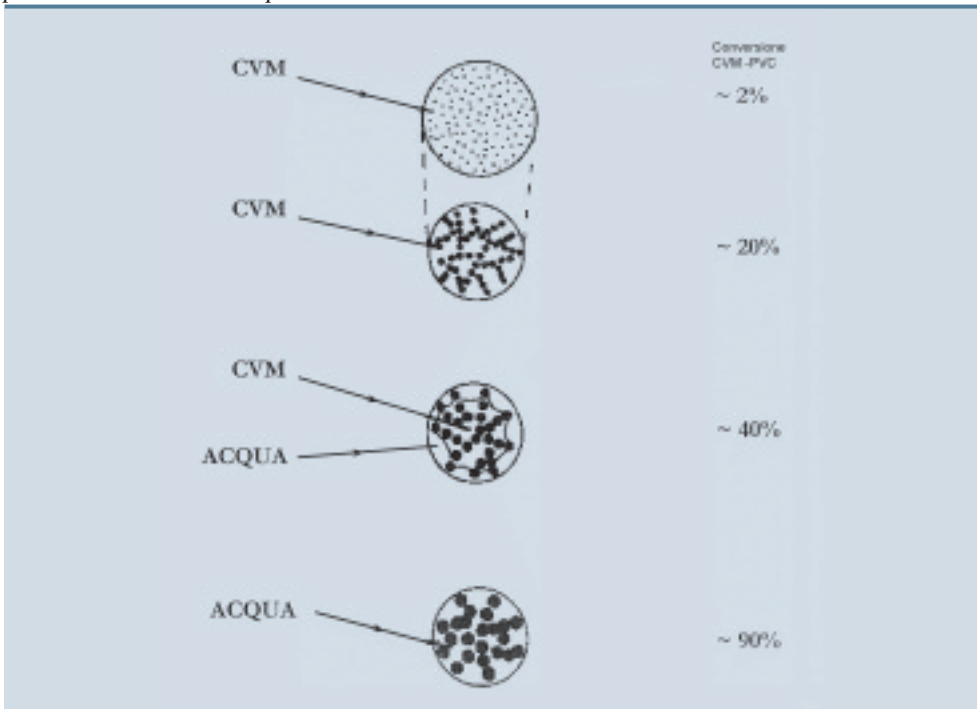
*B) Costruzione della struttura portante all'interno delle gocce e particelle-granuli al procedere della polimerizzazione del CVM*

Dal momento che la densità del PVC è maggiore di quella del suo monomero CVM (1,393 gr/cc contro 0,860 gr/cc a 50°C), le gocce di CVM in sospensione si contraggono durante la polimerizzazione. Se la contrazione fosse completa, le particelle di PVC prodotte non avrebbero porosità interna. Se la contrazione venisse completamente prevenuta, le particelle di polimero avrebbero porosità fino al 40%; porosità intermedie si ottengono con contrazioni intermedie. A conversioni monomero-polimero molto basse

(inferiori al 1%), le gocce di CVM contengono un gran numero di micro-particelle di PVC (diametro di qualche decimo di  $\mu$ ), stabilizzate elettrostaticamente, che si muovono per moto Browniano. Queste micro-particelle crescono in dimensioni, come risultato di una serie aggregazioni successive; la causa probabile di questa aggregazione sta nel fatto che le micro-particelle di PVC, rigonfiate di CVM, hanno bassa transizione vetrosa (circa  $-70^{\circ}\text{C}$ ), sono di fatto dei “gel viscosi” e quando collidono, si aggregano per dare particelle sempre più grandi. Al procedere della polimerizzazione, la dimensione delle micro-particelle polimeriche aumenta e la frazione di CVM libero diminuisce. Il risultato è la formazione di un reticolo continuo di micro-particelle di PVC aggregate all’interno delle gocce, come schematicamente e qualitativamente mostrato in figura 14.8. La costruzione di una sufficiente struttura reticolare portante nella più parte dei processi industriali, si realizza a conversioni da CVM a PVC nell’intorno del 10%, che è anche approssimativamente la conversione alla quale le gocce di CVM-PVC in sospensione completano l’agglomerazione tra di loro, formando le particelle da cui si originano i granuli finali di polimero. Se le strutture aggregate interne alle gocce di CVM in polimerizzazione sono abbastanza forti, esse prevengono ulteriori contrazioni delle gocce e degli aggregati di microparticelle, dove si continua e completa la polimerizzazione. Più bassa è la conversione alla quale avviene la formazione di una struttura forte di particelle all’interno delle gocce, più alta risulta la porosità delle particelle-granuli finali prodotti.

Il numero e la stabilità delle microparticelle di PVC all’interno di una goccia in polimerizzazione è influenzato anche da:

Figura 14.8 - costruzione della struttura portante nelle gocce di CVM al procedere della polimerizzazione in sospensione



- gli additivi solubili nel CVM, usualmente detti sospendenti secondari, che avendo azione tensioattiva e stabilizzante all'interfaccia CVM/PVC, modificano il reticolo-struttura portante all'interno delle gocce e perciò la porosità dei granuli finali;
- l'agitazione e l'energia data al sistema polimerizzante in sospensione acquosa; più forte l'agitazione, più forte la sollecitazione sulle micro-particelle polimeriche che formano un reticolo stabile a basse conversioni e portano a particelle-granuli di polimero più porosi; l'aumento della porosità con l'intensità di agitazione è un fatto conosciuto [16] nella pratica industriale;
- la temperatura di polimerizzazione, che al suo aumentare aumenta anche le dimensioni delle micro-particelle polimeriche con conseguente formazione di reticoli-strutture portanti più deboli, meno capaci di resistere alla contrazione e pertanto le particelle-granuli di polimero prodotti risultano relativamente meno porosi.

Una volta che il reticolo-struttura portante costituito da micro-particelle si è formato all'interno di una goccia, la crescita delle micro-particelle polimeriche continua al procedere della polimerizzazione con graduale riempimento della parte porosa della struttura reticolare; l'interno di ciascuna particella-granulo di PVC contiene particelle polimeriche rigonfiate di CVM, sempre meno CVM libero non polimerizzato ed H<sub>2</sub>O. In queste condizioni le micro-particelle all'interno di una particella-granulo sono soggette a forti azioni capillari, che tendono a fonderle assieme riducendo la loro porosità; l'aggiunta a questo punto della polimerizzazione di un tensioattivo specifico, che riduce le forze capillari, è tra le tecnologie utilizzate per aumentare significativamente la porosità del PVC prodotto.

Schematicamente ed in maniera sovrasemplificata, nel processo di polimerizzazione in sospensione, il CVM liquido viene inizialmente disperso nell'acqua, in cui è scarsamente solubile, dall'energia meccanica data al sistema acqua-CVM, in maniera uniforme, in tutto il reattore. Piccole quantità di sostanze tensioattive-stabilizzanti (dette sospendenti primari) aggiunte al sistema e che si pongono all'interfaccia CVM/acqua, facilitano la dispersione iniziale del CVM in acqua e contribuiscono a stabilizzare le particelle di CVM disperse permettendo loro di mantenere la loro individualità pure in condizioni di collisioni multiple, quali si verificano in regime di moto turbolento. Altre piccole quantità di tensioattivi che si pongono all'interfaccia tra CVM e PVC nelle micro-particelle in polimerizzazione, all'interno delle gocce, regolano, ad una data temperatura e con una data agitazione, il numero e la coagulazione di queste micro-particelle di PVC al procedere della polimerizzazione determinando la struttura fisica interna (porosità ed accessibilità) delle particelle-granuli di PVC sospensione prodotti.

Il processo industriale di polimerizzazione in sospensione del CVM è attualmente realizzato in reattori, rivestiti in acciaio inox, di capacità superiori a 200 m<sup>3</sup> (reattori di diametro 5,5 m ed altezza 10 m), dotati di specifici sistemi di agitazione (agitatori con pale a diverse altezze ed opportuni frangiflutti) e capaci di rimuovere il calore di polimerizzazione con metodi tradizionali (camicia di raffreddamento, iniezione di acqua di raffreddamento nel reattore) e con condensatore a ricadere del CVM che evapora e viene riportato nelle gocce luoghi di reazione. Questi reattori assicurano uniforme agitazione, in condizioni di moto turbolento, a tutto il sistema reagente, operano a ciclo chiuso per centinaia, fino a migliaia di cariche, grazie a reattivi antisporcanti che mantengono pulite, e regolarmente scambianti il calore, tutte la superfici interne e raggiungono produttività fino a 700 ton./m<sup>3</sup> anno.

Lo stato attuale della tecnologia di polimerizzazione in sospensione del CVM è il

risultato di circa 50 anni di ricerca e sviluppo con utilizzo e messa assieme in ottimale combinazione dei seguenti fattori condizionanti:

- il moto turbolento uniforme di sistemi liquidi eterogenei in presenza di opportuni agenti tensioattivi e stabilizzanti con la capacità di influenzare le dimensioni esterne e la morfologia interna delle particelle-granuli di PVC prodotto;
- l'elevata e lineare velocità di polimerizzazione con lo smaltimento del calore di reazione anche mediante evaporazione del CVM reagente, riportato in reazione attraverso un condensatore;
- la protezione delle superfici dei reattori di polimerizzazione e dei condensatori con permanenza della loro capacità di scambio termico per centinaia-migliaia di polimerizzazioni operando in tecnologia di reattore chiuso.

Il risultato complessivo è quello di aver trasformato un processo discontinuo con fasi a reattore aperto, quale era inizialmente la polimerizzazione in sospensione del CVM, in un processo continuo ed a ciclo chiuso, ottimizzato per quanto riguarda il controllo e la completa uniformità del prodotto e per quanto riguarda la sua produttività.

#### *14.1.2.4 Aspetti ambientali e di sicurezza del processo di polimerizzazione in sospensione del CVM e dei corrispondenti prodotti PVC*

Attualmente in Italia ed in Europa, come schematicamente mostrato in tabella 8, le produzioni industriali del CVM e del PVC sospensione avvengono in un "sistema chiuso" in stabilimenti produttivi integrati. Nel sistema entrano le materie prime cloro, etilene, ossigeno e acido cloridrico e da esso escono le particelle-granuli del polimero PVC prodotto. All'interno del sistema chiuso si realizzano reazioni chimiche e processi di trasformazione degli intermedi 1, 2-dicloroetano e CVM e si produce il polimero PVC. I processi all'interno del sistema chiuso sono automatizzati e condotti da computers. Inoltre i reattori, sistemi di carico, trasporti operano a ciclo chiuso; gli operatori non vengono a contatto con gli intermedi 1, 2-dicloroetano e CVM che sono sostanze di conosciuta tossicità ed il PVC che esce dal sistema chiuso è inerte e praticamente esente da CVM (contenuto nell'intorno di 1 ppm). I sottoprodotti del ciclo industriale di produzione del PVC vengono recuperati e lavorati per ottenere materie prime ed energia; gli effluenti gassosi vengono collettati, trattati ed alla fine inceneriti; gli effluenti liquidi vengono raccolti, purificati, filtrati per rimuovere i solidi e poi vanno al trattamento biologico ed i fanghi del trattamento biologico vanno ad un inceneritore. L'atmosfera all'interno del sistema chiuso viene controllata continuamente per quanto riguarda il contenuto in CVM, con milioni di analisi all'anno; vi sono punti fissi di prelievo dell'atmosfera con analisi cromatografiche e spettrometriche, ripetute a frequenze di minuti e misuratori in continuo sugli operatori durante il loro periodo di lavoro negli impianti e vi sono determinazioni del contenuto in 1, 2-dicloroetano nell'atmosfera. I lavoratori che operano nella zona sorvegliata del sistema chiuso sono soggetti, in accordo alla legge, ad analisi mediche periodiche e tutti i dati di loro esposizione sono sotto il controllo delle autorità sanitarie. Come risultato di questa situazione produttiva, che comprende definite tecnologie e procedure operative:

- gli inceneritori degli effluenti e dei sottoprodotti hanno emissioni di diossine inferiori ai 0,1 nanogrammi/m<sup>3</sup>;
- le esposizioni medie al CVM degli operatori negli impianti produttivi di CVM e PVC sospensione sono tra 10 e 20 volte più basse dei 3 ppm richiesti dalla legge italiana ed europea;

- il PVC polimero che esce dal sistema chiuso ed è utilizzato dai trasformatori per produrre tutti i diversi manufatti in PVC, ha contenuti di CVM residuo nell'intorno di 1 ppm ed è inerte.

## 14.2 Prodotti PVC sospensione, trasformazione in manufatti e settori applicativi

### 14.2.1 Prodotti PVC sospensione

La polimerizzazione in sospensione del CVM, condotta in accordo alle tecnologie sopra schematicamente descritte, permette di ottenere prodotti diversi per peso molecolare medio, caratteristiche morfologiche interne e distribuzione dimensionale delle particelle-granuli. I principali fattori fisici e chimici responsabili di queste diversità sono la temperatura di polimerizzazione, gli additivi aggiunti in polimerizzazione e l'energia fornita al sistema reagente CVM/PVC disperso in acqua nei reattori di polimerizzazione. I prodotti PVC sospensione, comunemente utilizzati nella trasformazione industriale in manufatti destinati ai molteplici settori applicativi, sono ottenuti da polimerizzazioni del CVM condotte nell'intervallo di temperatura da 50 a 70°C, hanno pesi molecolari media numerica ( $\overline{PM}_n$ ) nell'intervallo da 20.000 a 100.000 e pesi molecolari media ponderale ( $\overline{PM}_w$ ) nell'intervallo da 40.000 a 500.000.

Nella pratica industriale e commerciale, i diversi prodotti PVC sospensione vengono definiti ed individuati dall'indice K di Fikentsher (ottenuto da misure di viscosità di soluzioni di PVC in cicloesano alla concentrazione di 0,5 gr/100 cc a 25°C), che è in relazione con i pesi molecolari del polimero. I prodotti PVC sospensione di maggior utilizzo commerciale hanno valori K di Fikentsher compresi tra 55 e 80 ed i più utilizzati in assoluto tra 65 e 70. La tabella 14.1 riporta per la gamma dei PVC sospensione più utilizzati industrialmente, il valore K di Fikentsher ed i corrispondenti pesi molecolari medi.

Tabella 14.1 - Corrispondenza tra il valore K di Fikentsher ed i pesi molecolari medi di campioni di PVC sospensione

Valore K	$\overline{PM}_n$	$\overline{PM}_w$
■ 45	20.000	40.000
■ 50	30.000	54.000
■ 55	36.000	70.000
■ 60	45.000	100.000
■ 65	55.000	140.000
■ 70	64.000	200.000
■ 75	73.000	260.000
■ 80	82.000	340.000
■ 83	91.500	480.000

Per quanto riguarda la configurazione-tatticità, le molecole di PVC, come ottenute dai processi industriali di polimerizzazione in sospensione a temperature nell'intervallo da 50 a 70°C, sono prevalentemente costituite (il 90% circa) da sequenze di unità strutturali atattiche, non ordinate cioè le une rispetto alle altre come disposizione nello spazio. Con tatticità inferiori al 10%, la cristallinità raggiungibile nei prodotti PVC sospensione di interesse commerciale non supera il 10%; questa cristallinità che deriva dalla piccola frazione di sequenze sindiotattiche presenti nel PVC è costituita da zone cristalline piccole ed imperfette, che hanno però influenza ed importanza sulle caratteristiche fisico meccaniche dei corrispondenti manufatti [17].

I prodotti PVC sospensione, comunemente utilizzati commercialmente, sono costituiti da particelle-granuli di diametro medio nell'intorno di 150  $\mu$  con distribuzione dimensionale nell'intervallo da 50 a 200  $\mu$  (come riportato ad esempio in tabella 5), hanno normalmente densità apparenti comprese tra 0,45 e 0,6 gr/cm<sup>3</sup> e porosità interne alle particelle-granuli nell'intervallo tra 0,2 e 0,3 cc/gr. Queste caratteristiche fisiche generali (diametro e distribuzione dimensionale, porosità e densità apparenti) sono ottenute direttamente nel processo di polimerizzazione ed assicurano da una parte un buon scorrimento delle particelle-granuli di PVC nei trasporti pneumatici (scorrimento come quello di un fluido) e dall'altra una buona interazione con gli additivi stabilizzanti, lubrificanti e cariche, quale è richiesta per un processo regolare ed uniforme di trasformazione del PVC sospensione in manufatti.

#### 14.2.2 Processi di trasformazione

La trasformazione del PVC sospensione in manufatti destinati a molteplici applicazioni avviene con tecnologie (formulazioni e processi) diverse in funzione del tipo di manufatto che si vuole produrre. Prima del processo di trasformazione, il PVC sospensione viene sempre aggiunto e fatto interagire con uno o più additivi (come stabilizzanti, lubrificanti, cariche, plastificanti e pigmenti) che proteggono il polimero durante la trasformazione ed il manufatto quando in opera e permettono inoltre di impartire ai manufatti le caratteristiche fisico-meccaniche-prestazionali richieste dalla applicazione di destinazione. Gli stabilizzanti servono per proteggere il PVC durante la trasformazione e per dare ai corrispondenti manufatti lunga vita in opera; essi possono essere a base di saponi metallici, quali quelli di piombo e calcio-zinco, a base di composti organici, come gli antiossidanti ed a base di composti organo-metallici, come quelli di stagno; vengono addizionati al PVC in quantità nell'intorno dell'1% e restano saldamente inglobati nella matrice polimerica dei manufatti in PVC. I lubrificanti, in particolare quelli definiti esterni, hanno la funzione di ridurre l'attrito tra la macchina trasformatrice e la miscela a base di PVC che viene lavorata; i più utilizzati sono a base di stearati di zinco, magnesio e calcio e vengono aggiunti al PVC in quantità dello 0,1% circa. La loro azione, spesso sinergica con quella dello stabilizzante, è essenzialmente legata alla parte idrocarburica della molecola dei lubrificanti (specificatamente alla lunghezza, ramificazioni e gruppi presenti nella catena idrocarburica) e si basa da una parte sulla solubilità e compatibilità con il polimero PVC e dall'altra sull'interazione con le parti metalliche della macchina trasformatrice. Le cariche, costituite da materiale inorganico, usualmente carbonato di calcio e caolino opportunamente rivestiti e di dimensioni medie inferiori ad 1  $\mu$ , sono specificatamente costruite per essere, per compatibilità e dimensionale, addizionate al PVC sospensione. Esse sono capaci di migliorare alcune caratteristiche dei



manufatti a base di PVC come la stabilità dimensionale, la rigidità e durezza e la resistenza agli agenti chimici abbassando anche contemporaneamente il costo delle mescole a base di PVC.

I plastificanti sono solventi poco volatili del PVC; specificatamente si tratta di liquidi ad alto punto di ebollizione, come gli esteri degli acidi ftalico, adipico, trimellitico, sebacico e citrico o solidi a basso punto di fusione. A causa della loro struttura chimica e dimensione molecolare, questi composti plastificanti, a temperatura ambiente, interagiscono lentamente con il PVC, mentre a temperature intorno a 150°C disciolgono rapidamente il PVC e formano con esso masse omogenee e continue che, riportate a temperatura ambiente, mostrano flessibilità ed elasticità, che sono funzione della quantità e del tipo di plastificante presente. La capacità del PVC di interagire con diverse quantità e tipi di plastificanti, trasformandosi in prodotti che, a temperatura ambiente, sono variamente flessibili, è quasi unica e sta alla base dei molteplici prodotti ed applicazioni a base di PVC che comprendono prodotti flessibili fino a basse temperature (-30°C) e prodotti flessibili idonei ad essere impiegati a temperature elevate fino a 110°C. Anche altri additivi sono aggiunti in minori quantità al PVC prima della trasformazione, quali pigmenti coloranti, fibre, gomme, rinforzanti e protettori UV e tutti hanno una specifica funzione nell'ottimizzare la performance in opera di uno specifico manufatto a base di PVC; le molteplici formulazioni usate e le procedure di lavorazione sono usualmente parte del know-how di ciascun produttore di manufatti in PVC.

L'insieme di PVC sospensione ed additivi, nella proporzione e nel tipo voluto, prima di essere lavorati nelle macchine trasformatrici, vengono mescolati (a freddo ed a caldo) per ottenere una distribuzione il più possibile uniforme degli additivi sul PVC. La successiva lavorazione di questa mescola, nella quale gli additivi sono uniformemente distribuiti, ha luogo nelle macchine trasformatrici (estrusori, calandre e presse di stampaggio ad iniezione); queste macchine trasformatrici forniscono alla mescola a base di PVC energia meccanica e termica capaci di disgregare i granuli-particelle di PVC che hanno interagito con gli additivi e capaci di ricompattarli, dopo un'appropriata fusione-gelificazione, con formazione dei manufatti finali. La gelificazione ottimale di una mescola a base di PVC non necessariamente è quella che corrisponde a fusione totale e completa delle micro-particelle e microstrutture, comprese le piccole zone cristalline, presenti nei granuli-particelle di PVC sospensione; nella produzione di manufatti rigidi come tubi e finestre, la gelificazione-fusione dei granuli-particelle di PVC ottimale per ottenere il massimo di caratteristiche fisico-meccaniche (come resistenza all'urto nei profili finestra e resistenza alla pressione interna nei tubi per il trasporto di acqua potabile) non è totale, ma parziale e variante anche con il peso molecolare del PVC utilizzato. Le tecnologie di trasformazione più utilizzate per lavorare le mescole di PVC sospensione ed additivi e produrre manufatti sono l'estrusione, la calandratura e lo stampaggio ad iniezione.

La tecnologia di estrusione è la più diffusa ed impiegata per la produzione di manufatti continui come tubi, profili per porte e finestre, film sottili per imballaggio e rivestimenti continui di cavi elettrici e telefonici. La parte principale della tecnologia di trasformazione usata, detta estrusore, è costituita da un cilindro entro il quale ruota una vite senza fine; per ridurre i tempi di lavorazione e migliorare l'uniformità di lavorazione e di caratteristiche dei manufatti prodotti sono stati sviluppati e sono estesamente utilizzati estrusori biviti. Nella lavorazione, la mescola di PVC contenente stabilizzanti, lubrificanti ed eventualmente cariche, uniformemente dispersi, viene immessa in conti-

nuo nella tramoggia dell'estrusore e, mentre procede trasportata tra vite e cilindro, viene riscaldata e compressa, anche per effetto dell'attrito tra mescola e macchina trasformatrice; il risultato è che la mescola diventa fusa in modo ottimale giusto prima di venir sospinta attraverso il foro di uscita. Questo, detto filiera o matrice, è sagomato secondo la forma che si vuole dare al manufatto; è quindi a sezione piatta per la produzione di film e di laminati, a sezione di corona circolare per la produzione di tubi e film tubolari ed a sezione più elaborata quando si producono profilati di forma complessa, come quelli per porte e finestre. All'uscita dalla filiera, il prodotto fuso viene raffreddato, con storia termica definita e costante, per dare al manufatto la forma definitiva voluta e le caratteristiche fisiche richieste. La tecnologia dell'estrusione, abbinata alla tecnologia del soffiaggio, viene normalmente utilizzata anche per la produzione di corpi cavi, come le bottiglie e flaconi.

La tecnologia di trasformazione per calandratura è largamente utilizzata per la trasformazione del PVC in film-lastre rigide e film flessibili di varia larghezza e spessore. Il polimero PVC, addizionato con stabilizzanti, lubrificanti e coloranti viene prima lavorato a caldo in estrusore per essere trasformato in una massa uniforme e quindi questa massa uniforme viene lavorata nella calandra, costituita da una serie di coppie di cilindri riscaldati paralleli via via più vicini tra loro, dove viene trasformata in lastre rigide, che vengono poi tagliate nelle dimensioni volute o trasformata in film che vengono bobinati. I film calandrati in PVC rigido possono essere sottoposti a successivi trattamenti di nobilitazione, quali la metallizzazione (ottenuta per sublimazione sotto vuoto spinto di alluminio) largamente utilizzata per gli effetti estetici che essa impartisce ai manufatti prodotti.

Lo stampaggio ad iniezione permette di produrre con grande precisione oggetti come raccordi di tubazioni, valvole regolatrici di flusso di fluidi, corpi delle macchine da scrivere e dei calcolatori e protesi artificiali da trapiantare nel corpo umano. Le tecniche di stampaggio ad iniezione più usate comprendono la pressa a pistone con cilindro riscaldato, dove la mescola a base di PVC viene fusa e spinta da un pistone attraverso un piccolo ugello e la pressa a vite, in cui la mescola a base di PVC viene fusa nel cilindro riscaldato e spinta attraverso l'ugello dalla vite rotante. In ambedue i casi, la mescola fusa viene iniettata a pressione in uno stampo fino a riempirne completamente la cavità; avvenuta la solidificazione per raffreddamento controllato e costante, lo stampo si apre e risulta il manufatto voluto.

L'importanza quantitativa in Italia ed in Europa, in termini di manufatti prodotti, delle principali tecnologie di trasformazione del PVC sospensione, è quella schematicamente sotto rappresentata.

<i>Tecnologia di trasformazione</i>	<i>Manufatti prodotti</i>	<i>Distribuzione (%)</i>
■ Estrusione	Tubi rigidi e flessibili Profili rigidi e flessibili Rivestimento cavi e fili	77
■ Calandratura	Lastre e film rigidi e flessibili	19
■ Stampaggio ad iniezione	Raccordi e valvole di tubazioni Scocche per macchine da scrivere, computers, TV	4

### 14.2.3 Settori applicativi dei manufatti a base di PVC sospensione

Le principali applicazioni e settori industriali di destinazione ed utilizzo dei manufatti in PVC sospensione sono schematicamente e quantitativamente riportate, con riferimento all'Italia nel 2003-2004, nelle tabelle 1.1 e 1.2. Le destinazioni prevalenti dei manufatti in PVC sospensione sono l'edilizia e le costruzioni, l'imballaggio, il rivestimento di cavi elettrici e telefonici, la cartotecnica e il mobile-arredamento, seguite da numerose applicazioni e destinazioni specifiche ed importanti quali le telecomunicazioni ed i dispositivi medicali.

Esse comprendono manufatti rigidi e variamente flessibili, che schematicamente possono anche venir raggruppate in segmenti applicativi e settori di utilizzo, come schematizzato in tabella 14.2.

Qui di seguito vengono brevemente riportate alcune delle principali caratteristiche e proprietà che hanno motivato la diffusione dei manufatti in PVC nei settori edilizia e costruzioni, imballaggio, cavi elettrici e dispositivi medicali.

Tabella 14.2 - Segmenti applicativi e settori di utilizzo dei manufatti in PVC

	<i>Segmenti applicativi</i>	<i>Settori di utilizzo</i>
<b>PVC rigido</b>	Tubi e raccordi	Edilizia, reti di distribuzione acque
	Profili per porte e finestre	Edilizia
	Film, lastre estruse e calandrate	Imballaggio e cartotecnica
	Flaconi e bottiglie	Imballaggio di alimentari, farmaceutici, detergenti, cosmetici e farmaceutici
<b>PVC flessibile</b>	Film e fogli estrusi	Impermeabilizzazione, imballaggi, cartotecnica
	Cavi elettrici e telefonici	Isolamento elettrico e telefonico
	Pavimenti	Edilizia
	Calzature, articoli sportivi e giocattoli	Tempo libero

### Edilizia e costruzioni

Nell'edilizia e nelle costruzioni sono estesamente utilizzate le tubazioni ed i raccordi per condotte di acqua (potabile, fognaria e di scarico negli edifici), gli infissi per porte e finestre, le tapparelle e le pavimentazioni tutti a base di PVC. Le tubazioni in PVC per il trasporto di acqua potabile hanno spessori determinati dalla pressione di esercizio, che può raggiungere 25 bar e garantiscono, se conformi alle norme UNI-EN e poste in opera correttamente, durate in esercizio superiori a 50 anni. Negli ultimi anni, queste tubazioni hanno subito sviluppi nel polimero PVC utilizzato (peso molecolare, distribuzione dei pesi molecolari e contenuto in CVM residuo) e nei sistemi di stabilizzazione, come ad esempio le stabilizzazioni a base di sali di calcio-zinco e quelle a base di stabilizzanti organici, che hanno affiancato ed in parte stanno sostituendo quelle a base di piombo. Ovviamente tubazioni e condotte sono conformi alle norme e leggi specifiche che, in Italia ed in Europa, regolano il trasporto di acqua potabile.

Nel settore del trasporto di acque fognarie e acque di scarico negli edifici, le tubazioni in PVC hanno, tra quelle in materia plastica, una posizione preminente in Italia ed in Europa; le tubazioni per acque fognarie sono interrato, così come quelle per drenaggio stradale e di terreni e quelle di scarico di acqua per gravità sono inserite negli edifici civili ed industriali. Tra le proprietà richieste alle tubazioni interrato c'è la resistenza a compressione a carichi statici e dinamici e la deformazione contenuta entro limiti di sicurezza, per evitare schiacciamenti e perdite in corrispondenza ai punti di giunzione. Le tubazioni in PVC, che comprendono diametri fino a 1000/800 mm, resistono elasticamente, senza danno permanente, fino a deformazioni dell'ordine del 25-30%, anche se nella progettazione si adotta una deformazione massima del 15%. Inoltre tutte le tubazioni in PVC, destinate al trasporto di acque, possiedono una buona resistenza all'urto (tale da far loro sopportare senza problemi le normali operazioni di trasporto ed installazione), hanno una buona resistenza chimica, essendo attaccate praticamente solo da solventi alogenati e dagli ossidanti più energici e sono intrinsecamente resistenti al fuoco. Per le tubazioni in PVC destinate ai diversi settori applicativi esistono normative specifiche a livello nazionale ed europeo ed un gruppo europeo di esperti che continuamente si occupa di aggiornare ed ottimizzare il contenuto tecnico e di garanzia prestazionale di queste norme e delle corrispondenti tubazioni. Lo sviluppo di nuovi disegni ingegneristici per il settore applicativo del trasporto di acque fognarie ha portato a tubazioni in PVC alleggerite (fino al 30% circa) rispetto a quelle compatte; specificatamente sono state sviluppate e vengono attualmente commercializzate tubazioni:

- con incavi longitudinali nello spessore delle tubazioni;
- a tre strati, uno interno espanso e due esterni compatti, ottenuti da coestrusione;
- a doppia parete, ottenuta da coestrusione di una parete interna liscia ed una esterna corrugata;
- con struttura esterna costolata, ottenuta per stampaggio a partire dal tubo estruso;
- biorientate (dette in PVC-O), con caratteristiche fisico-meccaniche maggiori anche del 50% rispetto a quelle usuali di pari spessore.

Tutte le tubazioni in PVC destinate al trasporto di acque si caratterizzano per leggerezza, facilità di messa in opera e di giunzione-saldatura, resistenza chimica, elevata levigatezza e facilità di scorrimento dei fluidi, resistenza alla corrosione, resistenza agli attacchi di funghi e batteri ed in termini generali all'invecchiamento. Queste caratteristiche ed il collaudo pluridecennale in opera, in diverse condizioni ambientali, hanno giustificato la penetrazione e motivano la permanenza delle tubazioni in PVC nel trasporto di acque.

Le formulazioni a base di PVC utilizzate per la produzione di porte, finestre e tapparelle consentono l'ottenimento di manufatti rigidi, resistenti agli urti ed agli agenti atmosferici, con bassa conduttività termica e che non alimentano la combustione. Queste caratteristiche e la loro permanenza nel tempo con i manufatti in esercizio per decine di anni, stanno alla base della rapida penetrazione del PVC nel settore dei serramenti; il 50% delle finestre attualmente installate in Germania ed in Inghilterra ed il 10% di quelle installate in Italia sono in PVC. Le caratteristiche e le prestazioni dei serramenti in PVC e specificatamente delle finestre sono dettagliatamente definite in dedicate norme italiane UNI ed europee EN; queste caratteristiche comprendono:

- bassa conducibilità termica, che evita la formazione sui serramenti di condensa anche a basse temperature;

- bassa conducibilità acustica, che contribuisce a proteggere dai rumori esterni;
- elevata resistenza agli agenti atmosferici, come smog, nebbie saline ed atmosfere industriali con conseguente ridotta, praticamente nulla, esigenza di manutenzione.

Inoltre le porte e le finestre in PVC possono essere realizzate nelle tipologie, forme e dimensioni più varie ed hanno superfici ed aspetto diversi tali da poter essere inserite in qualunque contesto urbanistico ed in un amplissima gamma di tipologie costruttive.

I pavimenti in PVC vengono estesamente utilizzati negli edifici pubblici, quali ospedali, scuole e palestre; in Europa del Nord sono usati e diffusi anche nelle abitazioni private. In termini generali essi si caratterizzano per una lunga durata di vita, una eccellente resistenza all'abrasione e la ridotta necessità di manutenzione; non accumulano germi patogeni e sono facilmente sterilizzabili, consentendo l'elevata igienicità richiesta per le installazioni negli edifici pubblici ed in particolare negli ospedali. I componenti delle mescole a base di PVC che costituiscono i pavimenti vinilici sono essenzialmente quelli usuali delle formulazioni plastificate con in più additivazioni specifiche per produrre pavimenti antistatici, conduttivi, resistenti allo scivolo, con bassa improntabilità e ridotto innesco e propagazione della fiamma in caso di incendio. Su queste basi la gamma dei pavimenti vinilici disponibili è molto estesa e specifica per definite esigenze (comprese quelle estetiche) ed applicazioni; complessivamente nel 2004 circa il 60% delle pavimentazioni resilienti usate in Italia è risultato essere a base di PVC.

### **Imballaggio**

Gli imballaggi rigidi e flessibili, corrispondenti a molteplici formulazioni a base di PVC, sono variamente impermeabili ai gas, al vapor d'acqua ed alla CO<sub>2</sub> e sono destinati a contenere un'ampia gamma di prodotti quali gli alimenti, i detersivi, i medicinali ed i cosmetici. Questi imballaggi possono essere trasparenti, modellati con alveolature e cavità ottenute per termoformatura in corrispondenza alle forme dell'oggetto da contenere, come, per esempio, i blister dei prodotti farmaceutici e le vaschette per alimenti. A causa della delicatezza e criticità delle applicazioni come l'imballaggio di alimenti e di medicinali, tutti i componenti (polimero, stabilizzanti e plastificanti) delle mescole a base di PVC utilizzate, devono specificamente rispondere a definiti criteri e controlli, stabiliti da norme e leggi nazionali ed europee, di atossicità. Il quadro normativo italiano ed europeo di obbligatorio riferimento per la produzione di imballaggi per alimenti comprendono la lista positiva dei materiali (polimero e additivi) che possono essere utilizzati e controlli e verifiche sulla capacità dell'imballaggio di non danneggiare e di preservare nel tempo la qualità anche organolettica dell'alimento. In sintesi ed in termini generali, gli imballaggi a base di PVC si caratterizzano e comprendono diversi prodotti aventi le proprietà richieste dalla specifica applicazione; l'estesa gamma di prodotti comprende e si caratterizza per inerzia chimica, resistenza agli oli e grassi, bilanciata permeabilità all'ossigeno ed alla anidride carbonica ed impermeabilità agli aromi e queste caratteristiche motivano la diffusa penetrazione dei prodotti a base di PVC nell'imballaggio alimentare.

### **Cavi elettrici**

A causa della loro combinazione di proprietà, le mescole flessibili a base di PVC sono estesamente utilizzate nell'isolamento elettrico primario e secondario di cavi di trasporto di energia a tensioni fino a 6 kvolt; specificatamente esse vengono impiegate per le installazioni elettriche negli edifici, per cavi elettrici di macchinari, circuiti radio

ed apparecchiature telefoniche. Le caratteristiche che motivano questo esteso utilizzo sono l'elevata resistività elettrica, la buona resistenza dielettrica e l'eccellente robustezza meccanica in un ampio campo di temperature di esercizio. Oltre a questo, gli isolamenti elettrici a base di PVC possiedono una buona resistenza all'ossigeno, all'ozono ed alla maggior parte degli agenti chimici, una buona resistenza alla combustione con scarsa tendenza a propagare la fiamma in caso di incendio. L'ampia gamma di isolamenti elettrici a base di PVC è completamente e dettagliatamente definita nelle sue caratteristiche e prestazioni rispetto alle specifiche applicazioni di destinazione da norme e leggi nazionali ed internazionali.

Le mescole flessibili a base di PVC sono estesamente utilizzate nell'isolamento elettrico primario e secondario di cavi di trasporto di energia a tensioni fino a 6 kvolt. Le caratteristiche che motivano questo esteso utilizzo sono l'elevato isolamento elettrico, scarsa tendenza a propagare il fuoco e la lunga vita in esercizio senza invecchiamento, in accordo con le richieste delle norme e leggi che regolano in dettaglio tutto il settore dell'isolamento elettrico nei vari paesi.

### **Dispositivi medicali**

Approvate dalla Farmacopea nazionale ed internazionale per uso medicale, le formulazioni a base di PVC sono impiegate per la fabbricazione di tubazioni per dialisi, circuiti per la circolazione sanguigna, componenti per la chirurgia cardiovascolare, cateteri, tubi endotracheali, contenitori per fleboclisi, sacche per raccolta di sangue e liquidi fisiologici, guanti sterili e tende ad ossigeno per ambulatori e sale operatorie. Ai materiali utilizzati nelle applicazioni biomedicali sono richieste caratteristiche quali trasparenza e bio-compatibilità con i tessuti ed i fluidi dell'organismo umano, perfetta saldabilità, possibilità di sterilizzazione e permanenza della sterilità e resistenza alla rottura durante la centrifugazione e lo stoccaggio del sangue a basse temperature. Tutte queste caratteristiche, dettagliatamente definite e descritte nella normativa e legislazione italiana e controllate dalle competenti autorità sanitarie, sono possedute dalle formulazioni a base di PVC estesamente utilizzate in tutto il mondo.

## **14.3 Compatibilità e sostenibilità ambientale dei manufatti a base di PVC**

Le azioni umane ed i manufatti prodotti dall'uomo sono compatibili con l'ambiente quando soddisfano bisogni e richieste attuali senza compromettere e lasciare, con riferimento ai vantaggi del presente, prezzi troppo alti da pagare nel futuro; il rispetto di questo criterio realizza la sostenibilità nell'operare dell'uomo sulla terra.

In realtà ogni azione umana ed oggetto fabbricato hanno come effetto un impatto sull'ambiente; questo impatto deriva dal processo di produzione del materiale, dalla sua trasformazione in oggetto-manufatto, dalla sua vita in opera e dalla sua sorte quando diventa rifiuto.

Per essere significativa e confrontabile tra diversi manufatti che svolgono la stessa funzione e hanno la stessa prestazione in opera, la valutazione dell'impatto ambientale complessivo di un dato manufatto deve essere condotta secondo uno schema definito, standardizzato ed uniforme. La norma ISO 14040, emessa nel 1998, fornisce tale lo schema di riferimento da seguire che deve venir seguito nella valutazione dell'impatto ambientale di un manufatto; questa valutazione, viene usualmente

detta “life cycle assessment-LCA”, e viene riferita all’unità di funzione e prestazione, definita detta “unità funzionale” dello specifico manufatto. In accordo con loqueto schema della ISO 14040, l’analisi del ciclo di vita dell’unità di funzione e prestazione consiste nella compilazione e valutazione, per il sistema formato da tutti gli stadi-fasi di vita di un manufatto-unità funzionale, dei flussi (come energia e materie prime) in entrata nel sistema e di quelli in uscita (come rifiuti ed emissioni) e dei corrispondenti impatti ambientali. Specificamente, l’effettuazione del LCA di un manufatto passa attraverso:

- la preliminare definizione dell’unità funzionale da valutare e dei suoi confini per quanto riguarda le fasi di inizio , che comprende la definizione dei suoi confini di inizio vita vita (materie prime, produzione di intermedi e del manufatto), di vita in opera e e di fine vita (discarica, combustione, riciclo) del manufatto usato;
- l’elaborazione, per tutte le fasi di vita dell’unità funzionale (produzione, vita in opera e smaltimento), del diagramma di flusso di dettaglio con definizione ed attribuzione a ciascuna fase dei relativi flussi in entrata ed in uscita;
- la valutazione delle entità di modificazione ambientale che si generano nella produzione, vita in opera e smaltimento dell’unità funzionale-manufatto, compresi il consumo di energia e di materia prima ed il rilascio nell’ambiente di emissioni e rifiuti. Sulla base di queste modificazioni ambientali si definiscono le categorie di impatto ambientale rilevanti per l’unità funzionale considerata; queste, in termini generali, comprendono il consumo di risorse, il cambiamento climatico (usualmente chiamato riscaldamento globale), l’effetto sullo strato di ozono, la tossicità per l’uomo e per le acque, l’ossidazione fotochimica, l’acidificazione delle piogge e l’eutrofizzazione delle acque. Gli impatti ambientali, per ciascuna categoria vengono espressi calcolati utilizzando fattori di conversione-equivalenza che permettono di riferire l’impatto di una categoria ad una sola sostanza; così l’impatto sul riscaldamento globale di ciascuna emissione è espresso in kg equivalenti di CO<sub>2</sub> e l’impatto sul consumo di ozono è espresso in kg equivalenti di CFC11. L’insieme degli impatti ambientali di tutte le categorie considerate, ciascuna espressa da un solo valore attraverso l’uso dei fattori di conversione-equivalenza, rappresenta l’impatto ambientale complessivo, in tutta la sua vita, dell’unità funzionale-manufatto in esame;
- la normalizzazione dei risultati di impatto ambientale delle singole diverse categorie di impatto attraverso parametri di pesatura basati su conoscenze e riferimenti all’impatto globale per esempio in un dato periodo in una definita area geografica; non sempre universalmente accettati); questa normalizzazione permette di rendere sintetici e confrontabili gli impatti ambientali di unità funzionali-manufatti di uguale prestazione;
- la interpretazione dei risultati di LCA con evidenziazione dell’importanza delle singole categorie di impatto ambientale per una data unità funzionale e la definizione con eventuale decisione di specifiche azioni di modifica e miglioramento.

Valutazioni di LCA, riferite ad una data unità funzionale, effettuate in accordo alla norma ISO 14040, sono capaci di fornire forniscono le risposte adeguate per metodologia e quantitative nella sostanza, qualora esistono tutte le informazioni necessarierichieste, alle domande sulla compatibilità ambientale e sulla sostenibilità di un dato manufatto, riferito ad una definita situazione di vita, rispetto ad altri alternativi.

I manufatti in PVC e l'industria che li produce sono stati e sono estesamente esaminati e studiati per il loro impatto sull'ambiente e sull'uomo, anche perché per la buona ragione che alcuni intermedi della filiera produttiva (specificamente il 1,2 dicloroetano ed il CVM) hanno conosciuto impatti ambientali (tossicità) sull'uomo e sull'ambiente ed alcuni additivi stabilizzanti utilizzati nella trasformazione del PVC in manufatti, (specificamente gli stabilizzanti a base di piombo e quelli a base di cadmio (ora non più utilizzati) hanno pure noti impatti ambientali e tossicità. Anche lo smaltimento dei manufatti in PVC a fine vita in opera è stato ed è estesamente esaminato allo scopo di individuare e sviluppare tecnologie capaci di recuperare e riciclare le materie prime in essi contenute e trasformarle in altri manufatti utili ed allo scopo di definire l'entità dei problemi e le soluzioni per lo smaltimento dei manufatti usati in discarica ed attraverso incenerimento.

Di seguito, per rispondere alle domande sull'impatto ambientale e sulla sostenibilità dei diversi manufatti-unità funzionali a base di PVC, vengono riportati i risultati di studi estensivi di LCA effettuati nel 2004 da M. Levi del Politecnico di Milano; per dare indicazioni sulla "riciclabilità" dei manufatti in PVC alla fine della loro vita in opera, vengono riportati esempi di tecnologie industriali di riciclo operanti in Europa ed in Italia. associato all'incenerimento dei rifiuti domestici (formazione di diossine) e per definire la possibilità tecnologica e la significatività economica del riciclo dei manufatti alla fine della loro vita in opera.

#### 14.3.1 Valutazione del ciclo di vita LCA di manufatti in PVC

Per rispondere alle domande sulla compatibilità e sostenibilità ambientale dei manufatti a base di PVC, sono qui riportati, in maniera sintetica, i risultati di valutazioni di LCA, su tubi rigidi in PVC per il trasporto di acqua potabile e di fognature.

I principali indicatori di uno studio LCA sono essenzialmente di due tipi:

- **energetico** - sono i consumi d'energia necessaria a produrre l'unità funzionale (in questo caso un modello ben determinato di serramento o di avvolgibile). Li esprime il parametro **GER** (**Gross Energy Requirement**) espresso in MJ che evidenzia il fabbisogno energetico complessivo;
- **ambientale** - illustrano il consumo di risorse naturali, le emissioni in aria e in acqua e i rifiuti solidi prodotti sempre riferiti all'unità funzionale generata. Il **GWP<sub>100</sub>** (**Global Warming Potential** che è l'effetto serra potenziale a 100 anni) è espresso in Kg di CO<sub>2</sub>.

#### Tubazioni per fognatura

Per quanto riguarda le tubazioni in PVC per fognatura, la metodologia LCA è stata applicata ai sistemi in:

- **PVC-U**: tubazione per condotte di scarico interrate non in pressione, prodotte in conformità alla UNI EN 1401;
- **gres**: tubazioni in gres ceramico, verniciati esternamente ed internamente, con giunto a bicchiere in conformità alle norme UNI EN 295 parti 1-2-3;
- **polietilene corrugato**: tubo strutturato in PE ad alta densità co-estruso a doppia parete, liscia internamente di colore bianco e corrugata esternamente di colore nero, per condotte di scarico interrate non in pressione, prodotto in conformità al prEN 13576-1 e alla norma italiana UNI 10968-1;
- **polietilene compatto**: tubo compatto in PE destinati alla distribuzione dell'acqua



prodotti in conformità alla UNI EN 12201:2004, e a quanto previsto dal D.M. n. 174 del 06/04/2004.

Lo studio ha analizzato le seguenti fasi: quella produttiva e quella di posa in opera **di una precisa “unità funzionale”** e cioè di 60 metri (m) di tubazione in pressione in PVC-U compatto, semi espanso e strutturato, gres e polietilene corrugato e compatto.

Al fine di effettuare un confronto più consono alla tipologia di manufatto e di applicazione sono state considerate, oltre alle tubazioni in PVC-U compatto, anche quelle in PVC strutturato e semi espanso. Inoltre un confronto adeguato prevede l'utilizzo di diametri interni (ossia diametri utili ai fini idraulici) paragonabili. Pertanto, nello studio sono state analizzate anche le performance ambientali delle condotte in PE compatto e corrugato di diametro esterno 315.

Tabella 14.3

<i>Tubi PVC- U compatto</i>	<i>Tubi PVC-U semiespanso (tipo A)</i>	<i>Tubi PVC- U strutturato (tipo B)</i>
■ PVC-U SDR41 SN 4 kN/m <sup>2</sup> DN 250 - massa= 7,6 kg/m	DN 250 - massa= 6,3 kg/m	DN 250 - massa= 4,6 kg/m
■ PVC-U SDR41 SN 4 kN/m <sup>2</sup> DN 630 - massa= 47,1 kg/m	DN 630 - massa= 37,7 kg/m	DN 630 - massa= 28,0 kg/m

Tabella 14.4

<i>Tubi gres</i>	<i>Tubi PE corrugato</i>	<i>Tubi PE corrugato (tipo C)</i>
■ Gres SN 160 kN/m <sup>2</sup> DN 250 - massa= 51 kg/	PE corrugato SN 4 kN/m <sup>2</sup> DN 250 - massa= 2,9 kg/m (PE) DN 315 - massa= 4,6 kg/m (PE DN 315)	DN 315 - massa= 11 kg/m
■ Gres SN 95 kN/m <sup>2</sup> DN 600 - massa= 220 kg/m	PE corrugato SN 4 kN/m <sup>2</sup> DN 630 - massa= 17,7 kg/m	

L'U.F. selezionata all'inizio della trattazione è una unità tipologica non funzionale. La vera U.F. per eseguire una corretta scelta progettuale deve essere identificata nel parametro utile di progetto ovvero la **portata**. Sono stati quindi ricalcolati i parametri della LCA con U.F. = portata utile della tubazione ottenendo così i valori corretti di GER e GWP utili ad una scelta ambientalmente sostenibile.

### Tubazioni in pressione

Per quanto riguarda le tubazioni in PVC in pressione, la metodologia LCA è stata applicata ai sistemi in:

- **PVC-U**: tubazione conforme alla norma UNI-EN 1452 per condotte di acqua potabile secondo il DM n.174 del 06/04/2004;
- **ghisa sferoidale**: tubazione in ghisa sferoidale a giunto elastico “rapido” UNI 9163, rivestimento in malta cementizia d'altoforno centrifugata, esterno con strato zinco e vernice bituminosa;

- **polietilene ad alta densità:** tubazione in polietilene ad alta densità PE 100 a norma UNI EN 12201.

Lo studio ha analizzato le seguenti fasi: quella produttiva e quella di posa in opera di una precisa “**unità funzionale**” e cioè di 60 metri (m) di tubazione.

Tabella 14.5

<i>Tipologia</i>	<i>DN [mm]</i>	<i>D interno [mm]</i>	<i>PFA</i>	<i>Peso [kg/m]</i>
■ PVC-U	250	230,8	10	11,2
■ PE 100	250	221,2	10	11
■ Ghisa sferoidale	250	250	43	48

Qualora si prendano in considerazione pressioni di funzionamento maggiori di 10 bar, nel caso del PVC e del PE è necessario scegliere tubazioni più performanti che presentano pesi superiori (kg/m) e, di conseguenza, carichi ambientali maggiori.

È stata condotta un’analisi preliminare dell’influenza dell’utilizzo di scarti in PVC nel ciclo produttivo delle condotte in PVC-U.

Le simulazioni sono state condotte utilizzando come riferimento gli indicatori GER e GWP. I risultati mostrano che si può avere una riduzione di questi indicatori utilizzando PVC con contenuto di riciclo dal 10% al 50%.

I risultati dettagliati dell’analisi LCA sono oggetto di un’apposita documentazione richiedibile al PVC Forum Italia - Centro per l’Informazione sul PVC:

### 14.3.2 Recupero e riciclo dei manufatti a fine vita in esercizio

La fase di fine vita di un manufatto, dopo conclusa la fase in opera, è quella su cui è stata posta e viene attualmente posta molta attenzione per riusare, dopo appropriati trattamenti, il manufatto o per recuperare e riutilizzare, cioè riciclare, il materiale di cui il manufatto è costituito.

Esperienze e realizzazioni industriali mostrano che la raccolta di manufatti usati in PVC (es. imballaggi, finestre, pavimenti, tubi) alla fine della loro vita in esercizio e la loro separazione da materiali non PVC, attraverso specifici trattamenti e lavorazioni, permettono il recupero ed il riciclo del PVC con produzione di nuovi manufatti.

Sono estesamente commercializzati in Germania profilati per finestre con il cuore (circa il 70% del materiale) recuperato da vecchie finestre ed i rivestimenti a base di PVC dei cavi elettrici e telefonici usati, vengono normalmente, dopo appropriato trattamento, riciclati nella produzione di pavimentazioni e membrane impermeabilizzanti.

I problemi generali da affrontare e risolvere per il riciclo dei manufatti usati in PVC sono quelli (comuni alla più parte dei manufatti usati) della loro raccolta differenziata, dello sviluppo di applicazioni specifiche per il materiale riciclato e soprattutto quelli del sostenimento e della giustificazione economica di tutti i costi delle operazioni di riciclo. Una recente ed efficace tecnologia di riciclo di manufatti usati in PVC, è quella, denominata tecnologia Vinyloop [20], sviluppata dalla Società Solvay e attualmente operante in fase industriale a Ferrara (Italia).

Questa tecnologia permette di ottenere compound PVC da manufatti usati, come ad esempio i rivestimenti di cavi elettrici e telefonici, i pavimenti resilienti e gli imballaggi

rigidi e flessibili. La tecnologia Vinyloop comprende la dissoluzione, in adatti solventi, del PVC presente nei manufatti usati con sua successiva precipitazione, essiccamento e recupero; la tecnologia è a ciclo chiuso, permette di produrre PVC come compound in polvere di granulometria voluta, da cui si possono ottenere manufatti con caratteristiche fisico-meccaniche e prestazionali simili a quelle dei corrispondenti manufatti ottenuti da PVC vergine.

Il recupero dei manufatti usati in PVC, anche se ancora in fase iniziale, è sicuramente possibile ed effettuato in Italia ed in Europa industrialmente con recupero della materia prima che li costituisce.

### 14.3.3 Considerazioni conclusive

I manufatti in PVC e la corrispondente industria, hanno alla spalle 50 anni di studio ed esperienza in produzione e nelle applicazioni in molteplici settori; le tecnologie di produzione del PVC e di sua trasformazione in manufatti hanno subito modifiche ed innovazioni che le fanno aggiornate, sicure e competitive; i numerosissimi prodotti-manufatti, destinati a tutti i maggiori settori della vita civile ed industriale, hanno ben note e consolidate proprietà e prestazioni in opera; gli impatti ambientali (consumo di risorse ed effetti sull'uomo e sull'ambiente) dei prodotti valutati secondo la metodologia LCA, che prende in considerazione tutta la loro vita, risultano sostanzialmente sostenibili e competitivi rispetto a quelli dei materiali alternativi.

Specificatamente gli impatti ambientali, valutati con la metodologia LCA in accordo allo schema della norma ISO 14040 da M. Levi [18, 19] di imballaggi, tubi e finestre a base di PVC sono, in termini generali, sostanzialmente simili o leggermente favorevoli rispetto a quelli dei materiali plastici alternativi, in parte almeno favorevoli rispetto a quelli dei metalli (ghisa ed alluminio) e leggermente sfavorevoli rispetto a quelli dei materiali legno e carta. La situazione attuale di buona sostenibilità ambientale dei manufatti a base di PVC è suscettibile di miglioramento ad opera del riciclo dei manufatti usati che le tecnologie industriali in sviluppo ed estensione in Italia ed in Europa rendono sempre più realizzabile.

## 14.4 Caratteristiche della resina PVC

Il policloruro di vinile, PVC, è praticamente incombustibile e mostra una ottima resistenza agli attacchi chimici ed agli agenti atmosferici.

### 14.4.1 Materiale termoplastico

Le materie plastiche vengono usualmente suddivise in termoplastiche e termoindurenti.

Il PVC è un materiale termoplastico il che significa che se sottoposto a riscaldamento, rammollisce, ma riacquista consistenza solida se riportato a bassa temperatura e questo ciclo termico, può essere ripetuto senza alterazioni significative del materiale.

Le resine termoplastiche sono costituite da polimeri a catena lineare, cioè da lunghe catene filiformi, disposte generalmente a caso (con conformazione più probabile a matassa statistica), ma capaci di subire un certo orientamento in seguito a particolari lavorazioni a cui siano sottoposte.

Al di sopra di una certa temperatura tali molecole possono scorrere le une rispetto alle altre, di modo che il materiale può venir foggato della forma voluta. Per il PVC, il

fenomeno del rammollimento incomincia sopra 50°C, accentuandosi man mano fino al raggiungimento della “transizione vetrosa” a circa 80°C. È per questo che i manufatti in PVC rigido non si sono destinati ad utilizzi continuativi a temperature superiori a 60°C, in quanto a queste temperature perdono la loro stabilità dimensionale e le loro caratteristiche meccaniche.

Per poter formare gli oggetti è necessario che il materiale PVC sia sufficientemente plasmabile e questo per i manufatti in PVC rigido, in un intervallo di temperatura compreso tra 150°C e 220°C.

#### 14.4.2 Stabilità termica

Tutti i materiali plastici mostrano una riduzione nelle caratteristiche fisico-meccaniche all'aumentare della temperatura. Le tubazioni in materiale plastico sono dimensionate e previste per operare e resistere in opera a temperature intorno a 20°C. Se la temperatura è inferiore, si avrà in genere una maggiore tenuta e resistenza in opera del materiale; per quanto riguarda la temperatura più alta alla quale si può utilizzare una tubazione, essa dipende dalle sue condizioni di utilizzo, in pressione o a pelo libero e dal carico termico di tipo continuo o istantaneo. In realtà per migliorare le caratteristiche di resistenza alla temperatura del materiale spesso si usano particolari additivi.

Nel caso del PVC, il polimero base viene addizionato con sistemi stabilizzanti complessi costituiti usualmente di sali metallici, antiossidanti ed assorbitori di raggi UV, che sono essenziali per evitare la degradazione termica del polimero nella fase di lavorazione-trasformazione in manufatti e per proteggere poi i manufatti in opera dall'attacco foto-assi-termodegradativo da parte dell'ambiente.

#### 14.4.3 Peso molecolare

A causa del meccanismo di polimerizzazione (radicalico a catena), il PVC è costituito da catene polimeriche (macromolecole) di diversa lunghezza e peso molecolare. Essendo le lunghezze delle macromolecole costituenti qualsiasi polimero non uniforme perché dipende dalla lunghezza della catena formata durante il processo di polimerizzazione il polimero PVC viene caratterizzato ed individuato da un peso molecolare medio. Si ricorda che per ottenere manufatti in PVC con buone caratteristiche meccaniche è necessario che il polimero di partenza abbia pesi molecolari elevati e superiori ad un certo valore. In effetti, il grado di polimerizzazione (numero di molecole di monomero di cui sono costituite le macromolecole del polimero) dei polimeri PVC di impiego pratico è compreso usualmente tra 200 e 2000.

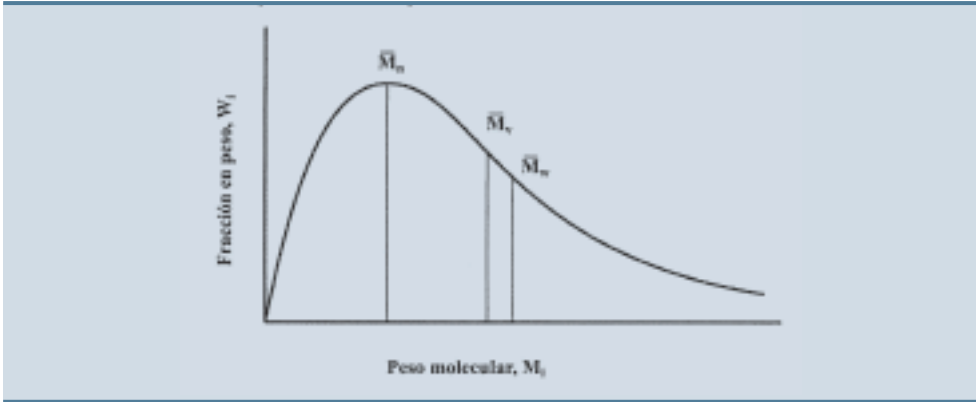
Una macromolecola è l'unione chimica di  $n$  monomeri di peso molecolare  $m$ , da cui il peso molecolare  $M$  di una macromolecola risulta:

$$M = n \times m$$

Un polimero PVC contiene macromolecole di lunghezza differente (peso molecolare  $M_i$ ) e pertanto viene caratterizzato da un peso molecolare medio. Se la media è numerica, basata sul numero delle macromolecole di diversa lunghezza il peso molecolare risultante è detto media numerica  $M_n$  ed è definito come:

$$M_n = \frac{\sum M_i n_i}{\sum n_i}$$

Figura 14.10



Il peso molecolare medio  $\overline{M}_n$  dei polimeri PVC di uso pratico è normalmente compreso tra 24000 e 85000. Se la media è ponderale, basata sul peso delle macromolecole di diversa lunghezza, il peso molecolare risultante è detto media ponderale  $\overline{M}_w$  ed è definito da:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum M_i^2 n_i}{\sum M_i n_i}$$

Le due medie, numerica e ponderale, sono coincidenti per polimeri omogenei (costituiti da macromolecole tutte della stessa lunghezza).

Il rapporto  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  costituisce un indice della eterogeneità della distribuzione dei pesi molecolari di un polimero e per i PVC commerciali più usati esso è compreso normalmente tra 2 e 5 a causa del fatto che le polimerizzazioni industriali non sono condotte in modo isoterma.

La misura diretta del peso molecolare di un polimero si effettua con determinazioni di proprietà fisiche di soluzioni diluite del polimero stesso; la misura della pressione osmotica di una soluzione di polimero (pressione osmotica che è in funzione del numero di molecole disciolte) permette, ad esempio di definire il peso molecolare media numerica  $\overline{M}_n$ , mentre, ancora ad esempio) la misura della luce diffusa permette di definire il peso molecolare medio ponderale  $\overline{M}_w$ .

Per scopi di semplicità strumentale e rapidità, il peso molecolare medio del polimero PVC disciolto in appropriati solventi (come ad esempio cicloesano o tetraidrofurano) viene definito mediante misure di viscosità di soluzioni diluite, avendo prima stabilita una relazione tra viscosità e peso molecolare del polimero PVC. Su queste basi, i pesi molecolari dei polimeri PVC sono indicati da un valore K, che è proporzionale e direttamente legato alla viscosità delle soluzioni di PVC misurate.

#### 14.4.4 Indice di viscosità e valore K

Come noto la viscosità di una soluzione misura la resistenza al suo scorrimento e nel caso di soluzioni polimeriche questa resistenza è specificatamente influenzata dal numero e dalle dimensioni delle macromolecole disciolte.

La caratterizzazione della viscosità di soluzioni per definire il peso molecolare del polimero PVC disciolto comporta la determinazione della viscosità relativa  $\eta_r$  di una solu-

zione di data concentrazione di PVC in cicloesano, misurando il tempo di passaggio della soluzione attraverso il capillare di un viscosimetro Ubbelohde o Ostwald ed è data da:

$$\eta_r = \frac{\text{tempo della soluzione}}{\text{tempo del solvente}} = \frac{t}{t_0}$$

In termini generali l'indice di viscosità  $IV$  di una soluzione è legato alla viscosità relativa di soluzioni di concentrazione e attraverso la relazione:

$$IV = \frac{\eta_r - 1}{c} \quad (ml / g)$$

dove la concentrazione  $c$  è in grammi/ml di PVC in soluzione ed il valore  $K$  che si utilizza per indicare industrialmente e commercialmente il peso molecolare dei polimeri PVC è legato alla viscosità relativa di una soluzione di concentrazione dalla relazione empirica stabilita da H. Finkentscher nel 1932

$$\log \eta_r = \left( \frac{75k^2}{1 + 1,5kc} + k \right) c$$

dove  $K=1000k$ .

La tabella 14.6 qui di seguita riporta i dati di valore  $K$  di una serie di polimeri PVC, come ottenuti da misure di viscosità a 25°C di soluzioni di concentrazione pari a 0,5 gr/100 ml di polimero in cicloesano ed i corrispondenti pesi molecolari media numerica e media ponderale ottenuti con misure osmotiche e di diffusione della luce rispettivamente. Come noto, per i polimeri PVC, all'aumentare del valore  $K$ , aumentano resistenza meccanica, stabilità termica e tutte le proprietà. Quando aumenta il valore  $K$ , la resistenza meccanica, la stabilità termica, tutte le proprietà meccaniche del materiale aumentano, ma diminuisce la sua lavorabilità.

Tabella 14.6

Valore $K$ 0,5g/100 ml cicloesano a 25°C	Viscosità specificata 0,5g/100 ml cicloesano a 25°C	Peso molecolare $\bar{M}_n$	Peso molecolare $\bar{M}_w$
■ 45	0,25	20000	40000
■ 50,5	0,31	30000	54000
■ 55	0,37	36000	70000
■ 60,6	0,45	45000	100000
■ 65,2	0,53	55000	140000
■ 70,5	0,63	64000	200000
■ 75,1	0,73	73000	260000
■ 80,1	0,85	82000	340000
■ 83,2	0,93	91500	480000

#### 14.4.5 Cristallinità

Il PVC è un materiale sostanzialmente amorfo, a causa della quasi totale atatticità della configurazione delle macromolecole che porta a disposizioni spaziali non regolari della maggior parte degli atomi di cloro nelle catene. In realtà, le caratteristiche fisico-meccaniche del PVC, come ad esempio l'elevata rigidità del PVC rigido, più che alla sua limitata cristallinità, sono associate ai forti legami di polari C<sup>+</sup>- Cl<sup>-</sup> delle diverse macromolecole vicinali.

Un certo grado di cristallinità può essere raggiunto facendo in modo che la disposizione degli atomi e delle catene sia più ordinata. Comunque, il tasso di cristallinità non supera il 10-15%.

L'elevata rigidità del PVC è da attribuirsi all'accumulo tra le catene di intense forze bipolari di unione. Il PVC infatti contiene cloro, atomo di grande dimensione e alta polarità.

### 14.5 Proprietà del PVC

Le resine PVC attualmente più utilizzate nella produzione di tubazioni rigide sono costituite da particelle-granuli di diametro medio nell'intorno di 150 µm con distribuzione dimensionale nell'intervallo da 50 a 200 µm, hanno densità apparenti comprese tra 0,5 e 0,6 gr/cm<sup>3</sup> con buon riempimento dello spazio e porosità delle particelle-granuli nell'interno di 0,3 cc/gr (vuoti all'interno delle particelle-granuli. Queste caratteristiche generali assicurano da una parte un buon scorrimento del PVC granulo-particelle (scorrimento "omogeneo" come quello di un fluido e dall'altra una intima interazione con gli additivi (stabilizzanti, lubrificanti e cariche) ed una lavorazione uniforme nella trasformazione-produzione dei manufatti.

I materiali plastici sottoposti a trazione si deformano mostrando il comportamento viscoelastico schematizzato in figura 14.11 per un campione. Il valore della resistenza meccanica in trazione, come mostrato in figura, si riferisce ad una sollecitazione rapidamente crescente nel tempo tale da produrre la deformazione e la rottura in circa 30 secondi; in questo caso la curva sforzo-deformazione ha un andamento lineare con proporzionalità tra sforzo e deformazione secondo la legge di Hooke dei materiali elastici, solo nel primo tratto, sino ad un valore di deformazione  $\epsilon$  di circa 1% della lunghezza totale del campione.

Oltre a questo limite, la curva ha un andamento che presenta allungamenti gradualmente crescenti in rapporto all'incremento di carico. Questo comportamento è messo meglio in evidenza se lo stesso campione di misura (provetta) è sottoposta ad uno sforzo costante inferiore al limite di snervamento come mostrato in fig. 14.12: ad una deformazione istantanea elastica, fa seguito una deformazione permanente che aumenta progressivamente nel tempo.

A questa deformazione (che viene chiamata *creep*) fa riscontro una diminuzione di resistenza per rilassamento a fatica, che può portare alla rottura ad un carico inferiore a quello della rottura istantanea.

A differenza dei materiali elastici, per i quali la curva sforzo deformazione non dipende dal tempo di applicazione del carico, per i materiali viscoelastici si ottengono più curve sforzo-deformazione con tempi diversi di applicazione del carico.

Come conseguenza di questo comportamento i valori di tensione ammissibile da introdurre nel calcolo degli spessori dei tubi in PVC devono essere ricavati da prove di

durata con sollecitazione costanti nel tempo alla temperatura di operatività dei tubi.

Le tubazioni in materiale termoplastico sono caratterizzate da buona flessibilità e da una relativamente elevata deformazione a rottura; inoltre hanno inoltre una espansione lineare circa 6-20 volte maggiore dell'acciaio, una buona capacità di isolamento termico e una buona resistenza chimica.

Per le tubazioni in PVC rigido si riportano tabelle in cui vengono elencati in dettaglio gli agenti chimici cui esse resistono; in particolare la resistenza chimica è ottimale

Figura 14.11 - Curva di trazione a 20°C velocità 25 mm/min.

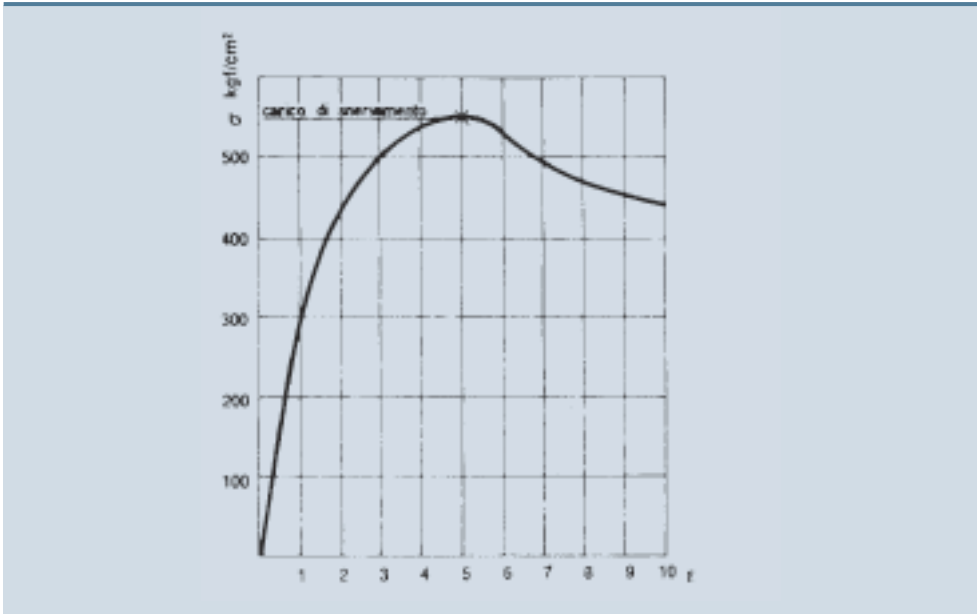


Figura 14.12 - Curva tipica di scorrimento viscoelastico nel tempo, a temperatura costante.

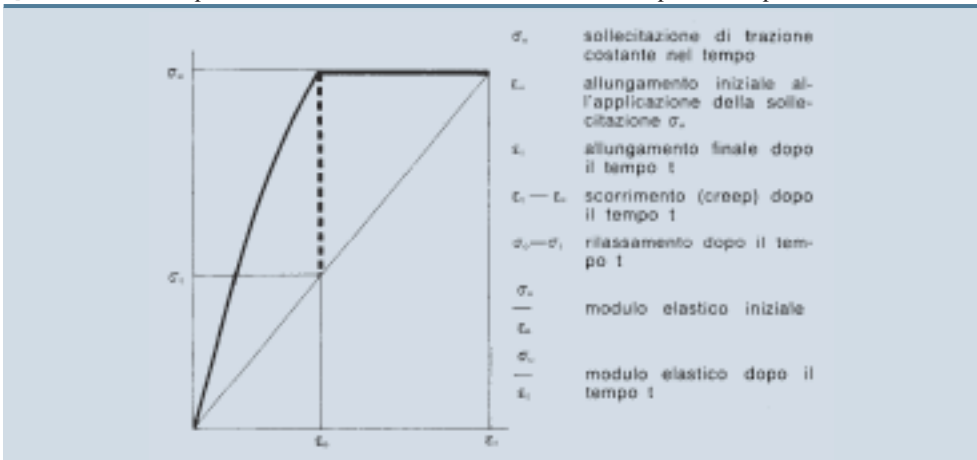




Tabella 14.7

■ Massa volumica	1,38-1,4 kg/dm <sup>3</sup>
■ Carico unitario a snervamento	≥ 48 MPa
■ Modulo elastico	2700-3000 MPa
■ Massima tensione ammissibile	10-12,5 MPa
■ Allungamento alla rottura nominale	10-50%
■ Resistenza elettrica superficiale	≥ 10 <sup>12</sup> Ω
■ Coefficiente di dilatazione	(60÷80) · 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
■ Conduttività termica	0,15 W/m · K
■ Allungamento a snervamento	≤ 10%
■ Temperatura di deformazione al calore HDT / A 1,8 MPa	65-75°C
■ Coefficiente di allungamento longitudinale (23-55°C)	7-8 10 <sup>-5</sup> /K
■ Combustibilità UL 94 per spessore 1,6 mm	V-0 classe
■ Costante dielettrica a 100 Hz	3,5
■ Fattore di perdita dielettrico a 100 Hz	110-140 10 <sup>-4</sup>
■ Resistenza di penetrazione specifica (alla perforazione)	>10 <sup>13</sup> Ohm
■ Resistenza di superficie specifica	10 <sup>14</sup>
■ Rigidità elettrica	20-40kV/mm
■ Valore comparativo delle formazione di fuga CTI/A	600

per mezzi acidi. I tubi in PVC destinati al trasporto di acqua potabile, sono completamente descritti nelle loro prestazioni funzionali dalle leggi italiane ed europee esistenti e non devono alterare le caratteristiche dell'acqua in alcun aspetto compreso l'odore ed il sapore.

Inoltre le tubazioni plastiche, a partire da quelle in PVC, mostrano nell'uso in opera, minor formazione di film, biologico, rispetto a quello che si forma su tubazioni costituite da altri materiali.

In termini generali i materiali plastici non sono completamente immuni alla diffusione molecolare e la permeabilità di varie sostanze varia a seconda del materiale, aumentando comunque al crescere della temperatura.

La resistenza all'usura è buona ed adeguata agli utilizzi. Inoltre essi invecchiano più velocemente se sottoposti alla radiazione ultravioletta e per evitare questo fenomeno, si usano degli stabilizzanti nei processi di produzione dei materiali base e dei corrispondenti manufatti.

Alcune delle principali e più significative caratteristiche fisiche del PVC sono riportate nella tabella 14.7.

## 14.6 Qualità del PVC rigido

I tubi e i raccordi in PVC rigido (non plastificato) per la loro eccezionale resistenza agli agenti chimici hanno sin dall'inizio richiamato l'attenzione e l'interesse dei progettisti e degli installatori di condutture per il convogliamento e la distribuzione di acqua potabile. Ciò particolarmente in quelle regioni nelle quali la natura acquitrinosa e salmastra del terreno comprometteva la durata dei tubi metallici e cementizi. Il problema della resistenza alla corrosione si pone per molti terreni ed è reso ancor più critico dall'estendersi delle condutture elettriche e correnti vaganti e dalla conseguente corrosione elettrolitica dei tubi metallici.

Il PVC, chimicamente inerte nei confronti dei sali disciolti nell'acqua, evita le incrostazioni, prevalentemente calcaree, che in molti casi si formano sulla superficie interna dei tubi metallici, riducendo la sezione utile e quindi la portata in esercizio: incrostazioni che, data la loro natura nodulare e porosa, possono essere ricettacolo di microrganismi vegetali e animali che, se non sono nocivi, influiscono più o meno sensibilmente sulla purezza dell'acqua e sulle sue caratteristiche organolettiche. Inoltre, poiché la disponibilità di acqua di sorgente o di pozzi artesiani è alquanto ridotta, si pone sempre più impellente l'utilizzazione di acqua dei fiumi e dei laghi in grandi impianti di filtrazione e potabilizzazione, che utilizzano e si basano sull'utilizzo di reagenti chimici.

I tubi di PVC, oltre resistere alla corrosione chimica ed elettrochimica ed avere una superficie liscia e non incrostante, assicurano una praticamente assoluta impermeabilità evitando ogni possibile diffusione di sostanze nocive dal terreno circostante. Essi presentano altre caratteristiche vantaggiose, quali:

- una elevata resistenza alla degradazione per invecchiamento o per azione dell'ossigeno atmosferico e una completa resistenza all'attacco di funghi, muffe ed agenti atmosferici;
- una portata superiore ai tubi metallici o cementizi, data la loro superficie liscia e il basso coefficiente di scabrezza, che consente di mantenere minime perdite di carico anche nel tempo;
- una certa flessibilità che consente una adattabilità alle ondulazioni e agli eventuali assestamenti del terreno senza comportare sollecitazioni dannose ai giunti, e una certa elasticità che riduce l'entità delle sovrappressioni dovute ai colpi d'ariete;
- una leggerezza che consente notevoli economie nelle spese di trasporto e di posa;
- una facilità di installazione dovuta alla buona lavorabilità del materiale; una facilità di giunzione dei singoli elementi con bicchieri o manicotti incollati o con giunzioni con guarnizione elastomerica, che garantiscono in ogni caso una ottima tenuta;
- una garanzia di qualità definita dalla conformità alle norme nazionali UNI ed europee EN vigenti.

## 14.7 Trasformazione del PVC

### 14.7.1 Trasformazione del PVC

La trasformazione del PVC nei prodotti finiti manufatti destinati al mercato avviene con tecnologie (tecniche e formulazioni) diverse a seconda della forma del manufat-

to che si intende realizzare. Nei processi di trasformazione vengono sempre aggiunti al polimero PVC degli additivi che proteggono il polimero durante la lavorazione e permettono di migliorare le caratteristiche del manufatto risultante in funzione della sua destinazione d'uso finale.

#### 14.7.2 Gelificazione

La lavorazione di una miscela di PVC ed additivi comprende la disgregazione dei granuli-particelle di PVC con loro successiva fusione parziale e ricompattazione. Questo processo, usualmente definito gelificazione, ha luogo nelle macchine trasformatrici (estrusori, calandre, presse ad iniezione) che forniscono alla miscela lavorata energia termica e meccanica e portano la miscela ad elevate temperature localizzate (superiori a 200°C). La gelificazione ottimale della miscela, che non corrisponde alla sua fusione completa, è essenziale per il raggiungimento del massimo per le caratteristiche fisico-meccaniche del manufatto in PVC prodotto e chiaramente le condizioni (tempi, temperature, energia termica e meccanica fornite), di lavorazione per realizzare la gelificazione ottimale variano con il peso molecolare (valore K) e con le caratteristiche fisiche (densità, porosità e distribuzione dimensionale) del polimero utilizzato.

#### 14.7.3 Stabilità termica

La trasformazione del PVC in manufatti richiede sempre l'aggiunta di stabilizzanti termici che evitano e riducono la propagazione della degradazione termica, con sviluppo di acido cloridrico, del PVC durante la fase di gelificazione e di lavorazione.

Gli additivi più utilizzati per la stabilizzazione termica del PVC sono saponi metallici, composti organici ed organometallici.

Oltre a proteggere il PVC durante la trasformazione, gli stabilizzanti hanno il compito di impedire o quanto meno di rallentare il processo di deterioramento che il PVC può subire per effetto del calore, della luce e dell'ossigeno, quando il manufatto finale è in opera.

#### 14.7.4 Lubrificanti

I lubrificanti favoriscono la formatura a caldo del PVC. I lubrificanti, specificatamente quelli definiti esterni, utilizzati nella trasformazione del PVC hanno essenzialmente la funzione di ridurre l'attrito tra la macchina trasformatrice e la miscela di PVC che viene lavorata, che così scorre più facilmente. I lubrificanti più utilizzati sono a base di stearati di zinco, magnesio, calcio e alluminio e vengono aggiunti alla resina in basse percentuali (meno dello 0,5%).

L'azione dei lubrificanti deriva essenzialmente dalla natura della catena alifatica della parte idrocarburica; la differenza di lunghezza, di ramificazioni e i gruppi sostituiti presenti nella parte idrocarburica all'azione lubrificante attraverso la solubilità e compatibilità con la miscela polimerica e le parti metalliche della macchina trasformatrice ed attraverso l'interazione sinergica con lo stabilizzante.

#### 14.7.5 Pigmenti

Sono prodotti utilizzati per impartire colore di manufatti in PVC e per migliorare eventualmente nel contempo alcune caratteristiche del PVC; sono usualmente inorganici, pigmenti organici e coloranti organici veri e propri. I pigmenti inorganici sono gene-

ralmente ossidi metallici e hanno una ottima stabilità alla luce e al calore, ma danno usualmente origine a prodotti opachi. I pigmenti organici sono meno resistenti al calore, ma danno una maggiore brillantezza al manufatto finito e sono disponibili in una più ampia gamma di colori.

I coloranti organici sono usati soprattutto per i materiali trasparenti o traslucidi. Per i manufatti in PVC i colori più correntemente utilizzati sono il nero, il grigio, l'azzurro, verde, arancione, rosso, giallo, avorio.

#### 14.7.6 Altri additivi

*Le cariche o i riempitivi*, costituiti prevalentemente da materiale inorganico inerte, hanno essenzialmente il compito di far diminuire il costo del prodotto finito. Talvolta la loro aggiunta può migliorare anche alcune caratteristiche del manufatto, quali la stabilità termica, le proprietà meccaniche ed elettriche, la resistenza agli agenti chimici; quasi sempre i riempitivi migliorano la stabilità dimensionale dei manufatti prodotti nelle operazioni di stampaggio riducendo i ritiri. Nel PVC si utilizzano riempitivi inorganici, quali il carbonato di calcio, ed il caolino, che riducono il carico di rottura a trazione del manufatto in PVC ottenuto, ma ne aumentano la rigidità e la durezza e talvolta anche le caratteristiche elettriche.

Simili ai riempitivi sono gli *additivi rinforzanti*, costituiti da materiali fibrosi (come fibre di vetro e polimeriche la cui presenza in formulazione migliora la resistenza a trazione dei corrispondenti prodotti).

I plastificanti sono liquidi ad alto punto di ebollizione o solidi a basso punto di fusione, in genere esteri di acidi organici quali italoico, adipico, citrico. Essi si inseriscono fra le catene polimeriche riducendone le forze attrattive intramolecolari; la loro presenza trasforma così un polimero duro e rigido in un materiale morbido e flessibile. Un buon plastificante deve innanzi tutto essere compatibile con il polimero con cui è messo a contatto, cioè non deve tendere a demiscelarsi ed a migrare verso la superficie (fenomeno dell'essudazione).

In termini generali i plastificanti più utilizzati hanno buona compatibilità con il PVC, bassa volatilità per non evaporare durante la vita in opera del manufatto con conseguente infragilimento, bassa solubilità nei mezzi con i quali viene a contatto il prodotto finito, né essere un prodotto tossico; deve inoltre essere dotato di una buona stabilità alla luce e al calore. Di solito non si fa uso di una unica sostanza, ma di una miscela di plastificanti diversi.

Gli *agenti rigonfianti-espandenti* servono per la produzione della materie plastiche espanse; sono sostanze che in lavorazione, all'atto della formatura del manufatto nella macchina trasformatrice si decompongono per reazione chimica o per effetto del riscaldamento con lo sviluppo di gas o vapori che fanno rigonfiare ed espandere la massa fusa impartendole una struttura cellulare.

Ultimamente è stata sviluppata una tubazione particolarmente adatta al trasporto di acqua potabile in pressione perché può essere prodotto con PVC additivato con stabilizzanti organici che lo rendono completamente atossico. Si utilizzano a questo proposito sistemi di stabilizzazione calcio-zinco, quindi privo di metalli pesanti. Il nuovo sistema stabilizzante consiste in una miscela solida multicomponente, formata da sostanze organiche e da costabilizzanti con effetto sinergico. Le molecole organiche, grazie ai loro centri nucleofili molto attivi, migliorano il colore, mentre i costabilizzanti agiscono principalmente come neutralizzatori dell'acido cloridrico. Tale

composto ha mostrato una ottima stabilità termica con valori significativi e in linea con quelli previsti per i tubi in pressione in PVC. I test hanno addirittura mostrato che lo stabilizzante organico migliora le prestazioni meccaniche dei tubi rispetto agli stabilizzanti al piombo o al calcio-zinco e soddisfano le specifiche della norme EN con risultati migliori alle prove di gelificazione, Vicat e alle prove d'urto. Questa tubazione è stata inoltre concepita per un mercato in cui è crescente la sensibilità verso la salvaguardia dell'ambiente. Lo stabilizzante organico utilizzato, grazie alla sua stabilità termica, consente il riciclaggio e lo smaltimento dei tubi in PVC riducendo in tal modo i rifiuti.