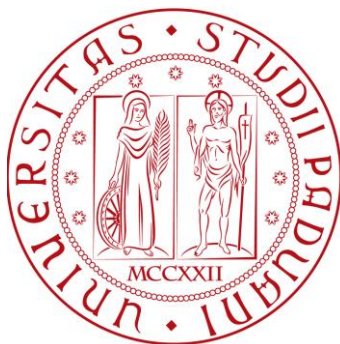


Università degli studi di Padova
Facoltà di Ingegneria

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA – SETTORE MATERIALI
CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI



TESI DI LAUREA TRIENNALE

CARATTERIZZAZIONE E VALUTAZIONE DELLA COMPATIBILITA' DI POLIMERI TERMOPLASTICI NELLE MESCOLE BITUMINOSE

Relatore: Prof.ssa Giovanna Brusatin

Correlatori: Ing. Franco Bevilacqua
Dott. Luciano Vacilotto

Laureanda: Eleonora Babbo

Anno Accademico 2010-2011

INDICE

INTRODUZIONE	4
CAPITOLO 1 - Azienda NOVAGLASS® S.r.l.	6
1.1 – Presentazione	6
1.2 – Produzione	7
CAPITOLO 2 - La membrana bitume – polimero	8
2.1- Che cos'è la membrana bitume-polimero	8
2.2- Caratteristiche fisiche	9
2.3 – Membrane prodotte	9
CAPITOLO 3 – Materie prime della massa impermeabilizzante: il bitume ed il polimero	
3.1 – Il bitume	11
3.1.1 - Origine	11
3.1.2 - Caratteristiche chimico-fisiche	11
3.1.3 – Bitumi modificati	13
3.1.3.1 – Compatibilità con il polimero	14
3.1.3.2 - Scelta del bitume in base al polimero modificante	14
3.2 - Il polimero	15
3.2.1 – Caratteristiche chimico-fisiche	15
3.2.1.1 – Tatticità e cristallinità	16
3.2.2 – Polimeri termoplastici	16
3.2.2.1 – Il Polipropilene	16
3.2.3 – Polimeri elastomerici termoplastici	17
3.2.3.1 – Il copolimero Stirene-Butadiene-Stirene	18
3.3 – Inversione di fase: come avviene la miscelazione tra bitume e polimero	19
3.3.1 – Qualità dell'inversione di fase	20
CAPITOLO 4 – Strumentazione e prove di laboratorio	23
4.1- Dimensimetro per solidi	23
4.2- Melt Flow tester	23
4.3- DSC	24
4.4- Dinamometro	24
4.5- Shore 00	26

4.6- Penetrometro	26
4.7- R&B	27
4.8- Viscosimetro Brookfield	27
4.9- Prova flessibilità a freddo	28
4.10- Microscopio a fluorescenza	28
CAPITOLO 5 – Esperienza: studio del comportamento di polimeri termoplastici nelle mescole bituminose create alla Novaglass	
5.1 - Caratterizzazione dei polimeri	29
5.1.1 – Densità	30
5.1.2 – Analisi termica con il metodo DSC	30
5.1.3 - Melt Flow Index	32
5.2 - Mescole di sperimentazione	33
5.2.1 - Mescole autoadesive	33
5.2.1.1 – MR 05 MT come polimero adesivizzante	34
5.2.1.2 – MR 02L come polimero adesivizzante	35
5.2.2 - Mescola plastomeriche	37
5.2.2.1 – MR 05 MT come polimero termoplastico	37
5.2.2.2 – AR 05 come polimero termoplastico	39
5.2.3 – Mescole elastomeriche	40
CONCLUSIONI	41
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	44

INTRODUZIONE

La caratteristica principale della membrana bitume-polimero è quella di avere un'ottima capacità di impermeabilizzazione e per questo trova applicazione come impermeabilizzante, soprattutto nel settore dell'edilizia, nelle coperture e fondazioni.

Questo prodotto iniziò a svilupparsi con la scoperta della polimerizzazione stereospecifica del polipropilene da parte del professor Natta. Il polipropilene atattico (APP) è un prodotto secondario della produzione del polipropilene isotattico (IPP) e, non essendo adatto per la formazione di polimeri altamente cristallini, venne utilizzato come modificante del bitume, essendo uno dei materiali che ha maggior compatibilità con quest'ultimo. In questo modo il bitume acquista caratteristiche prossime a quelle del polimero modificante e la lega bitume-polimero presenta le caratteristiche oltre che di impermeabilità anche di elasticità, flessibilità alle basse temperature e di avere elevati punti di rammollimento.

A questa massa impermeabilizzante viene abbinata un'armatura, in tessuto non tessuto di poliestere, per conferire maggiori proprietà meccaniche rendendo così il prodotto un vero e proprio materiale composito dalle elevate prestazioni meccaniche.

La qualità di una membrana si determina in base all'impermeabilità, ma questa caratteristica è già garantita dalla naturale incompatibilità con l'acqua dei componenti che costituiscono la massa impermeabilizzante, e ad una serie di parametri altrettanto importanti, come quelli relativi alle caratteristiche fisiche, termiche e meccaniche, che riguardano essenzialmente la miscela bitume-polimero.

L'obiettivo di questa tesi è quello di studiare e valutare la bontà di tre nuovi polimeri termoplastici, appena giunti in Novaglass e non ancora studiati né commercializzati; forniti infatti in piccole quantità da un centro di ricerca, analizzandone le proprietà e soprattutto cercando di capire se, inseriti in formulati standard, riescono a dar luogo a masse impermeabilizzanti dalle caratteristiche meccaniche, reologiche, fisiche e termoplastiche tali poi da essere avviate alla produzione su scala industriale.

Non avendo molte informazioni riguardanti tali polimeri, perché mantenute segrete, si è cercato innanzitutto di caratterizzarli singolarmente con gli strumenti a disposizione dell'azienda, ricavando informazioni utili da sfruttare nel momento in cui si dovrà scegliere il o i polimeri da provare ad abbinare con un ben preciso bitume. Successivamente è stato verificato il comportamento dei polimeri nei compound, dopo averli mescolati

meccanicamente con il bitume, in particolare è stata verificato se c'è compatibilità tra polimero e bitume usato in azienda e se le caratteristiche termiche, meccaniche e fisiche delle leghe bitume-polimero quotidianamente prodotte dalla Novaglass si mantengono o vengono migliorate.

L'elaborato inizia con una breve presentazione dell'azienda, delle membrane bitume-polimero e prosegue con degli approfondimenti sulle materie prime: il bitume e i polimeri, trattando anche le problematiche relative alla compatibilità tra questi due componenti. In seguito vengono descritti gli strumenti relativi alle prove effettuate in laboratorio e le mescole studiate, con le rispettive osservazioni sui dati ottenuti. Infine vengono valutati i comportamenti dei vari polimeri all'interno delle mescole prodotte e tratte le conclusioni.

CAPITOLO 1 – AZIENDA NOVAGLASS® S.r.l.

1.1 - Presentazione

Novaglass, azienda produttrice di membrane impermeabilizzanti bitume-polimero, nasce nel 1983. Grazie all'apporto di pluriennali esperienze maturate sia nel settore dei prodotti impermeabilizzanti che in quello della petrolchimica, ha registrato un continuo trend positivo di crescita sino a divenire, nel panorama nazionale ed estero, un'azienda di riferimento nel settore



Figura 1- Stabilimento Novaglass

L'insediamento produttivo è strutturato su un'area coperta di 11.000 mq. inserito in un parco verde di 100.000 mq. Due linee di produzione di moderna concezione ed un laboratorio attrezzato con apparecchiature e strumentazioni tecnologicamente avanzate, sono gestiti da collaboratori altamente qualificati. Proprio la professionalità di quest'ultimi e la flessibilità dell'assetto operativo, hanno reso Novaglass un'azienda che trova nell'affidabilità e nella dinamicità le sue doti migliori.

Il continuo investimento nell'innovazione degli impianti, nella ricerca di nuovi prodotti e nell'ottimizzazione di quelli esistenti, la vocazione al miglioramento delle diverse funzioni, che vanno dalla programmazione ai controlli sulle materie prime e sulla produzione, l'attività di ricerca e sviluppo, la progettazione, la consulenza e l'assistenza tecnica totale, hanno facilitato l'acquisizione nel 1996 della certificazione sul Sistema di Qualità Aziendale, secondo la norma ISO 9001. Con il raggiungimento di questo traguardo, l'intera gamma dei prodotti impermeabilizzanti Novaglass è in grado di soddisfare qualsiasi richiesta dei diversi settori di applicazione.

1.2– Produzione

Gli stabilimenti di Salgareda dispongono di 2 linee di produzione ad elevata automazione. Il ciclo produttivo è costantemente monitorato da sistemi informatici controllati da personale qualificato e può essere suddiviso in 5 fasi fondamentali:

1- Fase di stoccaggio delle materie prime, controllo e selezione: viene eseguita seguendo le indicazioni del nostro laboratorio che è preposto alla pianificazione dei formulati utilizzati per le nostre mescole.

2- Fase di preparazione delle mescole, totalmente automatizzata, che permette di raggiungere standard qualitativi assoluti, a garanzia del prodotto finito.

3- Fase di impregnazione in linea, dove viene data una forma fisica al manufatto; in questa fase gli operatori procedono alla verifica e registrazione di tutti i parametri produttivi, elementi fondamentali per garantire la rintracciabilità del prodotto.

4- Fase di controllo del manufatto: viene eseguita in linea durante il processo produttivo per i parametri dimensionali ed estetici, in laboratorio per tutti gli altri parametri riportati in scheda tecnica. Solo dopo la valutazione dei nostri tecnici, il prodotto ottiene la conformità e può essere spedito.

5- Fase di stoccaggio del prodotto finito, totalmente automatizzata, che permette realizzare consegne al cliente in tempi sensibilmente ridotti.

CAPITOLO 2 – LA MEMBRANA BITUME-POLIMERO

L'affermarsi delle tipologie costruttive a copertura piana e il diffondersi in edilizia dell'impiego del cemento armato portò a strutture più esili e leggere che male si adattavano alle classiche tecnologie di impermeabilizzazione, come il catrame o il bitume, favorendo quindi la ricerca di prodotti alternativi più leggeri come la membrana bitume-polimero.

In questo capitolo si intende fornire una presentazione della membrana bitume-polimero, delle tipologie prodotte, delle sue caratteristiche e dei criteri per determinarne la qualità.

2.1 – Che cos'è la membrana bitume-polimero

La membrana bitume-polimero è un materiale composito che nasce dalla sinergia di due componenti: un compound bituminoso a base di bitume modificato con polimeri e un'armatura.

Il compound bituminoso è costituito da bitume, polimeri di tipo plastomerico od elastomerico, una carica inerte di natura minerale e altri additivi. Le caratteristiche della membrana dipenderanno dai rapporti bitume/polimero/additivi.

L'armatura conferisce alla membrana maggiori proprietà meccaniche, funge da supporto alla massa impermeabilizzante, conferisce stabilità dimensionale e consente la ripartizione dei carichi applicati. In commercio esistono numerosi tipi di armatura, principalmente si utilizzano velo-vetro, vetro tessuto, poliestere non tessuto, poliestere tessuto, fogli di alluminio.

La membrana viene rifinita sia sulla faccia interna che sulla faccia esterna, in quella esterna con una sabbia fine o con una graniglia a base di ardesia, se la membrana costituisce la parte più esterna della copertura, per impedire che i fogli possano attaccarsi tra loro una volta imballati apportando difficoltà durante la fase di posa in opera, per ostacolare i fenomeni di invecchiamento da raggi UV e per consentire la calpestabilità della membrana una volta applicata. Nella faccia interna invece, per evitare che le superfici di membrana arrotolata si attacchino tra loro, viene applicato un leggero film in polietilene a bassa densità che nella fase di posa in opera brucia.

Per quanto riguarda la messa in opera, l'operatore applica il prodotto attraverso la fiamma di un cannello alimentato a gas che provoca la fusione parziale della faccia interna della membrana e quindi l'adesione alla superficie da impermeabilizzare.

2.2 – Caratteristiche fisiche

La capacità di impermeabilizzazione è il principale requisito ma, come già detto, non è sufficiente per realizzare una membrana di qualità infatti quest'ultima deve avere anche buone caratteristiche fisico – meccaniche.

Il mezzo deve essere isotropo e avere un comportamento elastico alle basse deformazioni; una buona adattabilità plastica, una facile adesione al supporto ed un'elevata stabilità dimensionale. Per stabilità dimensionale si intende che in presenza di sbalzi termici o durante lo svolgimento delle sue funzioni, la dilatazione e la contrazione sia in direzione longitudinale che trasversale, devono essere molto limitate (0.05 – 0.1 %) per evitare che si vengano a creare tensioni nella membrana e nei punti di saldatura, o che ci sia un ingobbamento con distacco. Il comportamento della membrana nell'intervallo di temperature di utilizzo comprese tra la temperatura di flessibilità a freddo e la temperatura di stabilità di forma a caldo deve essere costante. Le caratteristiche del prodotto devono durare nel tempo nonostante sia sottoposto a degradazione termica e chimica, all'azione di agenti atmosferici e all'esposizione ai raggi UV. Fondamentale è la saldabilità via fiamma, tra due membrane o tra supporti compatibili, per evitare il distacco o che vengano compromesse le capacità isolanti. Inoltre non devono essere ceduti composti inquinanti verso l'ambiente o le superfici applicate; deve avere un alto potere isolante verso la corrente elettrica e non deve essere aggredibile da muffe, batteri e altri organismi. Questi sono solo alcuni dei parametri che devono essere tenuti sotto controllo durante la manifattura di membrane impermeabilizzanti; categoria di prodotti inoltre da poco entrata tra quei beni che per essere venduti all'interno dell'Unione Europea richiedono la marcatura CE, perciò per ulteriori approfondimenti si rimanda alla norma EN 13707:2004 e ai suoi allegati.

2.3– Membrane prodotte

La possibilità di utilizzare differenti tipi di materiale, soprattutto differenti tipi di polimero, ha permesso di ottenere vari prodotti adattati alle differenti necessità, tra le quali si individuano:

- membrane bitume – polimero plastomeriche (polimeri poliolefinici saturi APP, PAO, EPR, ecc)
- membrane bitume – polimero elasto-plastomeriche; (elastomeri di tipo termoplastico, SBS e SIS)
- membrane bitume – polimero speciali (A seconda degli additivi con i quali viene prodotta la massa impermeabilizzante è possibile fornire proprietà antiradice, antifiama, barriera al vapore, traspiranti, antirumore, ecc)

(In questo settore si preferisce utilizzare il termine elastomerico piuttosto che termoplastico per indicare materiali con comportamento plastico.)

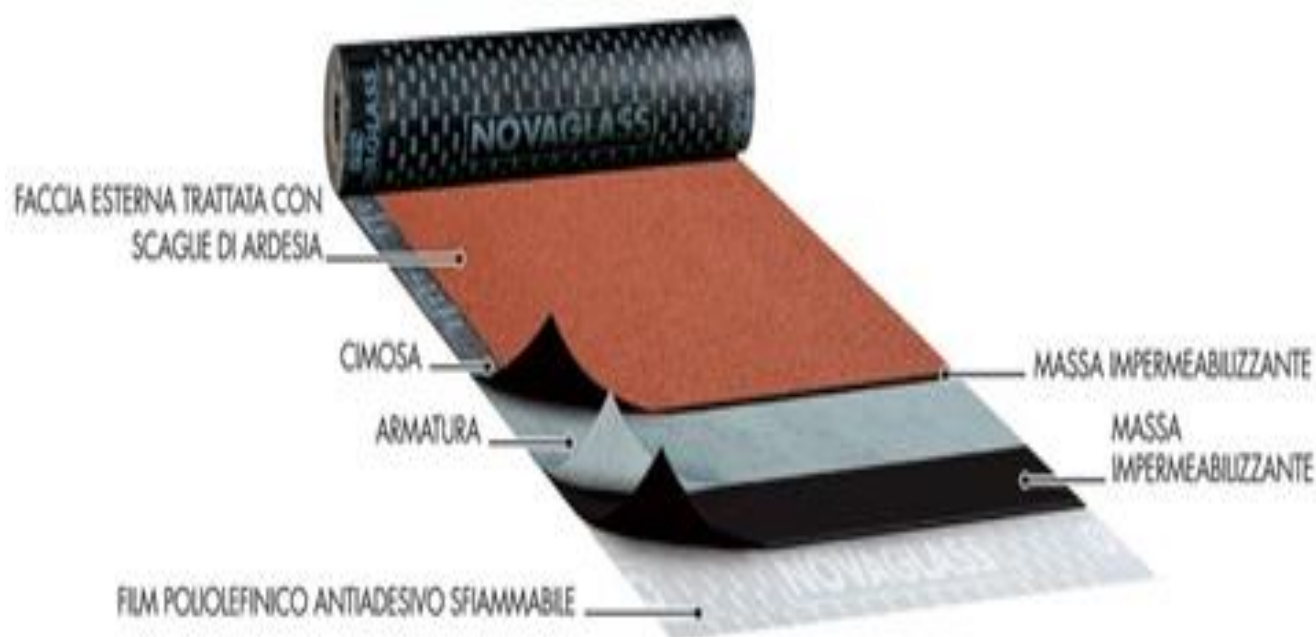


Figura 2.1- Sezione membrana ardesiata

Anche la grammatura ed il tipo d'armatura posta sullo spessore, la finitura superficiale e le caratteristiche tecniche della massa impermeabilizzante identificano i diversi prodotti.

La disponibilità di ardesia in diversi colori permette di risolvere problemi di carattere estetico oltre ad allungare i tempi medi di esercizio del prodotto.

Un caso a parte sono le membrane autoadesive in cui la posa in opera è più semplice e meno pericolosa, sono particolarmente indicate per coperture in legno poiché l'operazione di sfiammatura potrebbe portare ad incendi o a combustioni ritardate della copertura stessa.

L'autoadesività si può raggiungere sia applicando sulla membrana delle resine a basso peso molecolare o intervenendo nel compound con degli additivi.

CAPITOLO 3 – MATERIE PRIME DELLA MASSA IMPERMEABILIZZANTE: IL BITUME ED IL POLIMERO

3.1 –Il bitume

In questo capitolo verrà analizzato il bitume, una delle due materie prime per la realizzazione del compound bitume – polimero oggetto di questa tesi, le sue proprietà, caratteristiche, le variazioni che subisce con l'aggiunta del polimero e i problemi di compatibilità che ha con quest'ultimo.

3.1.1– Origine

Nel processo di raffinazione il petrolio viene sottoposto ad una distillazione atmosferica mentre il residuo di questa ad una distillazione sottovuoto. Il residuo della distillazione sottovuoto è il bitume di base che si presenta quindi come una miscela di idrocarburi ad elevato peso molecolare.

Nelle zone in cui l'alta permeabilità delle conformazioni rocciose ha permesso un processo di frazionamento naturale del petrolio esistono depositi di bitume naturale che nell'antichità veniva utilizzato come impermeabilizzante per gli scafi. Attualmente il bitume naturale non è più utilizzato dall'industria in quanto i processi di raffinazione del petrolio producono bitumi di alta qualità e con caratteristiche specifiche.

Non tutti i petroli sono adatti alla produzione di bitume, sia per il basso contenuto in componenti ad alto peso molecolare sia per la natura basica del crudo stesso; vengono normalmente scelti con un contenuto in bitume tra il 15 - 60% in peso.

Sebbene il residuo del sottovuoto possa essere utilizzato direttamente come bitume, è possibile fare ulteriori processi in modo tale che sia meno pesante e più viscoso, con una temperatura di rammollimento più elevata.

3.1.2 – Caratteristiche chimico – fisiche

Dal punto di vista chimico il bitume è una sostanza molto complessa costituita essenzialmente da idrocarburi (con atomi di carbonio >25) e, in misura molto ridotta, da composti organici contenenti S, N, O₂. A titolo molto esemplificativo la composizione elementare può essere:

- 82-85 % di carbonio combinato
- 12-15 % di idrogeno
- 2-8 % di zolfo
- 0-3 % di azoto

- 0-2 % di ossigeno

La composizione non è la stessa per tutti i bitumi, essa dipende dall'origine del greggio, dal processo di distillazione e dalle successive lavorazioni.

Il petrolio grezzo non contiene generalmente composti insaturi, infatti, a temperatura ambiente presentano un ΔG^0 positivo.

La separazione mediante estrazione selettiva e tecniche cromatografiche, hanno permesso di individuare quattro grandi gruppi chimici:

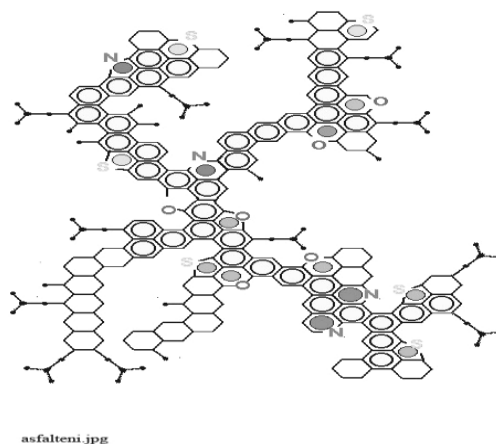
- Asfalteni (poliaromatici)
- Resine
- Oli aromatici
- Oli saturi

Gli asfalteni (Figura 3.1) sono solidi amorfi di colore marrone-nero ad alto peso molecolare, sono miscele di idrocarburi costituiti da composti aromatici con anelli condensati e catene alchiliche aventi fino a trenta atomi di carbonio, e composti eteroaromatici contenenti zolfo e azoto. I composti aromatici sono presenti nonostante siano insaturi in quanto la risonanza dell'anello benzenico permette la stabilità sia a temperatura ambiente sia a temperature più elevate grazie ad una sostanziale diminuzione di energia libera.

Le resine sono prodotti solidi o semi-solidi, di colore bruno. Hanno delle capacità fortemente adesive e una natura fortemente polare. Strutturalmente sono simili agli asfalteni ma con un peso molecolare minore ed un rapporto carbonio alifatico/carbonio aromatico molto più elevato a causa di un maggior numero di catene paraffiniche.

Gli oli aromatici sono liquidi viscosi, di colore bruno mentre gli oli saturi sono solidi o liquidi viscosi, di colore chiaro.

Dal punto di vista fisico può essere considerato un sistema colloidale bifasico (vedi Figura 3.2) in cui gli asfalteni, ricoperti dalle resine che assumono la funzione di stabilizzanti, sono presenti come micelle disperse in una matrice composta da malteni. Nella frazione maltenica si inseriscono resine, aromatici e i composti saturi.



asfalteni.jpg
Figura 3.1 - Rappresentazione di una possibile molecola asfaltenica

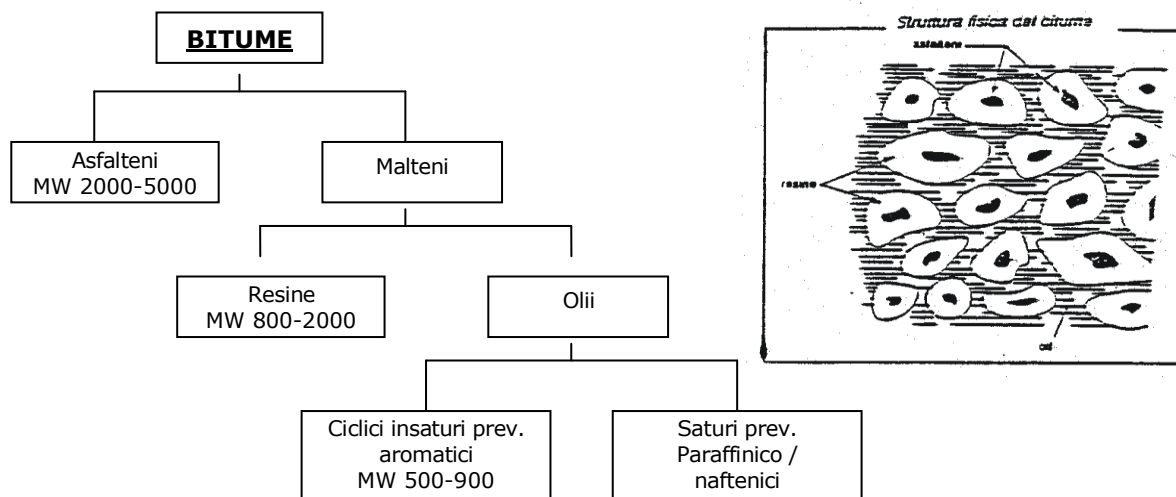


Figura 3.2: componenti e rappresentazione fisica del bitume

Da un punto di vista macroscopico, gli asfalteni sono responsabili delle proprietà di resistenza alle sollecitazioni meccaniche, consistenza e adesività; le resine conferiscono elasticità e duttilità; gli oli danno fluidità e sono artefici dello scorrimento a caldo.

Il bitume è un materiale caratterizzato da una sensibilità termica molto elevata e il suo comportamento reologico è assimilabile a quello di polimeri a basso peso molecolare.

A temperatura ambiente fino a circa 40 °C, il comportamento è prevalentemente viscoelastico, a temperature superiori avviene la transizione da liquido viscoelastico a fluido mentre la transizione vetrosa si manifesta attorno a 5 °C.

Sia per bitumi freschi che per bitumi processati, misure di viscosità in stato stazionario mostrano a bassi valori di shear rate (gradiente di velocità) una tendenza a raggiungere un comportamento Newtoniano mentre ad alti valori di shear rate la viscosità diminuisce rivelando un comportamento pseudoplastico.

3.1.3 – Bitumi modificati

Il bitume distillato, utilizzato a partire dalla fine dell'Ottocento, possiede un'elevata suscettività termica, come già descritto nel paragrafo precedente, e non presenta un comportamento elastico. Il comportamento elastico è assente anche per piccole deformazioni ed il limite elastico è di circa 0.3 %. A temperatura ambiente il bitume distillato presenta un carico di rottura molto basso, attorno a 10 N/cm² e, per quanto riguarda l'invecchiamento, si degrada molto facilmente per effetto dei raggi UV.

Se si considera che nel periodo invernale facilmente si scende sotto i 0 °C e che in estate la temperatura di una copertura si aggira attorno a 80 °C è inevitabile che il bitume si possa deteriorare facilmente e velocemente e che, per l'insufficiente carico di rottura, non sia utilizzabile nelle moderne strutture.

La spiegazione che sta alla base delle scarse caratteristiche va ricercata nella struttura del bitume e più precisamente nella lunghezza delle molecole, può essere paragonato ad un polimero con un bassissimo peso molecolare quindi con molecole di piccole dimensioni.

Nonostante il bitume ossidato ha caratteristiche migliori di quelle del bitume distillato viene preferito quest'ultimo perché ha maggior affinità con il polimero, proprietà fondamentale dato che le caratteristiche ottenute modificando il bitume con il polimero sono decisamente superiori rispetto a quelle ottenute ossidandolo.

Un bitume si può ritenere modificato quando il suo comportamento reologico e le sue caratteristiche sono tendenzialmente assimilabili a quelle del polimero con cui è stato modificato, pur conservando però le proprietà leganti della base bituminosa.

I bitumi modificati presentano un comportamento viscoelastico in un intervallo di temperatura più ampio rispetto alle basi non modificate e la transizione a liquido avviene a temperature più elevate, circa 120 °C. Sotto questa temperatura, la viscosità presenta una marcata dipendenza dallo shear rate e, in generale, per bassi valori di quest'ultimo i fluidi reali presentano un comportamento Newtoniano.

3.1.3.1 – Compatibilità con il polimero

Il grado di compatibilità del bitume con i polimeri (poliolefinici o elastomeri) è il requisito più importante per gli impieghi industriali nella fabbricazione dei manti bituminosi.

La compatibilità è intesa come la capacità del bitume di combinarsi intimamente con un polimero per dare origine ad una struttura morfologica bifasica, in cui il polimero assume la fase continua e dominante mentre il bitume resta disperso in fase discontinua.

Dal grado di compatibilità del bitume dipendono le caratteristiche delle masse impermeabilizzanti e la loro stabilità termodinamica nel tempo.

3.1.3.2 – Scelta del bitume in base al polimero modificante

Solitamente vengono utilizzati due tipi di polimeri, uno con caratteristiche termoplastiche (spesso si tratta di un polimero poliolefinico) mentre l'altro con proprietà elastomeriche.

I bitumi di prima distillazione (SR), caratterizzati da bassi contenuti in asfalteni ed alti contenuti in oli prevalentemente saturi, presentano mediamente buona compatibilità con i polimeri poliolefinici (APP-OMO, APP-COP, PAO, e IPP), il che porta ad ottenere mescole che presentano buona stabilità. Quando il polimero modificante è di tipo poliolefinico saturo, i componenti attivi del bitume sono gli oli saturi e gli asfalteni. Per essere considerato compatibile con il polimero poliolefinico, il bitume pertanto deve contenere quantità minime

di saturi, completamente assorbiti dal polimero in virtù della loro affinità chimica e della loro apolarità, e di asfalteni, segregati dalla fase polimerica in merito alla loro polarità ed al maggior peso specifico, in rapporti ponderali bilanciati tra loro. Per rapporti superiori ai minimi si aumenta il grado di compatibilità mentre quantità inferiori rendono i bitumi incompatibili.

Quando il polimero modificante è un elastomero termoplastico stirolico insaturo tipo SBS , i componenti attivi del bitume sono invece i malteni con parte delle resine; ciò in funzione dell'affinità chimica con il polimero e della spiccata polarità da parte di entrambi.

Grazie alla scheda tecnica che accompagna il bitume è possibile controllare i parametri che lo caratterizzano e di conseguenza sapere qual è il polimero che meglio lo modifica perché maggiormente compatibile.

3.2 – Il polimero

La variazione delle proprietà della miscela bitume-polimero può essere fatta per additivazione di fillers inorganici e additivi chimici vari che influenzano alcuni parametri caratteristici, come viscosità e penetrazione, oppure mediante aggiunta di materiali polimerici andando a cambiare il comportamento reologico e la suscettività termica assimilando le caratteristiche della sostanza aggiunta.

Sebbene la modifica con il polimero è la migliore soluzione per ottimizzare le proprietà del bitume, ci sono dei problemi legati alla bassa compatibilità polimero – bitume che influenzano la stabilità del sistema impedendo la formazione di un sistema omogeneo alle più alte viscosità e costi indubbiamente più alti. Questo paragrafo vuole offrire una discussione più dettagliata di quanto già scritto e quindi, trattando in dettaglio i polimeri, fornire gli elementi per una migliore comprensione del ruolo da essi giocato nella massa impermeabilizzante e soprattutto dei motivi, a livello di struttura e di proprietà chimiche, che permettono ai polimeri stessi di svolgere il loro compito determinante.

3.2.1 - Caratteristiche chimico-fisiche

Le proprietà di un bitume modificato dipenderanno quindi dalle caratteristiche del polimero e del bitume, ma anche dal processo di miscelamento e dalla compatibilità polimero – bitume.

I polimeri sintetici che si prestano maggiormente per la modifica dei bitumi distillati sono gli elastomeri (gomme sintetiche) e i polimeri termoplastici (anche detti plastomeri).

Il motivo della buona compatibilità con questi ultimi, ad esempio, va ricercato nel fatto che sono poliolefine sature esenti da gruppi polari, con struttura prevalentemente amorfa e in

combinazione con i bitumi assorbono parte dei componenti saturi creando una nuova struttura spaziale con caratteristiche superiori a quelle dello stesso bitume e più vicine a quelle dei polimeri di partenza.

In base ai tipi e alla quantità di materiale polimerico che verrà introdotto, come già detto, si otterrà una miscela con caratteristiche diverse, perché differenti sono le proprietà dei polimeri. Al crescere della lunghezza delle catene, per esempio, corrisponde un aumento delle forze intermolecolari, dell'aggrovigliamento meccanico e dunque un aumento della rigidità del polimero e delle temperature di transizione viscosa.

3.2.1.1 - Tatticità e cristallinità

Il polimero conferisce determinate proprietà alla massa a seconda della propria struttura più o meno ordinata perciò, prima di procedere al mescolamento dei due derivato petroliferi, è bene considerare anche la tatticità delle catene polimeriche in quanto ad essa è collegato il concetto di cristallinità. Il grado di cristallinità di un polimero non potrà mai raggiungere il 100 % ma ci sarà sempre una parte di struttura amorfa.

3.2.2 – Polimeri termoplastici

I polimeri usati come modificanti nelle mescole plastomeriche appartengono alla famiglia delle poliolefine.

Tali sostanze derivano dall'industria petrolchimica, vengono prodotte per polimerizzazione degli alcheni, cioè di composti organici noti anche come "olefine" e a seconda del monomero di partenza utilizzato e del processo di produzione si ottengono polimeri poliolefinici con caratteristiche differenti.

3.2.2.1 - Il Polipropilene

La poliolefina più impiegata come modificante nel campo delle masse impermeabilizzanti è sicuramente il polipropilene; essa gioca un ruolo molteplice nel conferire alla miscela caratteristiche adeguate alle esigenze di impermeabilizzazione richieste dal mercato.

Il polipropilene deriva dalla polimerizzazione del propene, cioè dell'alchene (composto insaturo) di formula $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$, è dunque un polimero vinilico con un gruppo metilico su ogni atomo di carbonio della catena principale. L'effetto principale che è possibile attribuire alla presenza del gruppo metilico è la possibilità di avere catene polimeriche a diversa tatticità.

I motivi dell'elevata affinità dell'APP con il bitume distillato vanno ricercati nella sua natura prevalentemente amorfa, nella larga distribuzione dei pesi molecolari e comunque un peso molecolare globalmente non molto elevato che permette un migliore orientamento delle molecole se sottoposte a sollecitazione meccanica. Essendo una poliolefina satura esente da gruppi polari ha una certa affinità con gli oli saturi della frazione maltenica del bitume e ne assorbe una gran parte, e anche, per il contenuto residuo di IPP che funziona da polimero strutturale nelle caratteristiche finali della massa, ha la possibilità di creare una nuova struttura spaziale con caratteristiche superiori a quelle dello stesso bitume e più vicine a quelle dei polimeri di partenza.

L'APP interviene con le proprie peculiarità nelle mescole plastomeriche consentendo loro di non avere un esagerato aumento della viscosità, a vantaggio della processabilità, conferendo loro un'alta temperatura di rammollimento (quella di fusione del polimero supera i 160°C) e una bassa penetrazione, allargando il range di plasticità e migliorando la resistenza a carico della miscela. D'altro canto, però, non si registrano miglioramenti significativi in elasticità o proprietà meccaniche rispetto ai bitumi e inoltre le masse impermeabilizzanti costituite da polipropilene atattico hanno una bassa resistenza alla fatica indotta da escursioni termiche.

Nelle masse impermeabilizzanti a base di polimeri poliolefinici si è fatto dunque largo anche il polipropilene isotattico (IPP). Si scoprì che se introdotto in piccole quantità ha degli effetti straordinari in quanto aumenta notevolmente le caratteristiche meccaniche, con particolare riferimento alla rigidità, alla durezza e al carico a rottura. Per queste sue funzioni nella massa impermeabilizzante l'IPP viene definito polimero strutturale.

3.2.3 – Polimeri elastomerici termoplastici

Gli elastomeri termoplastici fanno parte della famiglia degli elastomeri e sono dei polimeri generalmente ad alto peso molecolare, piuttosto flessibili a temperatura ambiente e legati da forze intermolecolari deboli. Essi, dunque, non vengono utilizzati allo stato grezzo, in quanto le caratteristiche meccaniche ed elastiche non sarebbero sufficienti a consentire un loro impiego pratico, ma vengono modificati, in particolare vengono modificate le macromolecole, per esaltare queste proprietà.

Il modo più comune per ottenere un elastomero termoplastico è mediante la copolimerizzazione a blocchi con la quale si creano interazioni deboli come legami ad idrogeno, ionici o interazioni secondarie anziché legami covalenti.

Generalmente questi materiali sono costituiti da un elastomero unito ad un'altra molecola e in base a quest'ultima vengono classificati gli elastomeri termoplastici. A temperatura ambiente

questa struttura presenta una grande rigidità e coesione ma, non essendo reticolate chimicamente bensì con un legame puramente fisico, esse perdono la loro coesione all'aumentare della temperatura o disciogliendosi in un solvente.

Questa proprietà è molto importante poichè quando il polimero viene riscaldato e i reticoli si spezzano si può facilmente procedere alla lavorazione e al riciclo del materiale; quando la temperatura si raffredda, d'altro canto, si formeranno nuovamente i "reticoli".

3.2.3.1 - Il copolimero Stirene-Butadiene-Stirene

L'elastomero principe nella modifica dei bitumi, per realizzare sistemi impermeabilizzanti, come già accennato, è il copolimero stirene-butadiene-stirene (SBS).

La gomma SBS è un copolimero a blocchi in cui lunghe catene elastiche di polibutadiene si alternano a catene corte di polistirene.

I motivi per cui tale sostanza risulta essere un ottimo modificante del bitume sono molteplici. La presenza di un idrocarburo aromatico, come lo stirene, lo rende affine ai composti aromatici della fase maltenica del bitume; inoltre la persistenza nel butadiene di un legame doppio, anche dopo la polimerizzazione, lo rendono reattivo e dunque più facilmente solubile nel bitume stesso. La catena, poi, nel suo complesso, presenta delle zone polari e questo costituisce un ulteriore motivo di affinità con le componenti polari dei malteni.

Fondamentale però risulta la struttura del polimero, cioè è importante che esso abbia anche un buon grado di amorficità per poter svolgere la propria azione di modifica. Se si operasse a bassa temperatura l'SBS non sarebbe sicuramente consigliabile, per le robuste interazioni fisiche tra blocchi di stirene e di butadiene, ma operando a temperature elevate, come accade nella produzione industriale, la gomma stirene-butadiene-stirene offre buone prestazioni e diventano facilmente disperdibili nella massa bituminosa.

L'utilizzo del copolimero SBS interviene in maniera decisiva in alcune proprietà delle masse e delle membrane elastomeriche. Innanzitutto esso conferisce una maggiore elasticità a basse temperature, e in generale caratteristiche elastiche di rilievo. Viene poi fornita una migliore resistenza alla deformazione e alla dilatazione alle alte temperature, e questo sempre per la riserva elastica presente nel polimero modificante.

Attualmente il tipo di modificante rivelatosi più idoneo per le mescole elastomeriche è l'elastomero termoplastico SBS (Stirene-Butadiene-Stirene) con rapporto Stirene/Butadiene 30/70 % con grani di piccola dimensione

3.3 - Inversione di fase: come avviene la miscelazione tra bitume e polimero

Nei paragrafi precedenti si sono analizzate le materie prime che compongono le masse impermeabilizzanti, le caratteristiche che il polimero conferisce al bitume distillato e le proprietà necessarie per avere bitume e polimero il più possibile compatibili tra loro.

Ma come avviene in concreto quest'azione modificante? Con che passaggi? E quali sono i fenomeni che si sviluppano quando vengono mescolati bitume e polimeri?

All'inizio è presente solo la massa bituminosa; essa viene portata ad una temperatura adeguata (possibilmente in assenza di gradienti termici) e successivamente vengono introdotti i polimeri nel bitume vergine. Il mescolamento serve a favorire il contatto e la dispersione del materiale polimerico nella fase continua bituminosa. Nei primi momenti del processo di miscelazione il bitume e la fase polimerica sono due componenti con caratteristiche molto distanti tra loro; se si osserva il sistema al microscopio elettronico si nota una matrice continua costituita dal bitume, a basse caratteristiche, e delle zone discontinue costituite dal polimero, ad alte caratteristiche.

L' inizio della dispersione a "reticolo" dei polimeri nel bitume non è immediata, è necessario che in qualche modo questi si "adattino" all'ambiente di reazione. Essi dovranno, pertanto, avere modo di raggiungere la temperatura della massa e del sistema, di interagire con i componenti compatibili della fase maltenica del bitume e di far avvenire le reazioni di combinazione tra polimeri affini.

Il tempo necessario affinché avvenga tutto ciò non è sempre uguale ma dipende:

- dalla quantità di polimeri rispetto al bitume;
- dalle caratteristiche dei polimeri (MW, contenuto C_2/C_2-C_3 per mescole plastomeriche, quantità fase cristallina);
- dalla quantità di componenti compatibili presenti nella fase maltenica del bitume;
- dalla temperatura;
- dal tipo di lavoro meccanico esercitato sulla massa.

Negli step successivi del processo di mescolamento il polimero si rigonfia per l'avvenuto assorbimento delle sostanze malteniche a più basso peso molecolare, a lui affini, ed in seguito l'effetto delle alte temperature e di elevati sforzi di taglio permette anche l'assorbimento di quelle più pesanti. A seconda del tipo di massa impermeabilizzante cambieranno le sostanze malteniche in gioco. Questa fase comporta anche una diminuzione degli elementi più volatili nel sistema ed un conseguente aumento delle proprietà.

In pratica, disperdendosi, la fase polimerica, arricchita ed ammorbidita dai componenti assorbiti della frazione maltenica del bitume, comincia a laminarsi e ad offrire una superficie specifica più ampia. In tale condizione scompone la massa bituminosa in tante parti di piccole dimensioni iniziando ad assumere il dominio nella struttura. Al rigonfiamento della massa polimerica corrisponde, però, un forte aumento della viscosità del sistema.

A questo punto, dunque, il bitume ha assunto caratteristiche più vicine a quelle del materiale polimerico introdotto mentre quest'ultimo diminuisce le sue avvicinandosi a quelle del bitume.

Il procedere del mescolamento permette il trasferimento di un'ulteriore percentuale delle componenti malteniche dal bitume al polimero; questo fenomeno unito ai processi di ossidazione, deidrogenazione e condensazione che avvengono in seno al sistema, e favoriti dalla miscelazione, determinano un nuovo aumento delle caratteristiche.

Quanto descritto viene indicato con il nome di *inversione di fase*, perché, appunto, la fase continua diventa quella polimerica mentre quella bituminosa diviene discontinua.

Le mescole plastomeriche possono esser composte da più polimeri con differenti caratteristiche, specie a livello di peso molecolare; essi, quindi, non potranno essere immessi tutti assieme nel sistema ma si dovrà prevedere almeno un altro momento di introduzione oltre a quello iniziale.

In questa seconda immissione si aggiungono generalmente i polimeri a basso MW; questo perché essi sono più termosensibili e pertanto più facilmente disperdibili in un ambiente in cui la fase polimerica ha già assunto il dominio e dunque la frazione maltenica fa più fatica ad esercitare il suo potere solvente.

Il grado di compatibilità del bitume con i polimeri poliolefinici, o gli elastomeri SBS, è un elemento fondamentale per la fabbricazione industriale delle membrane impermeabilizzanti.

La compatibilità è intesa come la capacità del bitume di combinarsi intimamente con uno o più polimeri, per dare origine ad una struttura morfologica bifasica, in cui la materia plastica diventa matrice continua e domina la massa bituminosa che resta dispersa in una fase discontinua, ed è dunque il concetto che sottintende il fenomeno di inversione di fase appena analizzato.

Dal grado di compatibilità del bitume con la massa polimerica, dipendono le caratteristiche delle mescole impermeabilizzanti e la loro stabilità termodinamica nel tempo.

Sono stati compiuti molti studi per cercare di definire tale parametro; i risultati fino ad ora conseguiti non sono ancora capaci di definirlo come valore assoluto, e ciò deriva dalla complessità della struttura e composizione chimica del bitume, non ancora del tutto chiarita,

nonché dalla esistenza di diversi tipi di bitume e, in ultima battuta, anche dall'incostanza qualitativa che spesso si riscontra nei polimeri.

In generale, si può affermare che bitume e polimero sono tanto più compatibili quanto minore è la concentrazione di quest'ultimo materiale che bisogna introdurre affinché avvenga l'inversione di fase. Normalmente nei formulati il rapporto ponderale polimero – bitume si aggira attorno al 20 – 30 %.

E' utile rammentare, inoltre, che l'APP è il migliore modificante in senso assoluto per i motivi visti quando si è di esso discusso, e riconducibili alla sua struttura amorfa, al suo peso molecolare non elevato e all'assenza di gruppi polari.

3.3.1 - Qualità dell'inversione di fase

Il fenomeno appena descritto assume una grandissima importanza nella realizzazione della mescola bitume polimero: infatti a seconda del modo e di quanto esso si sia realizzato o meno in seno al sistema, avremo una mescola dalle qualità desiderate o non accettabili.

Non è automatico che l'inversione di fase avvenga, e avvenga completamente perciò in funzione del grado raggiunto si possono suddividere i compound in più classi. Senza trattarle analiticamente tutte, si mostrano ora alcuni esempi (la migliore, la peggiore ed una intermedia) per comprendere al meglio che cosa significhi avere differenti tipi di inversione di fase.



Figura 3.3 Inversione di fase ottimale

La foto (Figura 3.3) mostra un'ottima inversione di fase: si vede, infatti, come il polimero (di colore giallo) si sia disperso bene e abbia assorbito le varie componenti malteniche fino a diventare la fase continua, mentre il bitume sia, più o meno, finemente disperso. La mescola raffigurata pertanto avrà caratteristiche elevate, in quanto è la

fase polimerica a farla da padrona, a influenzare maggiormente le qualità della massa impermeabilizzante; ad esempio aumenterà sensibilmente la temperatura di rammollimento e calerà l'indice di penetrazione; inoltre la viscosità si stabilirà su livelli dipendenti dai polimeri impiegati, ma comunque più alti di quelli del bitume vergine, dando origine a un prodotto molto meno molle.

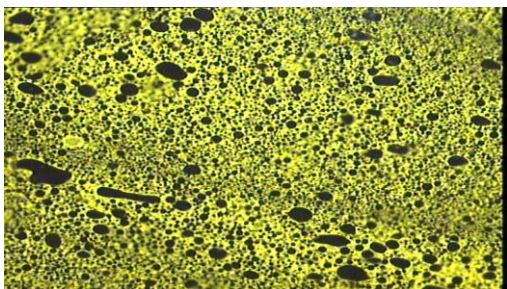


Figura 3.4 Inversione di fase discreta

Anche in questo caso (Figura 3.4) è avvenuta l'inversione di fase; infatti si può notare come il polimero abbia assunto la fase continua. La discontinuità assunta del bitume però è lampante: sono in alcune zone, mentre in altre è disperso molto meno finemente; evidentemente la frazione maltenica ha esercitato in maniera inferiore il suo potere solvente, per una distribuzione dei pesi

molecolari dei malteni stessi più tendente verso gli alti MW. L'inversione di fase, pertanto, è solamente discreta e quindi le proprietà della miscela saranno inferiori rispetto alla prima classe analizzata.

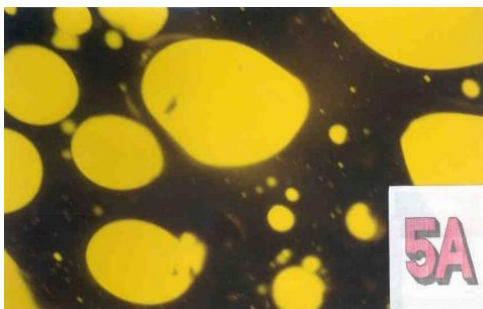


Figura 3.5.- Assenza di inversione di fase

Guardando la foto in Figura 3.5 l'inversione di fase è praticamente nulla; la massa polimerica si è un po' rigonfiata e dunque ha assorbito le sostanze a basso peso molecolare, ma il bitume continua a costituire la fase continua o comunque predominante, indice che il polimero non si è praticamente disperso, non assumendo il dominio della struttura. Le proprietà,

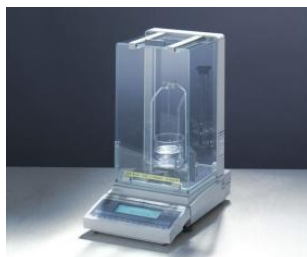
pertanto, saranno scarsissime, e la miscela inutilizzabile per gli scopi desiderati.

Il raggiungimento o meno dell'inversione di fase dipende da vari fattori, (azione e tempi di mescolamento, temperatura,...) ma quello principale è il grado di compatibilità tra il bitume e la massa polimerica.

4 – STRUMENTAZIONE E PROVE DI LABORATORIO

In questo capitolo verranno descritti i vari strumenti di laboratorio utili per la realizzazione del progetto e le prove che sono state effettuate per caratterizzare i polimeri e i compound bitume-polimero.

4.1 – Densimetro per solidi



Il densimetro digitale, anche detto aerometro, è uno strumento da laboratorio grazie al quale è possibile misurare la densità di un solido. Il funzionamento di un densimetro si basa sul principio fisico descritto dalla Legge di Archimede, il quale recita che un corpo immerso in un fluido riceve una spinta dal basso verso l'alto pari al peso del fluido spostato. E' simile ad una bilancia di precisione solo che sottostante c'è una specie di piccolo cestello, immerso nel fluido, con il quale è possibile pesare il campione immerso.

La prova consiste nel prendere dei campioncini di materiale, di area circa 1 cm^2 per comodità, pesarli in aria e registrare questo dato nella memoria dello strumento in modo tale che, dopo aver pesato lo stesso campioncino immerso nel fluido, di cui si conosce la densità ed il volume, si possa ottenere automaticamente la densità del materiale. Questa prova viene effettuata su più campioni della stessa miscela, almeno tre, e se ne calcola la media.

4.2- Melt Flow Tester



Il plastometro è composto da un cilindro di estrusione riscaldato, una filiera di diametro standardizzato e un pistone alla quale estremità viene applicato un peso. Il materiale da testare viene inserito nel cilindro di estrusione, dopo un periodo di riscaldamento necessario per raggiungere la temperatura di fusione del materiale quest'ultimo viene estruso attraverso la filiera grazie all'azione che il peso esercita sul pistone. Il materiale estruso viene tagliato a intervalli di tempo costanti e pesato. Il risultato è l'indice di fluidità in massa (MFR - Melt Flow Rate) che si ottiene dalla massa estrusa in 10 minuti.

Più l'indice è elevato e più materiale esce dall'estrusore, significa che il polimero è poco viscoso, poco amorfo mentre viceversa più l'indice è basso e più il materiale è viscoso.

4.3 – DSC



La calorimetria differenziale a scansione, nota anche con l'acronimo DSC (*differential scanning calorimetry*) è una delle principali tecniche di analisi termica utilizzabile per caratterizzare molti tipi di materiali (tra cui i polimeri).

Il principio di base di questa tecnica consiste nel ricavare informazioni sul materiale riscaldandolo o raffreddandolo in maniera controllata. In particolare il DSC si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra il campione in esame e uno di riferimento mentre i due sono vincolati ad una temperatura variabile definita da un programma prestabilito. Una volta iniziata la prova, il calore ceduto dalla fornace riscalda sia il campione che il provino di riferimento in egual modo. Ogni variazione di temperatura tra i due è dovuta a fenomeni che insorgono nel materiale da analizzare: una reazione esotermica innalzerà la temperatura del campione mentre una endotermica farà l'opposto.

La prova consiste nel mettere pochi grammi di polimero in un piccolo contenitore richiudibile, inerte e non degradabile termicamente, e di posizionarlo nell'apposito porta campioni multiplo. Preparati i campioni, si impostano le prove tramite il computer al quale è collegata la DSC, si sceglie il percorso termico da far seguire ad ogni campione dopodiché si avvia la prima prova. La macchina preleva il campione dalla postazione precedentemente assegnata, lo posiziona nella camera inerte, dà inizio alla prova e una volta terminata automaticamente si prepara per quella successiva cambiando e selezionando il corrispettivo campione tramite un piccolo braccio mobile.

Si ottiene un grafico del flusso termico per ogni prova effettuata e da questo, in base alla curva ottenuta, si possono ricavare diverse informazioni come la temperatura di transizione vetrosa, di fusione e di cristallizzazione, la quantità di polimero cristallizzato, l'entalpie e i calori specifici.

4.4 - Dinamometro



Il dinamometro è uno strumento costruito principalmente per la determinazione di carichi e allungamenti che un materiale può sopportare. Un provino di forma e dimensioni standardizzate è sottoposto ad un allungamento crescente a velocità costante, fino a rottura, mediante l'azione di un carico di trazione monoassiale applicato ortogonalmente alla sezione del provino. Durante la prova si misurano e registrano,

istante per istante, la forza applicata e l'allungamento subito dal provino tramite una cella di carico per il primo ed un estensimetro per il secondo. Sia la forza che l'allungamento assumono valori dipendenti dalla specifica geometria e dimensione del provino; per definire le caratteristiche del materiale, e non del provino, occorre trasformare la forza in tensione (sforzo) e l'allungamento in deformazione. I risultati vengono elaborati da un computer tramite il quale è possibile disporre di un diagramma sforzo-deformazione e dei valori medi caratteristici per ogni lotto di prove.

Il provino viene stretto tra due morsetti, dei quali uno è attaccato ad una traversa mobile mentre l'altro ad una fissa. All'avvio della prova la parte mobile del dinamometro inizia a salire e prosegue nella sua corsa finché non si rompe il provino. Per le masse impermeabilizzanti i provini hanno forma rettangolare e dimensioni derivanti dalla normativa. Con questo strumento è possibile effettuare anche la prova di adesività che segue la normativa americana ASTM – D197. Questa prova prevede che la mescola venga fatta solidificare su una carta di silicone per poi poterne ricavare i provini, delle dimensioni dettate dalla normativa, e lasciarli in una stanza a temperatura costante, la temperatura prevista dalla normativa è quella ambiente 24°C. Sono inoltre necessarie delle tavolette di legno aventi almeno una superficie pulita, anche in questo caso le dimensioni che devono avere sono previste dalla normativa, e ne occorre una per ogni provino. Dopo una settimana di permanenza dei provini nella stanza a temperatura controllata, la stessa dov'è collocato anche il dinamometro, si strappa per una certa lunghezza (lunghezza dettata sempre dalla normativa) la carta siliconata dal provino e lo si fa aderire alle tavolette. Anche il modo con cui si deve far aderire la massa bituminosa è descritto dalla normativa, si deve far rullare sopra alla mescola, appoggiata alla tavoletta, un cilindro di peso noto pari a 26 lb per 12 volte (6 andate e 6 ritorni) e ogni passaggio deve durare 2 secondi. A questo punto il nuovo provino viene lasciato riposare per due ore dopodiché si può procedere con la prova di adesività al dinamometro.

Si inserisce nel morsetto inferiore, quello fisso, la parte di tavoletta sottostante la parte di mescola avente ancora la carta siliconata mentre in quello superiore, quello mobile, la parte di mescola appena citata. Durante la prova la mescola viene tirata in modo tale da poter studiare la forza necessaria per staccarla dalla tavoletta. Anche in questo caso i dati relativi alla forza e allo spostamento vengono elaborati dal computer, riportati su un grafico e calcolate le medie.

4.5 – Shore 00



Con lo shore 00 si va invece a misurare la termosensibilità della mescola, è ancora una misura di durezza ma dà indicazioni sulla variazione del comportamento meccanico con la temperatura.

Nei durometri il materiale da testare viene poggiato su un piattello di carico mentre dall'alto, agendo su una leva, cala il punzone e vi rimane appoggiato per pochi secondi, giusto il tempo per leggere il valore rilevato dall'indicatore di durezza. I valori di durezza sono misurabili da 0 a 100 con risoluzione di 1 punto shore. Questo metodo misura il carico necessario per la penetrazione del punzone all'interno del materiale in esame. Maggiore è la durezza del materiale, maggiore sarà il carico applicato. Prima di effettuare questa prova quattro campioni vengono riscaldati in bagni termostatici a differenti temperature 25°C, 40°C, 60°C, 80°C per almeno un'ora, anche in questo caso le dimensioni del provino sono quelle raccomandate dalla normativa. I dati che utilizzeremo saranno una media dei tre misurati sullo stesso provino ma in punti differenti e in tempi rapidi per non far raffreddare troppo la mescola e perciò invalidare la prova.

4.6 – Penetrometro



Questo strumento viene utilizzato per determinare la durezza di un materiale, è molto simile al durometro solo che al posto del punzone c'è un ago metallico ed è più automatizzato. La prova consiste nel riscaldare il provino, che ha una forma a tronco di cono, fino a raggiungere la temperatura voluta, nel nostro caso si riscaldano due provini in due bagni termostatici a temperature differenti (25°C 60°C). Dopo un'ora che il provino è rimasto immerso nell'acqua con la temperatura desiderata lo si mette in un contenitore più piccolo, nel quale è stata versata dell'acqua proveniente dallo stesso bagno in modo tale che la temperatura del provino si mantenga costante durante l'analisi, e lo si pone sotto l'ago, si posiziona quest'ultimo in modo che si appoggi appena appena sulla superficie della mescola e si avvia la prova con un semplice interruttore. Da questo momento l'ago inizia a penetrare nel provino e appena si ferma si va a leggere il dato misurato. La lettura avviene tramite un quadrante graduato dove un ago indica la profondità raggiunta dall'ago metallico, più questo dato è piccolo, meno l'ago metallico è sceso in profondità e più il materiale è rigido. La prova viene ripetuta almeno 3 volte, per normativa, sullo stesso provino ma in punti diversi e cambiando ago ogni volta. Il dato che verrà registrato sarà una media di quelli ottenuti dalle tre prove.

4.7 – R&B



R&B sta per Ring and Ball, nome di questo metodo di prova usato per la determinazione del punto di rammollimento di una mescola bituminosa. Il punto di rammollimento indica la temperatura di transizione viscosa e può variare, oltre che con la composizione del polimero, anche con il grado di cristallinità.



La mescola da provare viene colata calda dentro un anello di ottone, e quindi fatto raffreddare e livellato in superficie con una lama di metallo calda in modo da asportare la massa in eccesso. Si pone una sferetta d'acciaio sul materiale contenuto dentro l'anello, il tutto verrà posizionato nel porta campioni, nel quale andrà posizionato anche il termometro, e immerso nella glicerina contenuta in un contenitore resistente alle alte temperature. A questo punto si inizia a riscaldare il contenitore, grazie alla resistenza presente nella base su cui l'abbiamo appoggiato, e si continua fino a raggiungere la temperatura in cui il peso della sferetta provoca il rammollimento della mescola. Tale temperatura, che rappresenta il punto di rammollimento, si assegna quando la sferetta, bucata la massa sottostante, tocca l'asta posta sotto l'anello e ad una determinata distanza da esso.

4.8 – Viscosimetro Brookfield



Il viscosimetro è uno strumento elettronico digitale costruito per la determinazione della viscosità dei materiali e si basa sul principio rotazionale. E' composto da un apparecchio meccanico che serve a far funzionare il rotore e a determinare la velocità della girante (massa di forma cilindrica, può essere di varie dimensioni, che viene inserita nel materiale) e da una base cilindrica metallica. Questa base cilindrica è cava, in modo da poter inserire al suo interno un contenitore metallico della stessa forma dove far fondere il materiale da testare, viene riscaldata ed è possibile controllarne la temperatura grazie al termostato a cui è collegata. La prova consiste nel pesare 8 g di mescola bituminosa alla bilancia di precisione, inserirla nel contenitore e riscaldare la base fino a 180°C in modo che la massa si fonda. Successivamente si pone la base sotto il rotore, si immerge la girante, scelta in base al tipo di materiale da studiare, e la si fa ruotare a velocità costante. La resistenza generata dal prodotto sulla girante del viscosimetro è direttamente proporzionale alla sua viscosità. Per mezzo di un microprocessore, il viscosimetro determina la viscosità direttamente in forma digitale la quale è immediatamente visibile sul display.

4.9 – Prova flessibilità a freddo

La prova della flessibilità a freddo viene effettuata ponendo il provino, di forma rettangolare e dimensioni dettate dalla normativa, su due cilindri posti ad una distanza ben precisa tra loro e in direzione ortogonale a questi. Sopra al provino viene fatto scendere un altro cilindro, parallelo ai precedenti, che passando in mezzo a questi fletterà la massa da testare. A questo punto tutta quest'apparecchiatura viene immersa nel liquido criogeno del criostato e lasciata lì per un paio di ore. Se trascorse queste due ore, il provino estratto non presenta nessuna microfessura o rottura allora si ripete la prova a temperature di qualche grado inferiore altrimenti si utilizzerà come temperatura limite minima che può sopportare la mescola in esame quella scelta per la prova precedente, se non erano state fatte prove a temperature più elevate allora si provvederà nel farlo purché non si superi la temperatura massima accettabile dalla norma. La flessibilità a freddo, è strettamente collegata alla prova di trazione: se una mescola ha un basso contenuto di polimero o essa è troppo rigida, la sua riserva plastica non le permette di raggiungere basse temperature di transizione vetrosa, come nella prova di trazione non le permettevano di avere un grande allungamento.

4.10 – Microscopio a fluorescenza



Il microscopio a fluorescenza è un microscopio ottico dotato di una speciale illuminazione e di un apposito sistema di filtri. L'oggetto viene illuminato da un fascio di luce che, deviato da un apposito specchio, attraversa l'obiettivo nella direzione opposta. Un filtro interposto tra la sorgente di luce ed il sistema ottico provvede a selezionare la lunghezza d'onda opportuna per eccitare la fluorescenza del preparato. Quella che arriva all'oculare è la luce emessa dal campione e ulteriormente filtrata attraverso un "filtro di barriera", che protegge l'occhio dell'osservatore dalla radiazione UV riflessa. I materiali eccitati emettono su lunghezze d'onda molto precise.

La fluorescenza è una particolare luminescenza prodotta da determinate sostanze le cui molecole, eccitate da una radiazione luminosa incidente di una particolare lunghezza d'onda, emettono energia luminosa di lunghezza d'onda superiore quando tornano allo stato di equilibrio. La fluorescenza nelle mescole sarebbe legata ai polimeri presenti in esse.

Il microscopio Leica DM 500 è dotato di ottica tradizionale e digitale, il che permette il collegamento, acquisizione ed eventuali analisi quantitative direttamente dal computer. Sono disponibili tre ingrandimenti ottici: 5X, 10X, 20X. Il campione non può essere tagliato e osservato al microscopio così com'è, ma va messo in congelatore, rotto e poi analizzato.

5 – ESPERIENZA: STUDIO DEL COMPORTAMENTO DI POLIMERI TERMOPLASTICI NELLE MESCOLE BITUMINOSE CREATE ALLA NOVAGLASS

Gli obiettivi di questa esperienza sono quelli di mettere in evidenza i parametri distintivi per la valutazione della qualità di una massa impermeabilizzante e soprattutto quelli di analizzare come le caratteristiche di differenti materie prime, cioè diversi polimeri, vadano ad influenzare le proprietà del prodotto finito, comprenderne le motivazioni, e valutare se il risultato ottenuto possa essere soddisfacente alle esigenze e fini industriali o meno.

Oggetto principale dello studio in laboratorio sarà perciò la massa impermeabilizzante.

Il lavoro si divide essenzialmente in due step, il primo prevede uno studio delle caratteristiche dei polimeri mentre il secondo, più complesso, consiste nell'analisi delle mescole bitume-polimero.

5.1 – Caratterizzazione dei polimeri

I polimeri da sperimentare sono delle poliolefine sature, essenzialmente polibutene, con proprietà termoplastiche ed elastiche e privi di cross linking. La composizione è uguale per tutti, dovrebbero differenziarsi solo per la struttura, tatticità, configurazione e costituzione delle macromolecole. Queste sono le poche informazioni note, non sono sufficienti per poter stabilire a priori quale bitume utilizzato in azienda è maggiormente compatibile per ciascun polimero e quale dunque fra quest'ultimi conferisce maggiori proprietà alla massa bituminosa. Si procederà quindi nel sperimentare varie mescole sulla base delle informazioni che riusciremo a ricavare per ogni polimero. I parametri utili e possibili da determinare per caratterizzare i polimeri sono: il melt flow rate, la T_g , la T_m e la densità dai quali si possono ricavare informazioni riguardanti la struttura, il peso molecolare, la viscosità e la fase amorfa.

I tre polimeri da valutare sono stati così denominati dal centro di ricerca:

- AR 05
- MR 02L ML
- MR 05 MT

5.1.1 – Densità

Per questa prova è stato utilizzato il densimetro per solidi del quale il funzionamento è già stato descritto al paragrafo 4.1

La prova consiste nell'ottenere la densità di campioni solidi per ogni tipo di polimero e farne la media, questi sono i risultati:

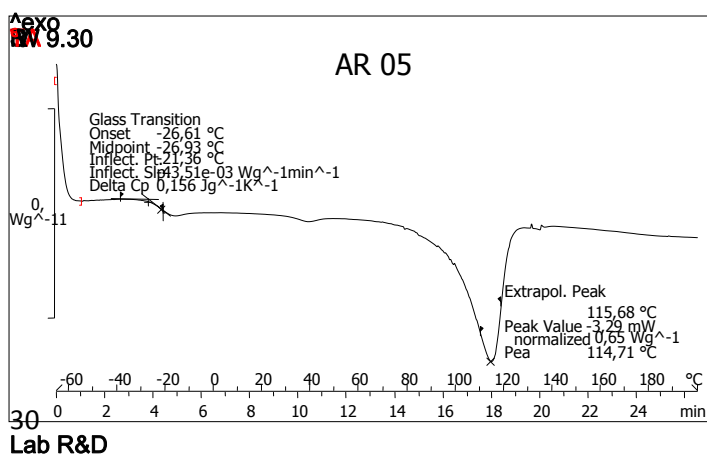
POLIMERO	DENSITA' [g/cm ³]
AR 5	0.85
MR 2L ML	0.84
MR 5 MT	0.84

I valori sono praticamente tutti identici, simili alla densità del PP amorfo, e rivelano un'ottima caratteristica, quella di esser particolarmente leggeri se confrontati con quelli dei polimeri quotidianamente consumati in azienda. Ciò non è da trascurare perché il loro impiego su scala industriale porterebbe a diminuire notevolmente il peso di un rotolo di membrana, obiettivo che molte aziende mirano a raggiungere.

5.1.2 – Analisi termica con il metodo DSC

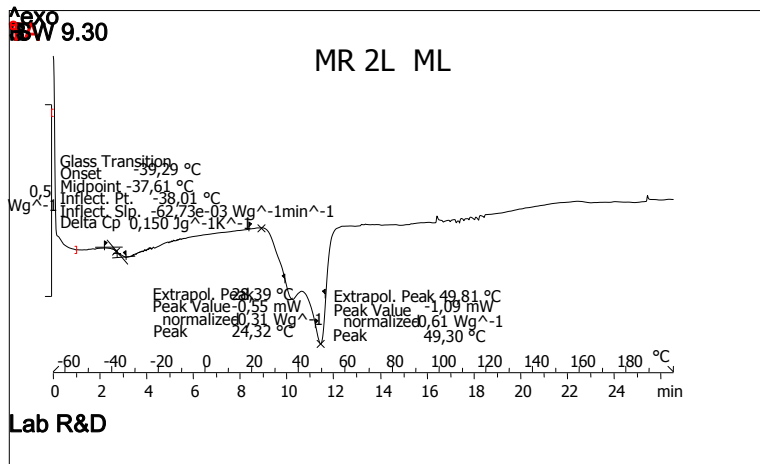
Grazie alle curve ottenute dall'analisi termica tramite la DSC, già descritta al paragrafo 4.3, è possibile ricavare diverse caratteristiche termiche dei polimeri come la T_g e la T_m , ottenendo ulteriori informazioni relative alle loro proprietà fisiche. Ad alte T_g e T_m corrispondono forti legami intermolecolari, alti pesi molecolari e lunghe catene polimeriche perciò anche elevate viscosità mentre a basse T_g e T_m corrispondono, al contrario, corte catene polimeriche, deboli legami intermolecolari e basse viscosità.

Le seguenti curve sono state ottenute con un programma di temperatura da -65°C a 200°C e con un gradiente di velocità pari a 10 °C/min.



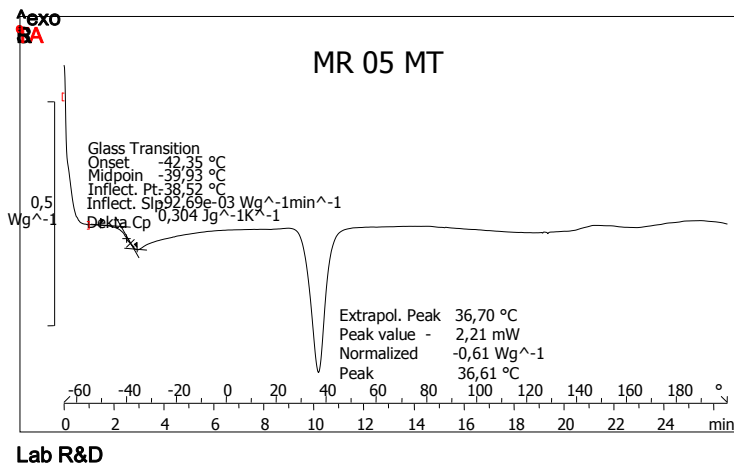
$$T_g \approx -27^\circ\text{C}$$

$$T \text{ del picco} = T_m \approx 115^\circ\text{C}$$



$T_g \approx -39^\circ\text{C}$

$T_{\text{del picco}} = T_m \approx 50^\circ\text{C}$



$T_g \approx -42^\circ\text{C}$

$T_{\text{del picco}} = T_m \approx 37^\circ\text{C}$

Si osserva che il polimero AR 05 ha sia la T_g che il picco caratteristico a temperature più elevate mentre avviene il contrario per il MR 05 MT. Da questi dati, in concordanza con quanto scritto al paragrafo 5.1.1, si trae che l' AR 05 è il polimero che fra i tre rammollisce ad una temperatura superiore dunque è più viscoso, possiede catene più lunghe e/o legami più forti fra le macromolecole.

La T_g permette anche di valutare approssimativamente la temperatura limite per la prova della flessibilità a freddo, in questo caso l' MR 05 MT dovrebbe esser il polimero che porta la membrana ad avere una flessibilità a freddo migliore ovvero a più basse temperature.

5.1.3 – Melt flow index

Utilizzando il melt flow tester, già descritto al paragrafo 4.2, è stato possibile determinare il melt flow index di ogni polimero. Si riscalda lo strumento fino alla temperatura di fusione del polimero, si pesa quest'ultimo alla bilancia di precisione con il valore opportuno di massa e si effettua la prova.

Il valore del MFI che andremo a considerare sarà la media dei valori misurati ad ogni taglio del materiale estruso.

POLIMERO	MELT FLOW INDEX [g/10 min] a 230°C/2.16 Kg
AR 5	1.68
MR 2L ML	2.26
MR 5 MT	2.25

Si osserva che l'indice di fluidità dei polimeri MR 02L ML e MR 05 MT è praticamente lo stesso mentre risulta esser molto più basso quello dell' AR 05, considerando l'indice di fluidità come il reciproco della viscosità si nota che quanto appena affermato concorda con i commenti fatti al paragrafo 5.1.2. A Melt flow index elevati corrispondono basse viscosità perciò più la viscosità è bassa e più bassi sono i pesi molecolari, più corte sono le molecole e meno fase amorfa ci sarà. Da una prima analisi (secondo quanto scritto al paragrafo 3.2.2.1) il polimero AR 05 sembrerebbe il meno compatibile perché troppo viscoso, tuttavia, confrontando questi dati con quelli relativi ai polimeri normalmente usati in azienda aventi indici superiori a 3 g/10', tutti i nuovi polimeri sarebbero caratterizzati da valori di MFI piuttosto bassi.

E' da aggiungere che durante questa prova si è notato che i polimeri caldi uscenti dal melt flow tester sono molto adesivi, in particolare l'MR 02L ML.

5.2 – Mescole di sperimentazione

Come già introdotto nei capitoli precedenti alla Novaglass vengono prodotte tre tipi di mescole: autoadesive, plastomeriche ed elastomeriche. Per ognuna di queste si usa un bitume differente e le composizioni delle mescole variano da prodotto a prodotto.

Per poter produrre a livello industriale delle nuove membrane le loro caratteristiche devono esser nettamente superiori rispetto a quelle già in commercio o il loro costo deve esser inferiore a parità di proprietà. Dato che il costo di questi nuovi polimeri non è troppo eccessivo saranno sufficienti dei leggeri miglioramenti delle caratteristiche. Oltre alle caratteristiche fisico-meccaniche e termiche, è fondamentale valutare anche il grado di compatibilità presente tra il bitume ed il polimero in quanto, come già detto, è indice della stabilità termodinamica nel tempo del prodotto e da questo dipendono le principali caratteristiche della massa.

In questa seconda parte di lavoro si creeranno più mescole in modo tale da poter studiare varie combinazioni tra i bitumi normalmente utilizzati alla Novaglass e i nuovi polimeri da valutare.

5.2.1. – Mescole autoadesive

Avendo notato che i polimeri, a caldo, presentano un'elevata adesività si è cercato di verificare se questa caratteristica viene mantenuta o esaltata nelle mescole per le membrane autoadesive.

Si è così cercato di selezionare tra i tre polimeri quelli che meglio potevano conferire questa proprietà alla massa impermeabilizzante in modo da evitare di effettuare prove che non avrebbero potuto dare risultati positivi già a priori. Per questo tipo di operazione sono state analizzate le proprietà termiche e confrontate con quelle delle resine normalmente utilizzate dalla Novaglass in questo tipo di mescole.

Confrontando le curve dei polimeri e delle resine ottenute alla DSC si è notato che il polimero MR 05 MT, oltre ad esser il più amorfo, è assieme all' MR 02L uno di quelli che ha caratteristiche più simili a una delle resine utilizzate.

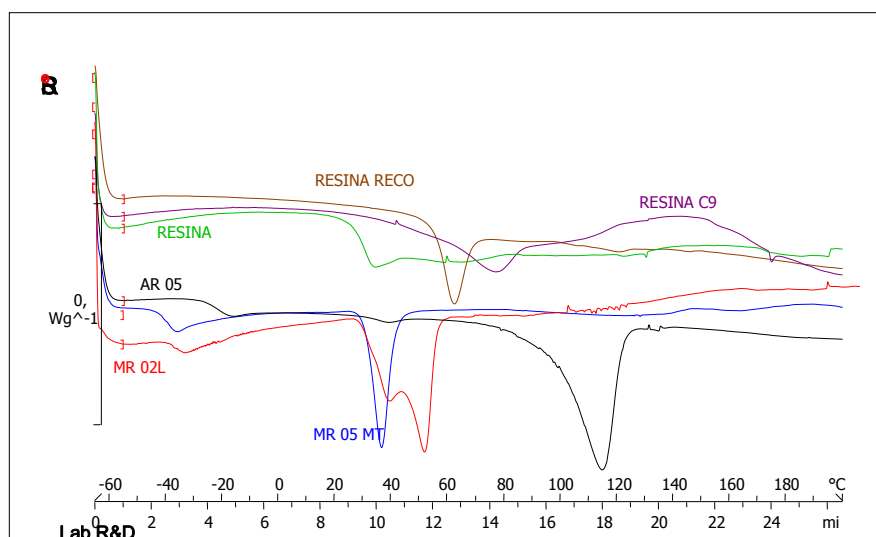


Fig 5.1 – Confronto tra curve ottenute alla DSC

5.2.1.1- MR 05 MT come polimero adesivizzante

Dal grafico (Fig. 5.1) si nota che l'MR 05 MT ha il picco caratteristico quasi alla stessa temperatura di quello della resina C5. Inoltre essendo il polimero con la T_g più bassa, dunque con viscosità minore, teoricamente dovrebbe esser quello maggiormente compatibile con il bitume.

E' stata preparata una miscela bitume-polimero, di massa totale pari a 400g, contenente un 70% di bitume, un 10% di polimero MR 05 MT ed il restante 20% di additivi che migliorano le proprietà termiche e adesive. La ricetta seguita per la creazione di questa miscela è la stessa che normalmente viene adottata in azienda per produrre le masse autoadesive solo che al posto della resina adesiva è stato sostituito il polimero MR 05 MT.

Dopo aver fuso il bitume in stufa a 110°C e averlo introdotto nel contenitore dove avrà luogo la miscelazione meccanica e che ha una temperatura costante di poco superiore ai 200°C, si andrà ad aggiungere prima il componente a più basso peso molecolare, per facilitare il mescolamento, e man mano quelli con peso superiore finché alla fine, dopo circa 40 min, verrà aggiunto il polimero. Quando la miscela è pronta, cioè quando è completamente omogeneizzata, la si travasa nei vari stampi necessari per formare i provini che serviranno per determinare i parametri caratteristici.

Al momento del travaso, ad una prima analisi ad occhio nudo, sembra che il polimero e il bitume si siano ben mescolati in quanto non sono rimaste tracce di bitume non disperso nel polimero e la miscela appare ben omogenea. Si decide perciò di proseguire nello studio di questa miscela effettuando le varie prove con gli strumenti descritti al capitolo 4, di viscosità, penetrazione, durezza, R&B, adesività e peso specifico ottenendo i seguenti risultati:

PROPRIETA'	VALORI
R&B [°C]	133
Viscosità [cP] :	180°C 200°C
	14.100 9.600
Penetrazione [0.1*mm]	25°C 60°C
	65 166
Durezza [punti] :	25°C 40°C 60°C 80°C
	64 51 40 39
Adesione [kgf/ft]	11.3±1.5
Densità[g/cm ³]	0,975

Da questi dati si osserva che il valore ottenuto per il R&B è uno dei più alti tra le mescole autoadesive prodotte e risultano esser molto elevati anche i dati relativi alle reologie. I valori ottenuti dalle prove di penetrazione invece sono superiori a 25°C e inferiori a 60°C rispetto alle mescole di riferimento mentre quelli di durezza sono paragonabili a quelli delle mescole normalmente prodotte tranne a 80°C in cui il dato rilevato risulta esser superiore rispetto ai valori standard. La flessibilità a freddo raggiunge temperature molto basse ma rientra tra quelle che ci si sarebbe potuti attendere mentre la densità è bassa, ci si sarebbe attesi un valore superiore all'unità.

Seguendo la norma americana ASTM D 1970 per autoadesivi, peeling a 360° su plywood con limite minimo per essere accettato dalla norma 5kgf/ft, l'adesività è risultata pari a $11,3 \pm 1,5$ kgf/ft, valore troppo basso per le richieste interne Novaglass dove il limite è di circa 15kgf/ft. Infine osservando la mescola al microscopio a fluorescenza si è notato che l'apparente compatibilità tra il bitume ed il polimero osservata ad occhio nudo durante il travaso non esiste, si è rivelata esser tra le più scarse, ci sono isole di polimero(di color giallo) disperse in una matrice bitume e additivi, come si può vedere dalle immagini di figura 5.2.

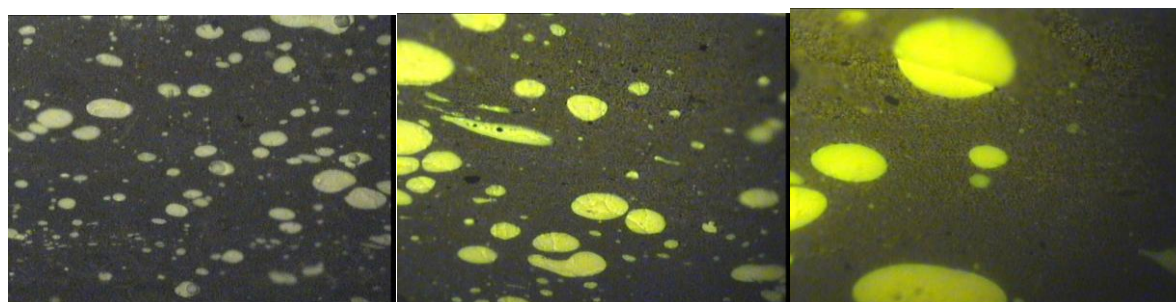


Figura 5.2 : foto ottenute al microscopio a fluorescenza a 5x,10x,20x della mescola autoadesiva contenente MR 05 MT

5.2.1.2- MR 02L come polimero adesivizzante

L' MR 02L è il polimero avente caratteristiche termiche intermedie a due resine adesivizzanti, più precisamente alla resina Reco e alla resina C5, ed è quello che a caldo presenta maggiori proprietà adesive.

Le modalità di preparazione, come anche le quantità relative di componenti introdotti, sono le stesse descritte per la miscela precedente solo che al posto del MR 05 MT è stato versato l'MR 02L. Sottoponendo la miscela alle stesse prove della precedente sono stati registrati i seguenti risultati:

PROPRIETA'	VALORI
R&B [°C]	133
Viscosità [cP] :	180°C 200°C
	13.400 9.600
Penetrazione [0.1*mm]	25°C 60°C
	30 145
Durezza [punti] :	25°C 40°C 60°C 80°C
	73 58 30 21
Adesione [kgf/ft]	5.7±1.4
Densità[g/cm ³]	0,97

Le caratteristiche termiche sono esaltate, ottimi valori di R&B, difficilmente raggiungibili, anche le reologie risultano elevate mentre le durezza e le penetrazioni sono quelle che ci attenderemo per una miscela con polipropilene piuttosto che autoadesiva, è molto più rigida.

L'adesività invece è scarsa a 24°C (5,7kgf/ft±1,4 Adesione ASTM D 1970 autoadesivi peeling a 360° su plywood, limite minimo per essere accettato dalla norma 5kgf/ft), si mantiene buona solo a caldo.

Anche in questo caso l'osservazione al microscopio a fluorescenza ha messo in evidenza l'incompatibilità tra bitume-polimero, nonostante sia leggermente migliore della precedente perché le isole di polimero sono più piccole e maggiormente disperse. (Vedi foto di figura 5.3)

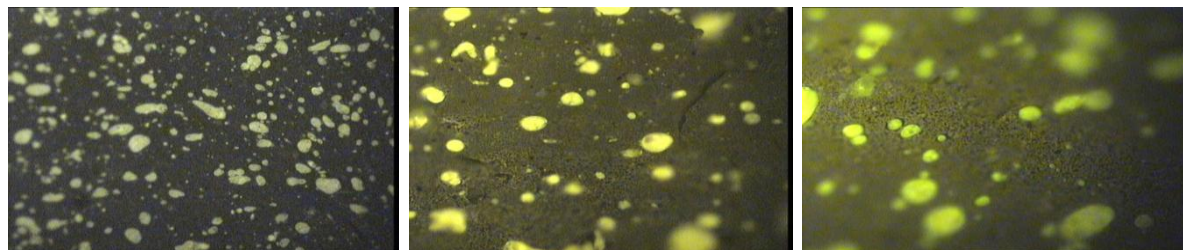


Figura 5.3: foto ottenute al microscopio a fluorescenza a 5x,10x,20x della miscela autoadesiva contenente il polimero MR 02L.

6.2.2.- Mescole plastomeriche

Nelle mescole plastomeriche il polimero viene introdotto in piccole percentuali assieme ad altri componenti come dei polimeri isotattici cristallini, che se inseriti in piccole quantità migliorano le caratteristiche meccaniche, degli omogeneizzanti e altri additivi, come CaCO_3 , per migliorare la dispersione del calore soprattutto a basse temperature.

Per questo tipo di mescola è stato deciso di utilizzare il polimero MR 05 MT perché è quello che ha pesi molecolari più bassi (T_g più bassa) e dunque dovrebbe essere quello più compatibile con il bitume. Per contro prova è stata creata anche la mescola contenente l'AR 05 che teoricamente dovrebbe dare caratteristiche peggiori poiché la compatibilità dovrebbe essere molto scarsa. È bene ricordare che i tre polimeri hanno la stessa composizione, cambiano solo dal punto di vista fisico perciò le scelte relative al polimero da utilizzare possono essere fatte solo relativamente alle loro viscosità e pesi molecolari e non in base alle proprietà chimiche, e che l'MR 02L ha caratteristiche fisiche più o meno intermedie agli altri due polimeri.

6.2.2.1- MR 05 MT come polimero termoplastico

La formula che viene normalmente adottata per questo tipo di membrane prevede che vengano mescolati assieme un 76% di bitume, un 11% di polimero MR 05 MT ed il 17% con i restanti componenti (polimeri cristallini isotattici, omogeneizzante e disperdenti di temperatura).

La procedura per la preparazione della mescola è la stessa che è stata seguita con le mescole autoadesive descritta al paragrafo 6.2.1.1 mentre i risultati delle varie prove effettuate, alle quali si aggiungono la prova di trazione e flessibilità a freddo, sono i seguenti:

PROPRIETÀ	VALORI
R&B [°C]	149
Viscosità [cP] : 180°C 200°C	5.500 2.900
Penetrazione [0.1*mm] 25°C 60°C	25 135
Durezza [punti] : 25°C 40°C 60°C 80°C	82 76 62 44
Flessibilità a freddo [°C]	-20
Carico max a rottura [N/cm^2]	33,4
Allungamento a rottura [%]	212
Densità [g/cm^3]	0,97
Struttura microscopio [N:orma interna]	3°

Confrontando questi valori con quelli medi accettati dalla Novaglass si osserva che ci sono dei miglioramenti per quanto riguarda il R&B, è aumentato di 4°C, sono aumentate anche le viscosità e le proprietà meccaniche oltre che la stabilità termica. Questo aumento comporta un vantaggio per quanto riguarda le proprietà meccaniche ma uno svantaggio dal punto di vista della resistenza a freddo perché ne aumenta la temperatura a cui può avvenire la rottura, infatti -20°C è il valore massimo accettabile per la resistenza a freddo, ci sono mescole che arrivano anche fino a -30°C. Com'era previsto questa mescola ha buone caratteristiche meccaniche, il carico a rottura aumenta di più di 10 N/cm² mentre l'allungamento a rottura si raddoppia. La densità si mantiene costante ma è sempre piuttosto bassa. Infine osservando il nostro prodotto al microscopio si osserva che c'è una compatibilità discreta ma non ancora ottimale come si può osservare nelle immagini di figura 5.4.

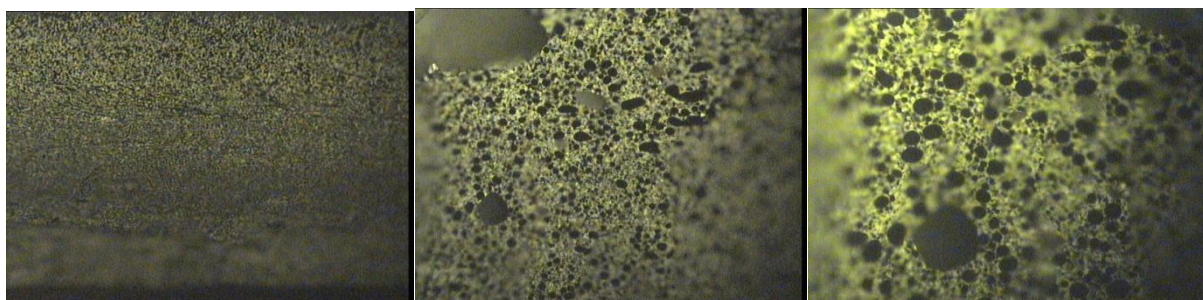


Figura 5.4: immagini ottenute al microscopio a fluorescenza a 5,10,20 X.

6.2.2.2 – AR 05 come polimero termoplastico

Anche per questa miscela si usano gli stessi componenti e le stesse quantità della precedente solo che al posto del MR 05 MT si inserisce ovviamente l'altro polimero da valutare ovvero l'AR 05. Le modalità di preparazione della miscela non cambiano, come non cambiano le prove effettuate e i dati misurati sono i seguenti:

PROPRIETA'	VALORI
R&B [°C]	149
Viscosità [cP] : 180°C 200°C	5.200 2.900
Penetrazione [0.1*mm] 25°C 60°C	20 65
Durezza [punti] : 25°C 40°C 60°C 80°C	82 77 70 56
Flessibilità a freddo [°C]	-18
Carico max a rottura [N/cm ²]	71
Allungamento a rottura [%]	103
Densità[g/cm ³]	0,98
Struttura microscopio [N:orma interna]	4-4°

Anche in questo caso notiamo gli stessi aumenti per quanto riguarda la prova del R&B e viscosità mentre i dati relativi alle proprietà meccaniche aumentano notevolmente rendendo questa miscela ancora più rigida della precedente. E' talmente rigida che il valore della prova di rottura a freddo non è accettabile e il valore del carico max di rottura è il doppio rispetto ai valori che si ottengono durante i quotidiani controlli di laboratorio mentre l'allungamento a rottura rimane pressappoco costante.

Come volevasi dimostrare risulta esser molto più evidente l'incompatibilità tra polimero e bitume, basta guardare le immagini nella seguente figura dove la fase polimerica non prevale ma è equamente dispersa assieme a quella bituminosa.

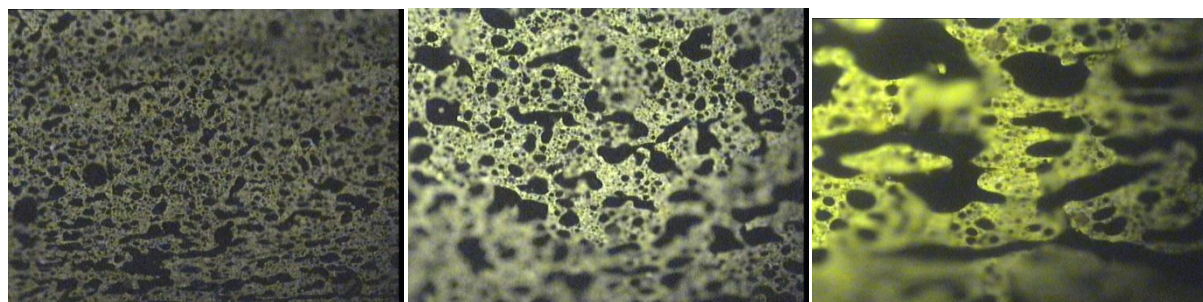


Figura 5.5: immagini ottenute al microscopio a fluorescenza a 5,10,20 X.

5.2.3- Mescole elastomeriche.

Dato che per ogni tipo di mescola si usano bitumi differenti e che finora non si sono ottenute buone compatibilità, né nelle mescole autoadesive né in quelle plastomeriche, si vuole capire se perlomeno esiste un'affinità tra questi polimeri ed il bitume per elastomeri, il quale ha come sostanze attive i malteni a differenza di quello per i plastomerici che ha oli saturi e asfaltini (come già precisato al paragrafo 3.4.1).

La formula per comporre questa miscela è molto semplice, basta unire un 87% di bitume con un 13% di polimero mentre il criterio per selezionare quest'ultimo, in modo che abbia caratteristiche più simili a quelli normalmente usati, si basa sulla maggior amorficità. Per questo motivo è stato introdotto l' AR 05, ha T_g più alta e melt flow index più basso. La temperatura con cui si riscalda il bitume è sempre la stessa raggiunta durante la preparazione delle precedenti mescole, anche la modalità con cui si crea il nostro prodotto rimane invariata. Una volta che il polimero si è completamente fuso e omogeneizzato con il bitume lo si travasa nei vari provini. Fin da questo momento si può osservare un'evidente incompatibilità tra i due materiali, basandosi sull'esperienza si percepisce che la mescola appena formata ha una consistenza che non è quella desiderata, è troppo liquida, inoltre una volta versata su un piano e lasciata solidificare si osserva una disomogeneità di colori se non di fasi, come si può osservare nelle foto di figura 5.6. Durante il travaso si nota anche che il polimero si è fuso ma non mescolato con il bitume poiché, nel fondo del contenitore in cui vi era la mescola, è rimasta una piccola quantità di bitume liquido non mescolato. Infine si osserva che ha una struttura troppo debole, è quasi friabile, infatti rompendo il provino in modo fragile, ovvero dopo averlo raffreddato a -20°C , per poterne osservare la superficie al microscopio a fluorescenza si scopre che la massa è completamente disomogenea, è composta da una parte friabile bituminosa e da una fase polimerica. E' possibile vedere questa separazione di fasi nella foto di figura 5.6.

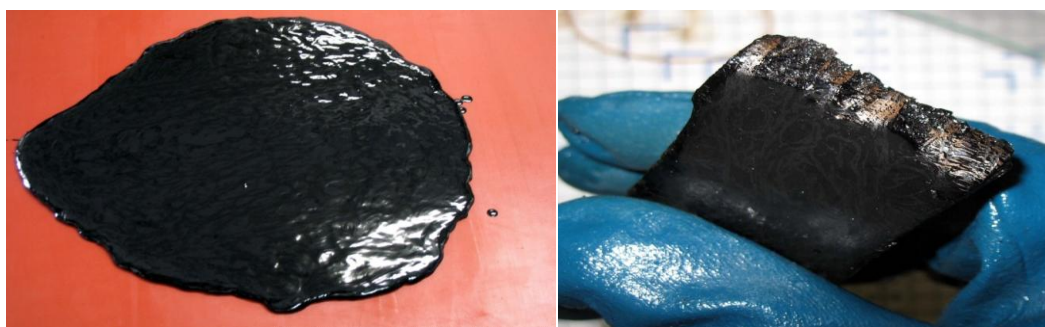


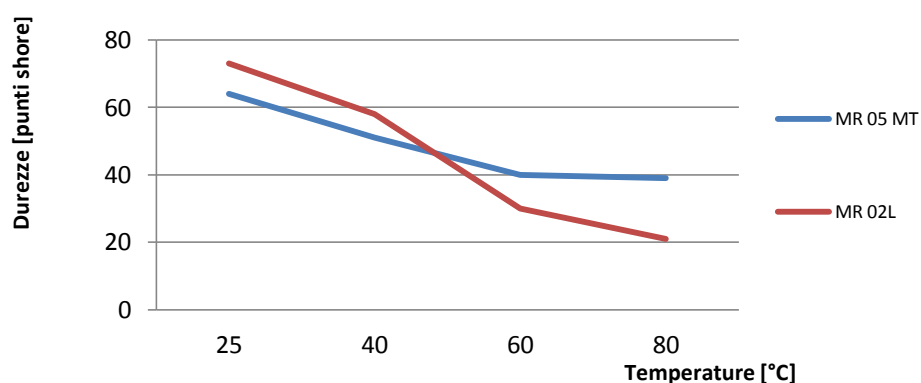
Figura 5.6 : foto della superficie esterna della mescola per elastomeri solidificata e dell'interno di questa mescola.

In questo caso è stato inutile procedere nella valutazione della mescola.

CONCLUSIONI

Facendo un confronto tra le due mescole autoadesive di prova si osserva che i valori di R&B sono praticamente gli stessi, le viscosità sono molto simili mentre ci sono delle divergenze tra le penetrazioni e durezza. La mescola con l'MR 05 MT risulta esser più penetrante soprattutto a basse temperature. Guardando invece il diagramma seguente che mette in relazione le durezza delle due mescole con le temperature a cui sono state misurate, si osserva che la mescola con l'MR 05 MT è molto meno termosensibile, le durezza non variano bruscamente all'aumentare della temperatura a differenza di quella contenente l'MR 02L che subisce un brusco salto alla temperatura di 40°C. Il notevole cambio di pendenza della curva può esser causato da una rilevante presenza di fase cristallina nel polimero che fondendo peggiora le caratteristiche meccaniche. Questa considerazione viene ulteriormente rafforzata ricordando le analisi fatte con la curva termica e l'indice di fluidità di questo polimero dalle quali si evince che le catene polimeriche sono piuttosto corte dunque facilmente disponibili in una struttura ordinata.

Quindi a basse temperature il polimero MR 05 MT è quello che conferisce alla mescola minori proprietà meccaniche migliorandone la flessibilità a freddo e rendendola più adatta per applicazioni invernali. Questa mescola è da preferire anche nelle stagioni più calde perché le sue proprietà non subiscono rilevanti variazioni ad elevate temperature.



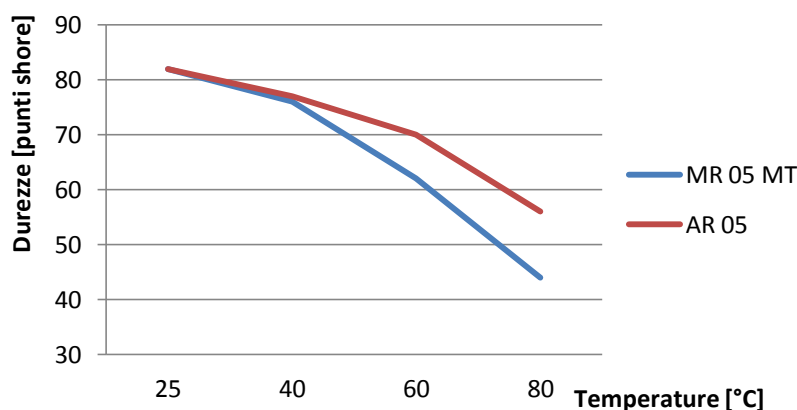
Nonostante l'ottima prestazione del compound contenente l' MR 05 MT e gli elevati valori di R&B, entrambe le mescole presentano elevati gradi di incompatibilità e nessuna possiede la caratteristica desiderata ovvero una buona adesività.

Si può concludere affermando che l'esito complessivo proveniente da queste prove è negativo perciò questi polimeri non possono esser utilizzati per produrre membrane autoadesive.

Confrontando invece le caratteristiche delle due mescole plastomeriche si osserva che la viscosità è dell'ordine di grandezza tipico per questi materiali polimerici.

I valori ottenuti per la temperatura di rammollimento sono uguali e molto più alti rispetto quelli standard, e quindi sicuramente positivi. Sono anche molto più elevati rispetto a quelli che si sono osservati con le curve termiche dei singoli polimeri e ciò risulta esser in contraddizione se si considera che le caratteristiche termiche della mescola sono conferite principalmente dal polimero. L'unica spiegazione che si può dare a ciò è che le ottime proprietà termiche di queste mescole sono conferite principalmente dagli additivi.

I valori delle penetrazioni sono da ritenere buoni, caratteristici di questo tipo di mescola anche se quelli della mescola con l'AR 05 sono da preferire soprattutto alle alte temperature. Riportando le durezza in un grafico, com'è stato fatto per le mescole adesive, e analizzandolo si osserva che la mescola con l'AR 05 è migliore, è meno termosensibile, mantiene maggiormente le proprie caratteristiche meccaniche ad elevate temperature.



E' prevedibile che la mescola con l'AR 05, essendo più rigida, abbia una flessibilità a freddo peggiore, anche se di soli pochi °C. Il fatto che presenta migliori caratteristiche meccaniche ad elevate temperature è spiegabile analizzando le caratteristiche del polimero di partenza. Avendo constatato, dalle curve termiche, che l'AR 05 è formato da lunghe catene e, dall'indice di fluidità, che fra i tre è il più viscoso lo si è ritenuto esser un polimero composto prevalentemente da fase amorfa cosa che invece non sembra esser confermata dall'analisi delle proprietà meccaniche, riconducibili piuttosto ad un polimero con una notevole quantità di fase cristallina. Secondo queste ultime analisi meccaniche il polimero sembrerebbe formato da una percentuale non irrilevante di fase cristallina, che è quella che conferisce rigidità alla mescola soprattutto alle basse temperature, ma questo non può esser vero perché altrimenti si sarebbero ottenuti valori molto più grandi di penetrazione soprattutto a 60°C. L'unica altra spiegazione ragionevole è che ci siano dei forti entanglements i quali non permettono al

polimero di fondere a temperature relativamente basse e allo stesso tempo conferiscono buone proprietà meccaniche. Quest'ultima considerazione viene ulteriormente confermata andando ad osservare i dati dei carichi ed allungamenti a rottura. La mescola contenente l' AR 05 presenta valori di carico nettamente superiori rispetto a quelli normalmente misurati nelle mescole plastomeriche come anche i valori dell'allungamento. Ci si accorge che esiste una relazione tra carico massimo e allungamento a rottura, al raddoppio del primo corrisponde un dimezzamento del secondo. Per le proprietà appena descritte la seconda mescola plastomerica risulta esser più adatta per applicazioni estive e complessivamente risulta esser quella che ha caratteristiche migliori. Non è stato ancora considerato, però, il grado di compatibilità, infatti quest'ultimo denota la mescola appena citata come quella che ha il minor grado di compatibilità in quanto sono chiaramente visibili due fasi disomogenee anziché una matrice continua di polimero in cui è disperso il bitume e ciò va anche a rafforzare l'ipotesi che le proprietà termiche non possono esser conferite essenzialmente dal polimero.

Il grado di compatibilità della prima mescola invece è tra i migliori finora ottenuti ma nonostante ciò non è sufficiente a garantire stabilità termodinamica alla membrana, una volta che questa è stata posata e sottoposta ai raggi di sole per lungo tempo c'è il rischio che il prodotto rilasci del materiale fuso sulla copertura.

Cercando di capire, in ogni prova, la struttura dei polimeri si è giunti alla conclusione, da confermare con ulteriori test più specifici, che l'AR 05 sia un polimero con lunghe catene e con percentuali irrilevanti di fase cristallina mentre i restanti siano costituiti da catene più corte e con percentuali maggiori di fase ordinata. Si può affermare con certezza invece che l'AR 05 è il più incompatibile a causa delle sue caratteristiche, inadeguate per questo scopo.

L'aspetto, però, che interessa maggiormente è sapere se è possibile impiegare almeno uno dei polimeri nella produzione industriale delle membrane impermeabilizzanti e la conclusione è che l'unico polimero sfruttabile in una produzione industriale di mescole plastomeriche è l' MR 05 MT in quanto oltre a conferire buone proprietà meccaniche e reologiche ha anche un discreto grado di compatibilità ma, proprio per questo suo ultimo aspetto, è preferibile usarlo come copolimero dalle medie caratteristiche.

Per quanto riguarda invece le membrane autoadesive e quelle elastomeriche non è possibile impiegare nessun polimero e questa generale incompatibilità dei polimeri con i bitumi è giustificabile con indici di MFR troppo bassi come previsto fin dai primi studi sui polimeri.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Giovanna Brusatin, Scienza e Tecnologia dei Materiali Polimerici, dispensa delle lezioni 2009-2010
- Irene Calliari, Caratterizzazione dei materiali, dispense delle lezioni 2009/2010
- Materiale interno Novaglass s.r.l
- Materiale interno Lyondellbasell
- Giuseppe Siracusa, Il bitume e i suoi derivati, materiale didattico, Università di Catania
- .
- Berlincioni, S.(2004). Proprietà reologiche di bitumi modificati con polimeri olefinici. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, Facoltà di Ingegneria, Università di Pisa.
- Zanella, C. (2006). Produzione e caratterizzazione di membrane impermeabilizzanti bitumepolimero. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, Facoltà di Ingegneria, Università di Padova.
- Boschiero, A. (2007). Preparazione e caratterizzazione di masse impermeabilizzanti bitumepolimere. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, Facoltà di Ingegneria, Università di Padova.

Siti web

- <http://novaglass.com/>
- <http://www.nordbitumi.it>
- <http://www.wikipedia.org>