



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Utilizzo di plastificanti di origine naturale
in compound di polivinilcloruro (PVC).

Relatore: Ch.mo Prof. Michele Modesti

Correlatore: Dott. Ing. Denis Hrelja

Laureando: Mattia Boschello

Anno Accademico:2011/2012

“Nulla tenaci in via est via”

Hendrik-Jan Spijker, 1902

Indice

Indice	
Introduzione	3
CAPITOLO 1	
Il PVC	5
1.1 PVC resina	5
1.2 PVC-P	7
1.3 I Plastificanti	8
CAPITOLO 2	
Formulazione del PVC-P	9
2.1 PVC Resina	9
2.2 Plastificanti petrolchimici	11
2.3 Stabilizzanti	15
2.4 Lubrificanti	18
2.5 Coloranti	18
CAPITOLO 3	
Plastificanti Alternativi	21
3.1 Introduzione ai plastificanti alternativi	21
3.2 L'olio di soia epossidato (ESBO)	23
3.3 Il cardanolo (CNSL)	23
3.4 L'olio di lino epossidato (ELO)	26
CAPITOLO 4	
Formulazione e tecnologie di produzione	29
4.1 Formulazione e miscelazione	29
4.2 Plastografo Brabender	29
4.3 Stampaggio per compressione	31
CAPITOLO 5	
Caratterizzazione Fisico-Meccanica, Termica e Chimica.	32
5.1 Durezza	32
5.2 Prove a trazione	33
5.3 Analisi Dinamico Meccanica (DMA)	38
5.4 Analisi Calorimetrica Differenziale (DSC)	41
5.5 Analisi Termogravimetrica (TGA)	42
5.6 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR)	43
CAPITOLO 6	
Invecchiamento accelerato	47
6.1 Natural Weathering	47
6.2 Accelerated Natural Weathering	47
6.3 Artificial Weathering	48

Parte Sperimentale

CAPITOLO 7	
Realizzazione del PVC-P	51
7.1 Materie Prime	51
7.2 Formulazione del compound	56
7.3 Preparazione dei campioni	57
CAPITOLO 8	
Risultati Analisi Fisico-Meccaniche, Termiche e Chimiche	61
8.1 Screening materie prime	61
8.2 Screening campioni prodotti	73
8.3 Considerazioni sui risultati sperimentali	94
CAPITOLO 9	
Risultati Invecchiamento accelerato	95
9.1 Modalità di prova QUV	95
9.2 Risultati analisi fisico-meccaniche e chimiche	96
CAPITOLO 10	
Resistenza all'estrazione	113
10.1 Modalità di prova	113
10.2 Risultato delle analisi sui campioni in Acetato di Etile	114
CAPITOLO 11	
Considerazioni conclusive	123
CAPITOLO 12	
Riferimenti bibliografici e sitografia	125
APPENDICE A	127
APPENDICE B	135

Introduzione

Il presente lavoro di tesi si propone di studiare l'effetto di alcuni plastificanti di origine naturale in formulazioni di polivinilcloruro plastificato (PVC-P), valutandone caratteristiche meccaniche e degradative.

Il recente interesse mediatico verso prodotti sempre più "Bio" ed eco sostenibili, ha portato molti produttori di materie prime (resine, plastificanti, ecc) ad inserire nei propri listini dei prodotti "Ambientally correct". Per questo ci si è proposti di studiare una valida alternativa ad alcuni plastificanti petrolchimici utilizzati normalmente nella produzione del PVC-P, sostituendoli in parte o integralmente con dei plastificanti di origine naturale.

Prendendo come riferimento il PVC-P prodotto utilizzando di-isononil ftalato (DINP) come plastificante primario, si è cercato di ottenere le stesse proprietà meccaniche, fisiche, di resistenza all'invecchiamento e ad alcuni solventi, sostituendolo in formulazione con vari plastificanti di origine naturale quali: olio di soia epossidato (ESBO: Epoxydized SoyBean Oil), olio di lino epossidato (ELO: Epoxydized Linseed Oil), e Cardanolo (CNSL: Cashew Nut Shell Oil). Inoltre è stato testato anche un plastificante petrolchimico (Hexamol DINCH: 1-2 cicloesano acido dicarbossilico disononil estere) che pur non essendo di origine naturale, mantiene le stesse caratteristiche tossicologiche dei plastificanti sopra elencati.

CAPTOLO 1

II PVC

In questo capitolo si fornirà una rapida contestualizzazione delle materie prime oggetto dell'elaborato.

1.1 PVC resina

Il cloruro di polivinile, noto anche come polivinilcloruro o con la corrispondente sigla PVC, è il polimero del cloruro di vinile (CVM). È il polimero più importante della serie ottenuta da monomeri vinilici ed è una delle materie plastiche di maggior consumo al mondo, secondo solo al PP e PE. I grafici successivi evidenziano che a fronte di un consumo di resina di circa 230 milioni di tonnellate annue (dati riferiti al settembre 2010) l'Europa (CE e Est Europa) contribuisce per solo il 24% equivalente a circa 55 Mton (Figura 1). Di questi circa 45 Mton sono imputabili ai paesi CE. Nella figura 2 si osserva che il consumo di resina PVC si attesta attorno al 11% del totale, preceduto solo da resine olefiniche PE e PP, rispettando il trend globale che si aggira attorno al 12% del consumo globale di resina per trasformazione. ⁽¹⁾

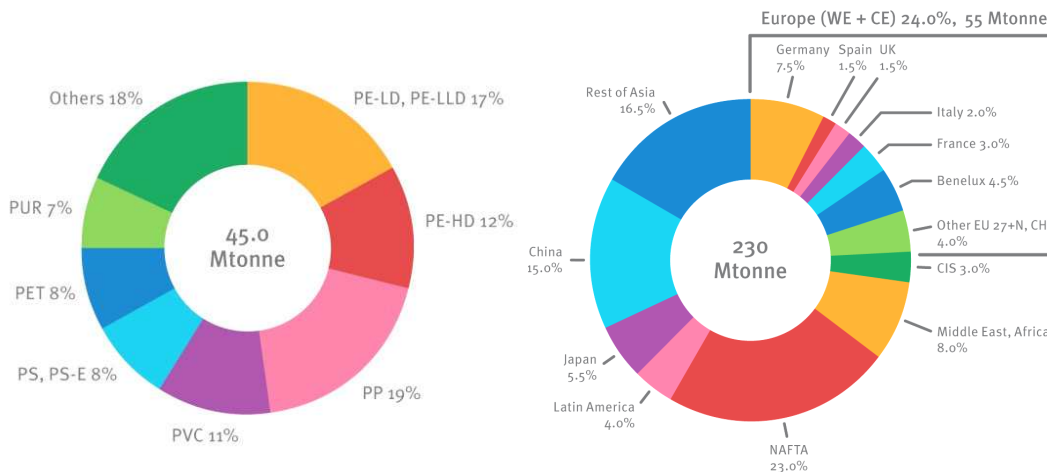


Figura 1 Suddivisione per tipologia di resina termoplastica. Consumo Europeo paesi CE a settembre 2010

Figura 2 Suddivisione per aree geografiche del consumo di resine termoplastiche, settembre 2010

	Totale 2010		Totale 2009	
	Ton.	%	Ton.	%
Edilizia/costruzioni	264.000	34,7	270.000	37,0
Imballaggio	119.000	15,7	109.000	14,9
Elettricità	57.500	7,6	57.000	7,8
Cartotecnica	42.000	5,5	41.500	5,7
Mobile/arredamento	33.500	4,4	27.000	3,7
Tempo libero	26.000	3,4	26.500	3,6
Agricoltura	18.000	2,4	17.500	2,3
Calzature/abbigliamento	13.000	1,7	12.000	1,6
Elettrodomestici	9.500	1,3	10.000	1,3
Trasporto	11.500	1,5	12.500	2,0
Telecomunicazioni	15.000	2,0	14.000	1,9
Diversi*	83.000	10,9	77.000	10,5
Export compound	68.000	8,9	56.000	7,7
Totale	760.000	100,0	730.000	100,0

* Articoli medicali, usi tecnici, altri (valigeria/pelletteria, lastre espanse, nastri trasportatori, etc).

Tabella 1 suddivisione per settore industriale del quantitativo annuale di resina PVC in Italia.

Le applicazioni più rilevanti del PVC rigido, sono la produzione di tubi per edilizia (ad esempio grondaie e tubi per acqua potabile) profili per finestra, pavimenti vinilici, pellicola rigida e plastificata per imballi e cartotecnica.



Figura 3 Tubi e raccordi in PVC-R per uso edilizio, Tela ricoperta di PVC-P, Serramenti in PVC-R

La tabella precedente illustra come su un totale di 760 mila ton di resina PVC trasformata in Italia oltre il 34% sia destinato all'edilizia il 15% al packaging, marginali gli altri settori industriali. ⁽¹⁾

1.2 PVC-P

Il PVC plastificato (PVC-P), ovvero addizionato di plastificanti che ne aumentano la morbidezza, è abitualmente stabilizzato con l'aggiunta di sali di calcio (stearato, ricinoleato), bario e zinco. Attualmente la produzione di PVC-P copre circa il 41% del consumo globale della resina PVC in Italia ⁽²⁾ quindi la funzione dei plastificanti assume un ruolo di primaria importanza, non solo dal punto di vista economico, ma anche da quello ingegneristico, differenziandone così le applicazioni.

	Totale 2010		Totale 2009	
	Ton.	%	Ton.	%
Estrusione tubi	131.000	17,2	143.000	19,6
Estrusione profilati per infissi	22.000	2,9	23.000	3,2
Estrusione altri profilati	94.000	12,4	93.000	12,7
Estrusione film	3.000	0,4	2.500	0,3
Calandratura	130.000	17,1	118.000	16,2
Altre tecnologie	42.000	5,5	42.500	5,8
Export compound	23.000	3,0	23.000	3,2
Totale rigido	445.000	58,6	445.000	61,0
Rivestimento cavi	67.000	8,8	65.000	8,9
Estrusione tubi/profilati	73.000	9,6	72.000	9,9
Estrusione film/foglia	17.000	2,2	17.000	2,3
Calandratura	31.000	4,1	30.000	4,1
Spalmatura	39.000	5,1	33.000	4,5
Altre tecnologie	43.000	5,7	35.000	4,8
Export compound	45.000	5,9	33.000	4,5
Totale plastificato	315.000	41,4	285.000	39,0
Totale PVC	760.000	100,0	730.000	100,0

Tabella 2 Suddivisione per tipologia di trasformazione e per tipologia di prodotto finito del impiego della resina PVC in Italia. Settembre 2010.

Gli utilizzi del PVC sono innumerevoli, e una volta aggiunti prodotti plastificanti può essere modellato per stampaggio a caldo nelle forme desiderate. Può essere ridotto a pellicola oppure a liquido con cui vengono spalmati tessuti o rivestite superfici, serbatoi, valvole, rubinetti, vasche e fibre tessili artificiali.

1.3 I Plastificanti

Gli elevati volumi produttivi hanno portato le aziende ad utilizzare dei plastificanti contenenti ftalati come il di-isononil ftalato (DINP) e il più economico di-octil ftalato (DOP). Negli ultimi 10 anni il trend ha visto progressivamente crescere la domanda di ftalati ad alto peso molecolare (DINP, DIDP, DPHP) raggiungendo nel secondo semestre del 2010 il 63% dei plastificanti utilizzati in Europa, in progressiva sostituzione dei più impattanti ftalati a basso peso, come il DOP, o il DEHP. ⁽³⁾

%	USA	Western Europe	Asia
DOP	19	16	60
C9/C10 Phthalates	33	63	21
Linears/other Phthalates	19	6	9
Non-Phthalates	28	16	10
TOTAL	100	100	100

Tabella 3 Andamento del mercato mondiale dei plastificanti 2010

Nonostante sia DINP che DOP siano stati dichiarati non pericolosi per la salute umana, la Commissione Europea, nel gennaio del 2007, ha limitato l'uso di tali plastificanti bandendone l'uso per la produzione di oggetti (giocattoli, apparati biomedicali, ecc) destinati alla prima infanzia e all'età neonatale. Nel febbraio 2008 il Comitato scientifico sui rischi sanitari emergenti e recentemente identificati (SCENIHR) dell'Unione europea ha presentato un parere asserendo che vi sia qualche motivo di preoccupazione per i neonati di sesso maschile nati prematuramente. Studi successivi effettuati dopo alta esposizione al DOP nei neonati non indicano che vi sia un effetto del DOP sullo sviluppo del sistema riproduttivo umano maschile. Inoltre, nel settembre del 2002 il Comitato Scientifico sui Medicinali e Dispositivi Medici dell'Unione europea pubblicò un precedente parere sull'uso del DOP in cui si conclude che non è stato possibile fare nessuna raccomandazione per limitarne l'uso ⁽³⁾.

Emerge di conseguenza la necessità di trovare una valida alternativa ai plastificanti da esteri dell'acido ftalico o adipico, sostituendoli con dei plastificanti di origine naturale, o per lo meno di limitarne l'uso usando dei plastificanti naturali come plastificanti primari nei compound.

Per disperdere il calore di reazione, la reazione viene condotta in soluzione, in emulsione o in sospensione; in questo modo il mezzo liquido (un solvente o l'acqua) asporta il calore evaporando; i vapori vengono quindi condensati e riciclati nel reattore.

* in soluzione: il cloruro di vinile viene disperso in un solvente organico in cui il polimero sia insolubile, in questo modo la reazione procede in condizioni controllate ed il polimero viene purificato per semplice filtrazione. Pur ottenendo un polimero molto puro e dalle caratteristiche omogenee, il metodo trova applicazione solo su scala di laboratorio o di impianto pilota, dati i rischi ambientali e di sicurezza che pone l'utilizzo in grandi quantità di solventi organici.

* in emulsione: il cloruro di vinile, liquefatto per azione della pressione, viene emulsionato in acqua con aggiunta di sostanze che stabilizzano l'emulsione; al termine della reazione si ottiene un lattice dal quale il polimero viene separato per asciugatura con aria calda o per precipitazione. Il PVC ottenuto per emulsione presenta una migliore attitudine alla lavorazione perché per aggiunta di plastificanti risulta più fluido e facile da stampare, è tuttavia poco indicato per applicazioni speciali, data la sua maggiore igroscopicità rispetto al PVC ottenuto con altri processi e le peggiori proprietà elettriche, dovute alla presenza di residui dei prodotti necessari per stabilizzare l'emulsione e coagularla successivamente.

* in sospensione: è il processo più diffuso e consiste nel mantenere il cloruro di vinile disperso in acqua tramite agitazione e presenza di sostanze tensioattive; con l'aggiunta dell'iniziatore, ogni goccia di monomero polimerizza separatamente e si trasforma in una sferetta di polimero, recuperata per filtrazione e asciugatura.

Al termine delle reazioni di polimerizzazione si presenta come polvere o come granulato bianco; la densità è generalmente 1,40-1,45 g/cm³.

Risulta essere molto sensibile alla luce ed al calore; questi hanno su di esso un effetto degradativo che si manifesta dapprima con l'ingiallimento e (a temperature più elevate, di circa 180 °C) con la decomposizione dalla quale si libera acido cloridrico, per questa ragione viene pertanto stabilizzato.

2.2 Plastificanti petrolchimici

Plastificanti e Ftalati

I plastificanti sono sostanze che aggiunte ad alcuni materiali, quali le materie plastiche, durante il processo di trasformazione in manufatti portano alla formazione di prodotti flessibili, resistenti e facili da maneggiare. Fin dall'inizio della civiltà, l'acqua è stata impiegata come plastificante dell'argilla per la produzione di vasi e tavolette e la calce è stata utilizzata per facilitare la lavorazione del cemento. Altri esempi di applicazioni di vecchia data dei plastificanti includono gli oli utilizzati nella plastificazione della pece per il calafataggio delle barche preistoriche ed oli di balena per ammorbidire il cuoio. Oggi i plastificanti, nelle molteplici applicazioni, devono soddisfare rigorose e stringenti richieste tecniche ed economiche. Le sostanze che maggiormente rispondono a queste richieste sono gli esteri dell'acido ftalico, adipico e trimellitico detti comunemente ftalati, adipati e trimellitati. Gli ftalati sono tra i plastificanti, quelli più utilizzati grazie alle loro prestazioni tecniche, versatilità e basso costo.

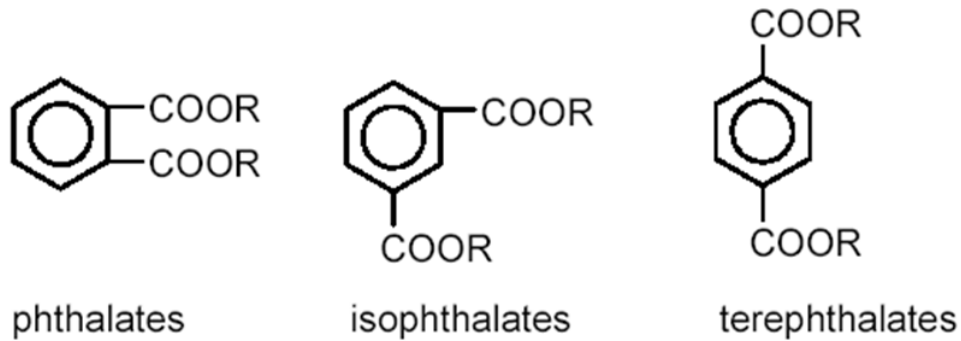


Figura 4 Forme isometriche degli acidi ftalici.

Gli ftalati sono un gruppo di sostanze liquide, incolore e inodore che vengono utilizzate come plastificanti delle materie plastiche e specificatamente del cloruro di polivinile (PVC). Gli ftalati sono esteri dell'acido ftalico con alcoli a catena lunga, lineare o ramificata. Acido ftalico e alcoli sono sostanze derivate dal petrolio, sono conosciute ed utilizzate da molti anni. Gli ftalati hanno bassa volatilità, sono poco solubili in acqua e non sono persistenti nell'ambiente. Come detto gli ftalati vengono impiegati principalmente come plastificanti del PVC. Il PVC plastificato o PVC-P viene utilizzato per una vasta gamma di applicazioni, quali presidi medicali (sacche trasfusionali e

tubicini), calzature, articoli di cancelleria, pavimentazioni e carte da parati, isolamento di cavi elettrici, indumenti e giocattoli.

Alcuni ftalati vengono utilizzati nella produzione di articoli in gomma, vernici, inchiostri per la stampa, adesivi, lubrificanti e cosmetici. Complessivamente però, il 90% dei plastificanti, viene impiegato per la produzione di PVC-P.

Nell'Europa occidentale si consumano circa 850.000 tonnellate all'anno di ftalati per la plastificazione del PVC. Maggiormente utilizzati sono di-2-etilesilftalato (DEHP, DOP), che rappresenta circa la metà dell'intero consumo, il di-isonilftalato (DINP) e il diisodecilftalato (DIDP)

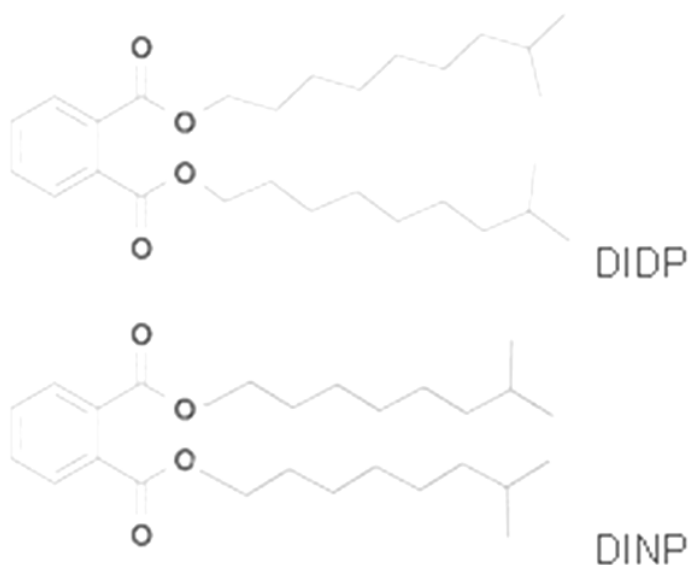


Figura 5 Il di-isonilftalato (DINP) e il diisodecilftalato (DIDP).

Meccanismi di Plastificazione

Perché un plastificante sia efficace esso deve essere accuratamente mescolato e incorporato all'interno della matrice polimerica. Questo è ottenuto mescolando fino a che la resina si dissolve nel plastificante. Il materiale plastificato viene poi stampato o formato nel prodotto finale e raffreddato. Differenti plastificanti mostrano differenti caratteristiche nella facilità con cui formano il materiale plastificato e nelle risultanti proprietà fisiche del prodotto flessibile.

Molte teorie sono state formulate per spiegare le caratteristiche osservate nel processo di plastificazione. Sono però quattro le teorie principali.

In accordo con la *Teoria della lubrificazione*, quando il sistema viene riscaldato, le molecole del plastificante diffondono nel polimero e indeboliscono le interazioni tra le catene polimeriche (forze di van der Waals). Qui, le molecole di plastificante agiscono come scudo per ridurre le interazioni polimero-polimero e prevenire la formazione di un network rigido. Questo abbassa la temperatura di transizione vetrosa del PVC e permette alle catene del polimero di muoversi rapidamente, aumentandone la flessibilità, la morbidezza e l'allungamento.

La *Teoria del Gel* non considera il polimero plastificato né un solido né un liquido, ma uno stato intermedio tenuto insieme da un network tridimensionale di deboli forze di legame secondarie. Queste forze di legame che agiscono tra il plastificante e il polimero possono essere facilmente rotte con l'applicazione di forze esterne permettendo al polimero plastificato di flettersi, allungarsi o comprimersi.

La *Teoria del Volume Libero* è una misura dello spazio disponibile all'interno del polimero. Tanto più il volume cresce, tanto più c'è a disposizione spazio o volume libero per i movimenti molecolari o delle catene polimeriche. Un polimero allo stato vetroso possiede molecole molto vicine tra loro, ma non è perfettamente impaccato. Il volume libero è basso e le molecole non si possono muovere e scorrere facilmente tra loro. Questo fa sì che il polimero sia rigido e duro. Quando il polimero viene riscaldato al di sopra della T_g , l'energia termica e le vibrazioni molecolari creano un volume libero addizionale che permette alle molecole del polimero di scorrere rapidamente tra loro. Questo ha l'effetto di rendere il sistema polimerico più flessibile e gommoso. Il volume libero può essere aumentato modificando la struttura del polimero così come aggiungendo catene laterali o gruppi finali. Quando sono aggiunte piccole molecole come possono essere quelle del plastificante, la T_g si abbassa ulteriormente per la separazione delle macromolecole del PVC, aumentando il volume libero e rendendo il polimero soffice e flessibile. A questo punto le macromolecole possono scorrere tra loro. Se il plastificante migra uniformemente all'interno del PVC, esso si comporterà in un modo vicino ad una gomma non vulcanizzata, con alte caratteristiche di creep e compressione. Per esempio le gomme non vulcanizzate non mantengono la loro forma, esse richiedono una reticolazione per avere stabilità dimensionale. Allo stesso modo, un

elastomero termoplastico come il PVC richiede una reticolazione fisica per renderlo termoplastico. Le reticolazioni fusibili sono i cristalli del PVC che gli danno il caratteristico indurimento. Quindi il plastificante non deve essere un potente solvente per tutto il PVC, ma selettivamente esso deve diffondere all'interno della parte amorfa e mantenere intatti i cristalliti.

La *Teoria meccanicistica* assume che le molecole di plastificante non siano permanentemente legate alle molecole del PVC, ma siano libere di associarsi tra di loro e con le macromolecole del polimero in alcuni siti quali ad esempio quelli amorfi. Quando queste interazioni sono basse c'è un processo di scambio dinamico, appena una molecola di plastificante si attacca a un sito, viene rapidamente slegata da esso e sostituita da un'altra molecola. Differenti plastificanti danno differenti caratteristiche di plastificazione a seconda dell'entità delle interazioni tra il plastificante e il polimero e tra il plastificante stesso. A bassi livelli di contenuto in plastificante, le interazioni PVC-plastificante sono quelle dominanti, mentre ad alte concentrazioni di plastificazione le interazioni tra le molecole di plastificante diventano via via più significative. Questo può spiegare l'osservazione dell'antiplastificazione, per la quale a bassi livelli di contenuto in plastificante (<15phr) aumenta la rigidità del PVC in termini di modulo elastico, modulo a flessione, allungamento e proprietà alle basse temperature.

Perché un plastificante abbia effetto nel PVC, è necessario che contenga due componenti strutturali, una polare e una apolare. La parte polare della molecola di plastificante è quella capace di legarsi reversibilmente al polimero, fornendo la caratteristica morbidezza, mentre la parte non polare è quella che permette di controllare le interazioni all'interno del PVC in modo da non rendere il plastificante un solvatante così forte da distruggere la cristallinità del polimero. Questo inoltre aggiunge volume libero, effetto barriera e fornisce lubrificazione al sistema.

Esempi di componenti polari potrebbero essere i gruppi carbossilici di un estere carbossilico oppure un anello aromatico. Il bilancio tra la parte polare e apolare della molecola è il punto critico per controllare l'effetto di solubilizzazione; se un plastificante è troppo polare può distruggere i cristallini del PVC, se è troppo apolare possono nascere problemi di compatibilità con il polimero.

2.3 Stabilizzanti

Gli stabilizzanti vengono aggiunti in dosi relativamente piccole perché il loro potere inibitore è molto elevato rispetto al rapporto stechiometrico delle sostanze che partecipano alla reazione. Lo stabilizzante deve essere compatibile con il PVC, non deve interferire con il colore del materiale finito, non deve essere volatile o sviluppare odori. Il numero degli stabilizzanti è elevato; possiamo, tuttavia, suddividerli in alcune categorie, quali i derivati organici dello stagno, i sali organici metallici e gli stabilizzanti epossidici.

Sali organici di metalli

I sali organici di metalli sono tutti acidi di Lewis ed il meccanismo con cui stabilizzano il PVC è basato su reazioni acido-base; essi vengono genericamente indicati come MY_2 dove con M si indicano cationi quali Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , e con Y anioni quali gli anioni mercaptanici o l'anione carbossilato. Questi additivi hanno una duplice funzione: eliminare dal sistema il cloruro di idrogeno, che si forma nel corso della degradazione del PVC sia essa indotta da calore, luce o radiazioni ionizzanti, e sostituire nella catena polimerica atomi di cloro con gruppi Y più stabili. E' stato infatti dimostrato che lo ione metallico agisce da accettore di cloruro di idrogeno e si formano così dei cloruri metallici, mentre la parte acida viene trasferita al polimero, interrompendo così il processo di formazione di doppi legami coniugati.

Inoltre, sono stati evidenziati effetti sinergici quando sono presenti miscele di carbossilati di calcio e zinco o di bario e cadmio. Questi effetti sinergici vengono solitamente attribuiti ad una reazione tra atomi di cloro poco stabili con i carbossilati di zinco o cadmio, seguita poi da una reazione tra il cloruro di zinco o cadmio formatosi con il carbossilato di calcio o bario in modo da rigenerare il carbossilato iniziale. Il meccanismo complessivo della coppia stearato di calcio-stearato di zinco può essere così schematizzato:

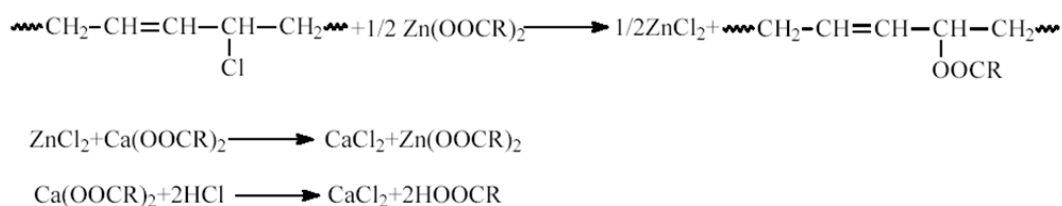


Figura 6 Meccanismo di stabilizzazione

Nelle ultime due reazioni il cloruro di zinco formatosi reagisce con lo stearato di calcio per riformare stearato di zinco e cloruro di calcio.

La coppia di stearati a base di calcio e zinco è meno tossica rispetto alle coppie bario-zinco e bario-cadmio, ma è anche meno efficiente. Per manufatti per uso medico in base alla Farmacopea Ufficiale della Repubblica Italiana è possibile solo l'utilizzo degli stearati di calcio o di zinco o di una miscela dei due in quantità non superiore all'1% per contenitori e tubi in PVC per soluzioni acquose per infusione endovenosa e per sangue umano e sue frazioni.

Antiossidanti

Gli antiossidanti possono essere classificati come catturatori di radicali o come decompositori di idroperossidi, termini che descrivono il meccanismo attraverso il quale agiscono.

I catturatori di radicali (AH) agiscono reagendo con i radicali contenenti ossigeno:

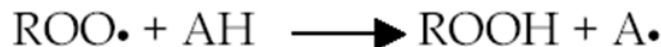


Figura 7 Azione degli antiossidanti

Così gli antiossidanti competono con il substrato organico (RH) come sorgente di idrogeno per i radicali perossidici. Per avere un buon effetto antiossidante, il radicale A• che si viene a formare deve essere così stabile da non estrarre atomi di idrogeno dal substrato organico, altrimenti l'antiossidante agirebbe da riiniziatore di catena.

Gli antiossidanti che reagiscono con i radicali alcossilici e perossidici sono i fenoli impediti stericamente e le ammine aromatiche secondarie. Tra i fenoli impediti stericamente si ricordano i prodotti commerciali indicati come Irganox.

A titolo di esempio viene riportata la formula dell'Irganox 1076, molto usato commercialmente:

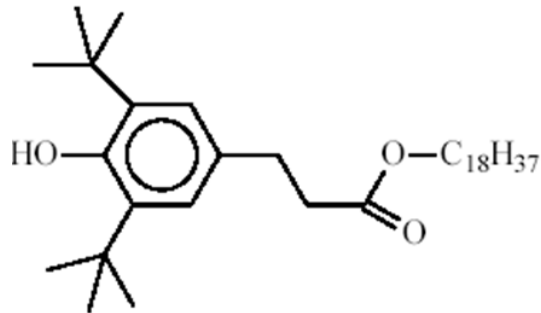


Figura 8 Irganox 1076.

Questi antiossidanti, però, non sono in grado di catturare i radicali carbonio liberi secondo la reazione:



Figura 9 Cattura dei radicali carbonio liberi.

Gli antiossidanti che sono in grado di catturare i radicali alchilici sono le ammine impedito stericamente.

I decompositori di idroperossidi sono specie in grado di trasformare i prodotti di ossidazione perossidici ed idroperossidici in composti meno reattivi, quali alcoli o eteri. Le due principali classi di stabilizzanti che decompongono i perossidi sono i composti trivalenti del fosforo ed i tiosinergici.

I composti trivalenti del fosforo, quali fosfiti e fosfoniti, agiscono come decompositori dei perossidi estraendo l'ossigeno perossidico dai perossidi e dagli idroperossidi, e riducendoli. Tali composti del fosforo vengono ossidati a fosfati o fosfonati.

I composti tiosinergici sono principalmente esteri dell'acido tiodipropionico, agiscono principalmente a temperatura elevata (>100 °C) sia reagendo direttamente con l'idroperossido, sia decomponendo gli idroperossidi attraverso una reazione catalizzata dai prodotti acidi derivanti dall'ossidazione dei tiosinergici.

2.4 Lubrificanti

A seconda delle modalità di utilizzo, si differenziano in lubrificanti interni ed esterni, con transizione continua, in quanto lubrificanti interni spesso mostrano caratteristiche tipiche dei lubrificanti esterni e viceversa. I lubrificanti che hanno entrambi gli effetti sono chiamati "combinati".

Lubrificanti interni

Riducono l'attrito che si verifica tra le catene molecolari di PVC, abbassando così la viscosità del fuso. Essi sono polari, altamente compatibili con il PVC, con eccellente trasparenza anche in dosaggi elevati e non tendono ad essudazioni che potrebbero compromettere le proprietà di saldabilità, stampabilità e incollaggio.

Lubrificanti esterni

Usati soprattutto per ridurre l'adesione e l'attrito tra PVC e superfici metalliche. La maggior parte di essi sono sostanze non polari, quali paraffine o polietilene. La lubrificazione esterna è influenzata dalla lunghezza della catena idrocarburica, dalla ramificazione o dai gruppi funzionali presenti in catena. In alti dosaggi una "sovralubrificazione" può portare a nebulosità ed essudazione. I lubrificanti esterni generalmente aumentano il tempo di fusione.

2.5 Coloranti

Attraverso i coloranti si può attribuire al PVC plastisol qualunque tipo di colore inclusi i fluorescenti e i fosforescenti. Generalmente sono composti da:

Pigmenti o coloranti

Pigmenti si dividono in pigmenti organici e pigmenti inorganici, i più comunemente utilizzati sono i pigmenti organici quali: ftalocianina rosso, ftalocianina blu, ftalocianina verde, rosso chiaro, molecole rosse, macromolecole gialle, giallo permanente, viola. Mentre, i pigmenti inorganici più comunemente usati sono: rosso cadmio, giallo cadmio, biossido di titanio, nerofumo, ossido di ferro rosso, ossido di ferro giallo, ecc

Carrier

E' la matrice del colorante. Generalmente la resina utilizzata come vettore è la stessa usata nel compound, per avere migliore compatibilità.

Disperdente

Vengono utilizzati per disperdere i pigmenti spesso distribuiti non uniformemente e coesi tra loro. Il punto di fusione di un agente disperdente deve essere inferiore a quello della resina, deve avere buona compatibilità con la stessa e buona affinità con i pigmenti. I disperdenti più comunemente usati sono a basso peso molecolare: cera di polietilene, sale di acido stearico.

Additivi

A meno che non specificamente richiesti, il masterbatch non contiene additivi come: ritardanti di fiamma, antibatterico, antistatico, antiossidante ecc.

CAPITOLO 3

Plastificanti Alternativi

In questo capitolo vengono descritti i vari plastificanti alternativi utilizzati nel presente lavoro di tesi, il cardanolo e l'olio di soia epossidato, trattandone la chimica alla base e l'impatto ambientale.

Nel paragrafo 3.1 si è fatta un'introduzione sulle principali proprietà degli oli vegetali.

Nel cercare le possibili alternative agli ftalati per la plastificazione del PVC l'attenzione è stata rivolta verso una serie di prodotti la cui selezione è legata ad alcuni fondamentali parametri di caratterizzazione.

Le caratteristiche intrinseche di un plastificante che lo rendono adatto al suo utilizzo nei PVC plastisol sono le seguenti:

- Il suo potere solvatante nei confronti della matrice polimerica,
- La sua compatibilità con il polimero e gli additivi ad esso associati,
- Il grado di estrazione del plastificante,
- Il grado di gelificazione che esso è in grado di fornire al prodotto finito.

Le prime due caratteristiche sono immediatamente testabili e rilevabili all'atto del confezionamento della miscela.

Il grado di estrazione può essere evidenziato immergendo i campioni in un solvente (es: etere acetico o cloroformio), una volta estratti dal solvente e asciugati, valutandone le variazioni dimensionali. La perdita in peso rispetto ai campioni iniziali può essere associata al plastificante diluito nel solvente.

Il grado di gelificazione può essere valutato con l'utilizzo della Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC).

3.1 Introduzione ai plastificanti alternativi

Il mercato è da tempo orientato verso l'uso di materiali eco-sostenibili dal basso impatto ambientale, che consentano di ridurre la dipendenza dal petrolio: il trend attuale consiste nella sostituzione di polimeri di origine petrolchimica mediante derivati di origine rinnovabile.

Da molto tempo gli oli vegetali e i loro derivati sono stati usati nella chimica dei polimeri grazie alla loro natura rinnovabile di anno in anno, alla relativamente facile

reperibilità in svariati ambienti geografici, al loro relativo basso costo e al basso impatto ambientale. Uno svantaggio intrinseco di questi oli è la loro variabilità intrinseca legata alla tipologia di pianta da cui sono ricavati, nonché alla stagione, alla provenienza geografica, alle condizioni di crescita e allo specifico raccolto.

I costituenti principali degli oli vegetali sono i trigliceridi (detti anche triacilgliceroli), prodotto di esterificazione della glicerina con tre molecole di acidi grassi: questi ultimi costituiscono il 95% in peso delle molecole dei trigliceridi e il loro contenuto è caratteristico di ogni tipologia di olio vegetale.

Si usa la terminologia di *olio* per trigliceridi che sono allo stato liquido a temperatura ambiente.

Il grado di insaturazione è il parametro che maggiormente influisce sulle proprietà dell'acido grasso e quindi del trigliceride; nella tabella 4 si riportano le percentuali degli acidi grassi presenti nei principali oli vegetali utilizzati:

Acido grasso	Ricino	Soia	Lino	Girasole
Oleico	5	24	22	42
Linoleico	4	53	17	47
Ricinoleico	87.5	-	-	-
Linolenico	0.5	7	52	1
Palmitico	1.5	12	5	6
Stearico	0.5	4	4	4

Tabella 4 Composizione di acidi grassi in vari oli vegetali ⁽⁹⁾

Recentemente sono stati introdotti nel mercato dei prodotti chimici derivati dall'olio di anacardo distillato, il cardanolo, mediante i quali sono stati realizzati plastificanti di tipo aromatico ed esteri.

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati dei plastificanti ricavati dall'olio di soia epossidato, da cardanolo e da olio di lino epossidato, sviluppati secondo ricette proprietarie rispettivamente dalla Mythen dalla CimtecLab e dalla LankroFlex: nei seguenti paragrafi verranno esposte brevemente le caratteristiche chimiche dei loro precursori.

3.2 L'olio di soia epossidato (ESBO)

Un olio vegetale parzialmente o totalmente epossidato può essere preparato mediante reazione con un acido perossidico, in presenza di acidi di Lewis e di un solvente idrofobico, quali lo xylene, il benzene o il pentano; dopo la neutralizzazione degli acidi residui, si passa all'apertura dell'anello epossidico mediante alcoli o acqua, in presenza di acidi di Lewis o Bronsted che catalizzano la reazione⁽⁵⁾. Durante l'apertura dell'anello epossidico, alcuni gruppi ossidrilici del poliolo formatosi reagiscono con gruppi epossidici presenti su altre molecole della miscela, risultando così in un'oligomerizzazione del poliolo, con formazione di dimeri, trimeri e tetrametri. Il grado di oligomerizzazione può essere controllato mediante la concentrazione dei catalizzatori e agendo sulla stechiometria di reazione.

Il plastificante utilizzato della Mythen è rappresentato schematicamente nella figura 10:

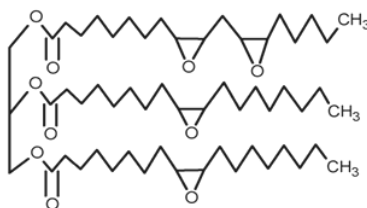


Figura 10 Struttura molecolare dell'olio di soia epossidato.

3.3 Il cardanolo (CNSL)

Il cardanolo è il liquido derivato dalla distillazione del liquido estratto dal guscio della noce dell'anacardo: Cashew nut shell liquid (CNSL) è il nome internazionale dell'olio alchilfenolico contenuto nell'anacardo, che da solo rappresenta quasi il 25% del peso totale della noce, di circa 6 grammi, ed è ottenuto da processi di lavorazione meccanici per l'uso alimentare del gheriglio di anacardo.⁽⁶⁾⁽⁷⁾

Il CNSL rappresenta anche una fonte di inquinamento, perché viene disperso in grandi quantità nell'ambiente e non utilizzato in maniera adeguata: i residui della noce di anacardo sono attualmente bruciati o dispersi nell'ambiente. La CimtecLab ha dunque recuperato questi scarti, realizzando un risparmio energetico a basso costo e svincolandosi dalla sintesi del petrolio.

I componenti principali dell'estratto oleoso denominato CNSL sono riportati nella figura 11:

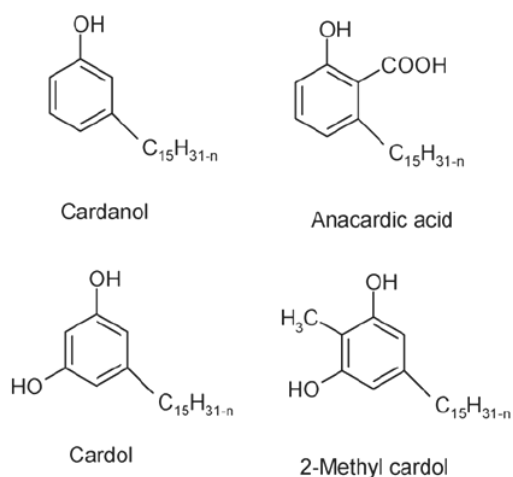


Figura 11 Composti principali presenti nel CNSL ⁽⁹⁾

I composti dell'estratto oleoso della noce dell'anacardo sono dunque aromatici, e caratterizzati dalla presenza di una catena contenente 15 atomi di carbonio ad elevato grado di insaturazione: in particolare le catene laterali sono composte al 41% molare di trinsaturazioni, 34% molare monoinsature, 22% biinsature, e al 2% molare cardanolo saturo.

Il cardanolo è il composto prevalente nel CNSL, con una percentuale del 50%; seguono l'acido anacardico al 28-30%, il cardolo al 9-10% e il rimanente è composto da altri fenoli quali il metil-cardolo.

A seguito della distillazione, l'acido anacardico viene decarbossilato e forma cardanolo con elevate rese: il distillato tecnico di CNSL è costituito essenzialmente da cardanolo, presente all'80% circa, dall'8% di cardolo e altri fenoli di minore importanza. In letteratura ⁽⁸⁾ sono riportati alcuni processi per la realizzazione di polioli a partire dal cardanolo (vedi figura 12):

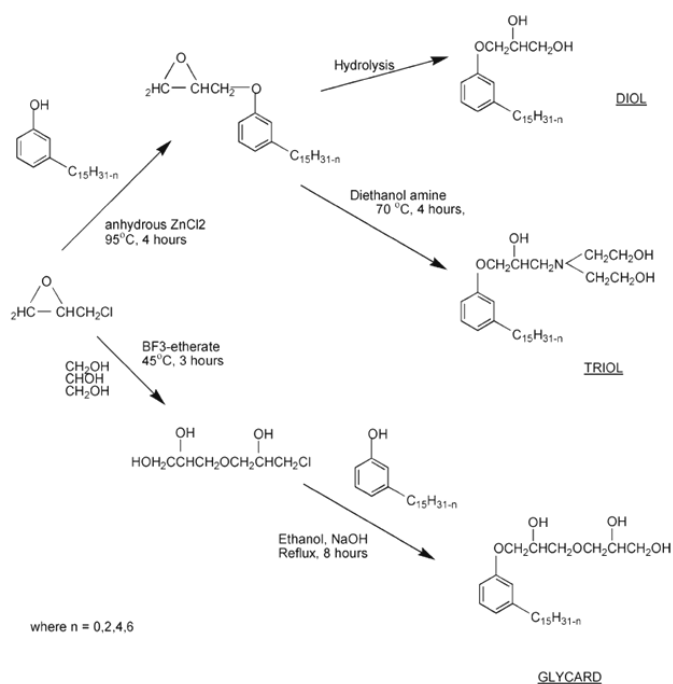


Figura 12 Schema di alcune delle reazioni utilizzabili per la sintesi di polioli dal cardanolo

Secondo il brevetto della CimtecLab⁽⁹⁾, la produzione dei polioli derivati dal cardanolo avviene secondo i seguenti step:

- Recupero del CNSL dalla lavorazione meccanica delle noci di anacardo;
- Distillazione del CNSL, con aumento della percentuale relativa di cardanolo nella miscela costituita in partenza da cardanolo saturo, monoene di cardanolo, diene, triene di cardanolo;
- Condensazione del cardanolo o della miscela di derivati del cardanolo con un'aldeide, un acetale, o con un fenolo ed un'aldeide; le aldeidi utilizzate sono alchiliche o acriliche. Il cardanolo ottenuto può venire idrogenato o meno. Si sono ottenuti dei polioli secondo differenti modalità di svolgimento della reazione di condensazione:
 - Condensazione in presenza di un solvente alogenato e di un catalizzatore di Lewis: "poliolo I";
 - Condensazione in presenza di paraformaldeide in presenza di dietanolammina: "poliolo II";
 - Epossidazione del "poliolo II" mediante peracido o epicloridrina: "poliolo III";

- In presenza di un azide, vi è un'ulteriore reazione di cicloaddizione di un alchino in presenza di catalizzatori a base di rame: “poliolo IV”;
- Funzionalizzazione dei gruppi fenolici –OH mediante epiclorigidrina, ottenimento di anelli ossiranici e apertura dei suddetti anelli: “poliolo V”;
- Funzionalizzazione dei gruppi fenolici –OH mediante epiclorigidrina, epossidazione della struttura polifenolica mediante peracidi con ottenimento di anelli ossiranici; successiva apertura degli anelli ossiranici mediante un azide e ulteriore reazione di cicloaddizione di un alchino in presenza di catalizzatori a base di rame: “poliolo VI”.

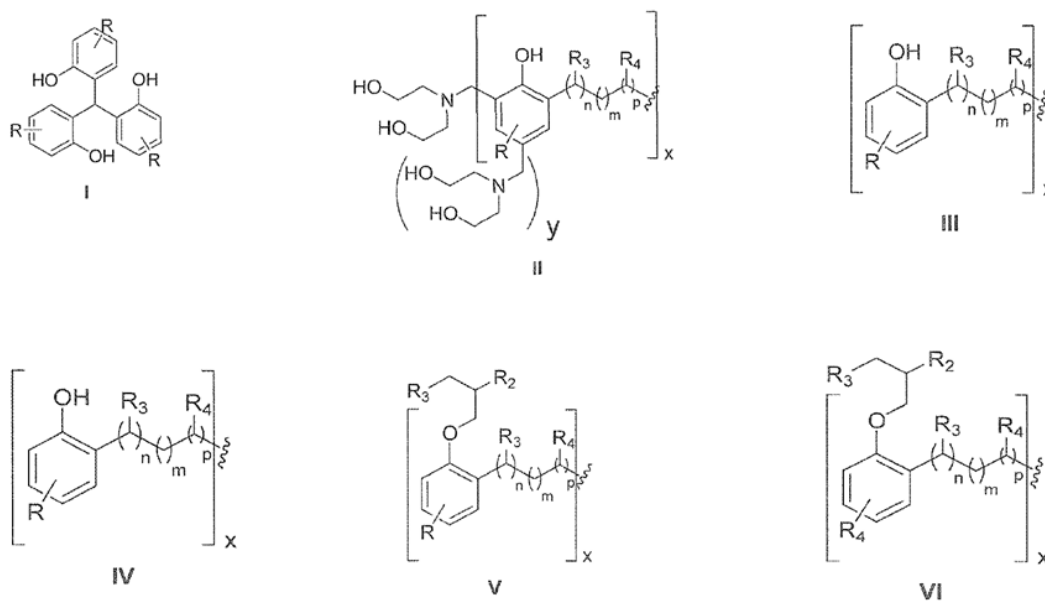


Figura 13 Struttura dei polioli derivati dal cardanolo, dove i sostituenti Ri sono costituiti da catene alchiliche, fenoliche, o da composti dell'azoto quali azidi

3.4 L' olio di lino epossidato (ELO)

Al pari del olio di soia, è un olio vegetale totalmente o parzialmente epossidato.

Viene ottenuto dai semi maturi della pianta di lino (*Linum usitatissimum*), per spremitura a freddo a volte seguita da estrazione con solvente. Successivamente distillato ed epossidato a seconda delle necessità.

Il termine di epossido indica la presenza di un etere ciclico triangolare (chiamato anche ossirano o ossido di alchilene), in cui un atomo di ossigeno è unito a ciascuno dei due

atomi di carbonio che sono già legati l'uno all'altro. L'atomo di ossigeno libero porta due coppie di elettroni non condivisi - una struttura che favorisce la formazione di complessi di coordinazione e la solvatazione di cationi. A causa di della forma e dimensioni di questo piccolo anello, epossidi sono più reattivi rispetto eteri con anello più grande. Gli epossidi subiscono reazioni, quali scissione di legame C-O, addizione nucleofila, idrolisi e la riduzione in condizioni blande e più rapidamente di altri eteri.

Il doppio legame carbonio-carbonio dell'acido grasso oleico, linoleico e linolenico presente nel liquido di spremitura dei semi di lino può essere facilmente epossidato per reazione con perossiacidi e dioxirane o perossido di idrogeno ottenendo così l'ossidazione di un doppio legame olefinico ad una struttura di ossirano.

Industrialmente viene particolarmente controllato l'indice di iodio, il cui valore deve essere inferiore a 6, mentre l'indice di ossigeno ossirano non deve superare il 10%⁽¹⁰⁾. A causa della presenza del gruppo epossidico, questi plastificanti sono utilizzati per migliorare la stabilità al calore nella produzione di articoli in PVC con tecniche quali estrusione, calandratura, stampaggio a iniezione, stampaggio rotazionale e spalmatura. Sono anche utilizzati in gomme, resine epossidiche, vernici e rivestimenti. Come co-stabilizzanti, sono utilizzati fino a 1-5 phr, ma possono anche agire come lubrificanti. I problemi più comuni associati con l'uso di plastificanti epossidici a concentrazioni superiori sono lo sviluppo di incompatibilità con il PVC durante l'invecchiamento, portando alla migrazione e allo sviluppo delle superfici adesive in presenza di luce solare.

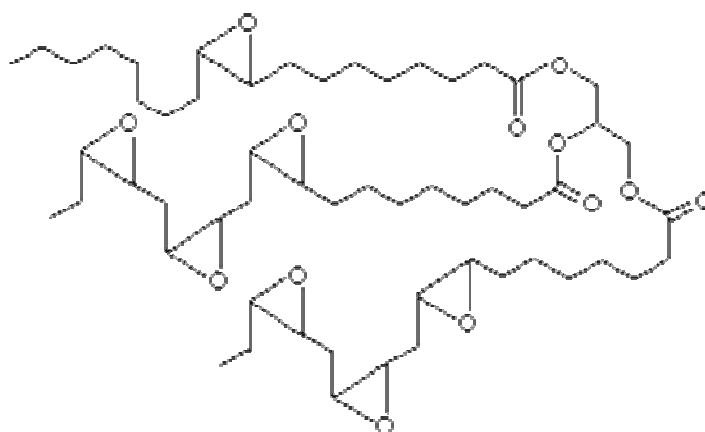


Figura 14 Struttura molecolare dell'olio di lino epossidato.

CAPITOLO 4

Formulazione e tecnologie di produzione

Il capitolo 4 tratterà le modalità di formulazione del compound e le principali tecniche di produzione utilizzate.

4.1 Formulazione e miscelazione

Inizialmente le varie materie prime vengono pesate singolarmente, e successivamente miscelate. Si preferisce aggiungere le componenti liquide a quelle solide per avere una migliore omogeneità sin dalle prime fasi di miscelazione. Per questo motivo in un opportuno contenitore viene inserita inizialmente la resina precedentemente pesata, seguita dal plastificante primario, quello secondario (qualora presente), stabilizzanti ed infine lubrificanti.

Una prima miscelazione può avvenire manualmente, successivamente si procede con una miscelazione meccanica mediante mixer orbitali, con velocità e sforzo variabile a seconda della viscosità della mescola.

4.2 Plastografo Brabender

Il plastografo Brabender (figura 15 e 16) è un reometro di coppia, per scopi applicativi, di simulazione o ricerche di laboratorio. Con tale strumento si ottengono indicazioni sui tempi di lavorazione e sugli sforzi sopportabili dal materiale senza degradare. Consente inoltre di miscelare energicamente piccole quantità in una fase di messa a punto del materiale senza ricorrere a macchinari di dimensioni maggiori come gli estrusori. Lavorando con quantità di materiale di circa 50 grammi è l'unità ideale per i test atti alla misurazione delle proprietà reologiche e alla raccolta di dati da utilizzare successivamente in macchinari più complessi.

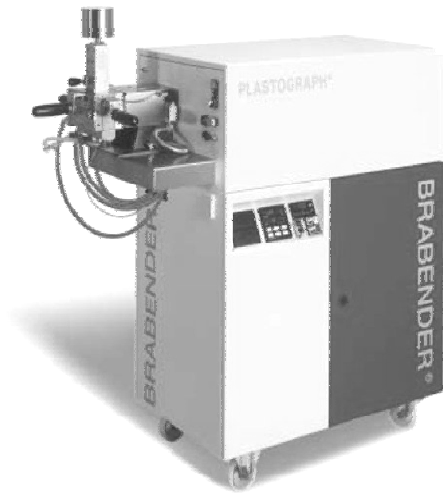


Figura 15 Plastografo Brabender



Figura 16 Plastografo bivate Brabender in funzione

Dispone di un motore da 3 KW, un misuratore di coppia, fino a 150 Nm, e un modulatore di velocità per variare i giri del rotore fra 1 e 150 rpm. La temperatura del fuso è controllabile e monitorata da una termocoppia situata all'interno della camera di mescolamento. I materiali di partenza vengono immessi attraverso una tramoggia nella camera, dove vengono riscaldati e subiscono l'applicazione di sforzi di taglio tra due viti controrotanti, rotanti a velocità diverse. Tramite l'interfaccia collegabile ad un personal computer è possibile ottenere grafici in cui l'asse delle ascisse rappresenta il tempo di lavorazione e l'asse delle ordinate la coppia misurata dal rotore del plastografo e la temperatura del lavorato. In figura 17 si riporta il grafico relativo al campione contenente solo ESBO come plastificante.

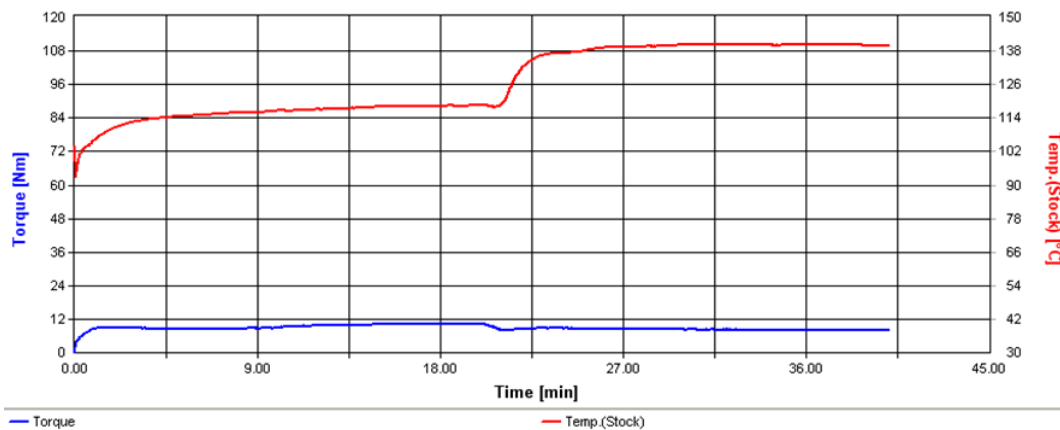


Figura 17 Rappresentazione di un processo di mescolamento in Brabender

L'andamento del grafico può essere analizzato dividendo lo stesso in due parti:

- in un primo tempo vengono rilevati valori alti del momento torcente, dovuti agli sforzi di taglio applicati al materiale a temperatura relativamente bassa.
- successivamente, vi è un innalzamento della temperatura seguendo le specifiche di processo. A questo va aggiunto un ulteriore minimo incremento causato dall'attrito di mescolamento, questo, porta ad un calo della viscosità del materiale e quindi del momento torcente.

4.3 Stampaggio per compressione

Si è ricorso più volte all'uso della macchina per stampaggio a compressione, principalmente per produrre campioni di dimensioni normalizzate su cui effettuare le prove di flessione a tre punti, prove di trazione o prove DMA. Tale apparecchiatura (Figura 18) consiste di due piatti termostatati uno dei quali fisso e l'altro mobile. Il piatto mobile è comandato da un sistema oleo-pneumatico con cui è possibile applicare pressioni fino a 200 bar. E' presente anche un sistema di raffreddamento misto aria-acqua dei piatti. Riscaldamento, raffreddamento e pressioni sono completamente controllabili dal pannello di controllo della pressa, che permette anche di impostare un programma di stampaggio in più fasi di durata stabilita dall'utente.

All'interno dei piatti della pressa si pongono delle piastre metalliche sagomate con il profilo voluto del provino. La coazione di temperatura e pressione porta il polimero che si pone tra queste piastre metalliche a riempire lo stampo sagomato.



Figura 18 Pressa per stampaggio a compressione

CAPITOLO 5

Caratterizzazione Fisico-Meccanica, Termica e Chimica.

In questo capitolo verranno descritte teoricamente le analisi fisico-meccaniche, termiche e chimiche a cui i campioni prodotti verranno sottoposti.

5.1 Durezza

La durezza è un valore numerico che indica le caratteristiche di deformabilità plastica di un materiale. È definita come la resistenza alla deformazione permanente.

Le prove di durezza determinano la resistenza offerta da un materiale a lasciarsi penetrare da un altro (penetratore).

Esistono varie scale di misurazione derivate dai relativi metodi di prova, e adatte a differenti tipi di materiali. La Shore A è la scala maggiormente usata nel campo della misurazione della durezza degli elastomeri termoplastici. Una lettura di 0 indica che il penetratore è entrato fino alla massima profondità, mentre una lettura 100 indica un'assenza di penetrazione nel campione.

Al di sopra dei 90 Shore A i valori sono meno attendibili, pertanto per i materiali più duri è preferibile l'utilizzo di uno Shore D, dotato di un penetratore più acuminato rispetto allo Shore A. Per gli elastomeri plastici più soffici, durezza inferiore ai 5 Shore A, è consigliabile l'utilizzo di uno Shore C.

Shore A, C, D – le differenze

Per quanto accomunati dal medesimo principio di funzionamento, i durometri Shore differiscono sensibilmente in riferimento alla forma del tastatore.

Lo Shore A ha un tastatore a tronco di piramide, lo Shore C ha una semisfera e il D è caratterizzato da un elemento acuminato.

L'importanza del metodo

Al fine di ottenere misurazioni comparabili è necessario applicare un metodo uniforme nella rilevazione dei dati. In questo ambito si tratta di stabilire l'unità di tempo durante la quale verrà applicato il carico sulla superficie campione. Nella durometria Shore si parla generalmente di applicazioni del carico per almeno 10 secondi. Maggiore sarà il

tempo di applicazione, minore sarà la durezza riscontrata, in quanto il materiale sarà soggetto a uno stress più considerevole sotto il profilo della penetrazione e della distensione.

Tutte le misurazioni effettuate sono state fatte utilizzando un durometro ATS FAAR analogico a quadrante, secondo norma ASTM-D2240/75.



Figura 19 Durometro ATS FAAR

5.2 Prove a trazione

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

$$F/A = \sigma = E\varepsilon \quad \text{Equazione 1}$$

Il modulo elastico rappresenta quindi la pendenza della curva sforzo-deformazione cioè in condizioni elastiche: alti angoli corrispondono ad alti moduli cioè a materiali rigidi.

Il comportamento di un materiale reale è in generale diverso da quello idealmente elastico: la presenza di grandi deformazioni porta infatti a una risposta di tipo plastico del materiale. In queste condizioni l'energia spesa per deformare il pezzo non viene recuperata del tutto, così come parte della deformazione stessa. Nella curva completa

σ - ϵ sono rappresentabili dei punti particolari che risultano utili nella determinazione delle caratteristiche meccaniche:

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

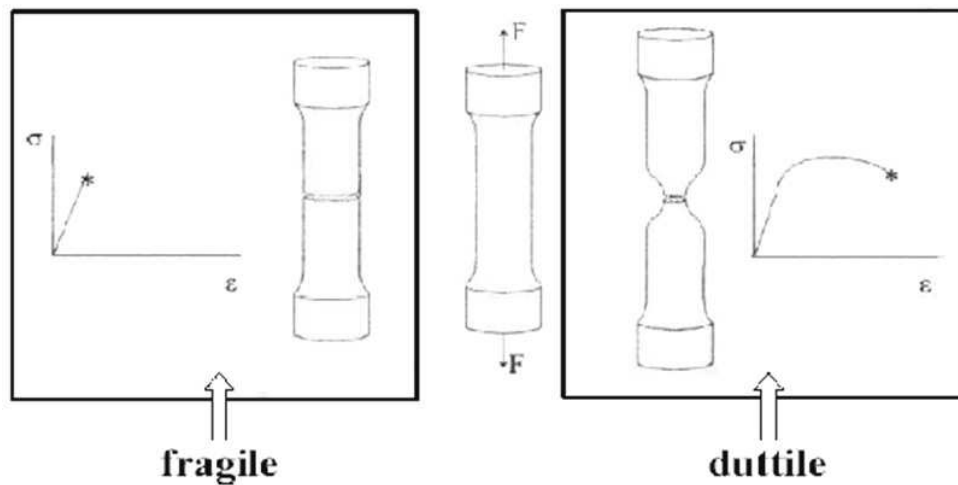


Figura 20 Rottura fragile e rottura duttile. Si evidenzia la strizione nel provino duttile

Una spiegazione del comportamento elasto-plastico si può dare analizzando la struttura e l'organizzazione delle macromolecole del polimero. In campo elastico infatti la deformazione avviene per un movimento recuperabile delle catene rappresentato dal disaggrovigliamento delle molecole nella zona amorfa, orientazione lungo la direzione di sollecitazione ma una scarsa deformazione della parte cristallina della struttura; superato il limite di snervamento le deformazioni diventano permanenti, i movimenti delle catene portano alla rottura degli entalgments fra le molecole, a scorrimenti lungo piani cristallini e a formazione di cricche e cavità. L'andamento della curva sforzo-deformazione ingegneristica presenta un punto di massimo dato dallo snervamento, a questo segue una diminuzione dello sforzo applicato in quanto per effetto della strizione si riduce la sezione resistente utile del provino. Dopo il completo strizionamento del provino lo sforzo applicato rimane più o meno costante fino all'insorgere di fenomeni di incrudimento, che corrispondono ad aumenti dello sforzo applicato per mantenere costante la velocità di deformazione impostata, in questa fase si passa gradualmente

dalla rottura dei legami secondari e dal disaggregamento delle macromolecole, alla vera e propria rottura della catena principale^{(11), (12)}

Per quantificare e verificare gli effetti dell'introduzione di nanocariche sulle proprietà meccaniche del polimero, sono stati effettuati dei test meccanici che prevedevano l'utilizzo di un dinamometro Galdabini SUN 2500 con cella di carico da 25 kN. Si possono svolgere test al fine di determinare:

- Modulo elastico a trazione;
- Modulo elastico a flessione;
- Allungamento a snervamento;
- Allungamento a rottura;
- Carico a snervamento;
- Carico a rottura.



Figura 21 Dinamometro Galdabini Sun 2500



Figura 22 Esempio di estensimetro

Prove a trazione

I provini per l'esecuzione del test hanno parametri geometrici e dimensionali che sono riportati in Tabella 5.

Le provette devono essere esenti da torsione e devono avere coppie di superfici parallele, bordi privi di incisioni, difetti, infossature superficiali e bave. Al fine di ottenere una maggior precisione nell'acquisizione dei valori di deformazione si è utilizzato un estensimetro: il solo movimento della traversa come riferimento per la registrazione dei dati è infatti spesso impreciso e meno attendibile.

Per una corretta misurazione della deformazione del provino è necessario che l'estensimetro sia essenzialmente privo di inerzia e in grado di misurare le variazioni della lunghezza con un'accuratezza maggiore: ciò corrisponde a $\pm 1 \mu\text{m}$ per la misura del modulo, basata su una lunghezza di misura di 50 mm. E' inoltre necessario che non ci sia danneggiamento del provino da parte dei coltelli né scivolamento tra estensimetro e provino.

Caratteristica geometrica	Dimensione in millimetri
Lunghezza totale	149
Lunghezza della parte utile	$60 \pm 0,5$
Raggio	≥ 60
Larghezza delle estremità	120
Larghezza della parte utile	10,5
Spessore	4

Tabella 5 Caratteristiche geometriche dei provini per prova a trazione

Nella determinazione del modulo a trazione la prova viene svolta con una velocità di trazione di 1 mm/min e con un sollecitazione iniziale di 0,90 Mpa in rispetto della normativa UNI EN ISO 527 che prevede che il σ_{prec} soddisfi la relazione $\sigma_{prec} \leq 5 \cdot 10^{-4} E_t$ dove E_t rappresenta il modulo teorico del materiale in esame. Il provino viene sollecitato fino al raggiungimento di valori di deformazione del 3% e successivamente viene calcolato graficamente il modulo a trazione E con una retta tangente la curva nella zona di massima pendenza, all'interno di un intervallo compreso fra valori di deformazione di 0,05% e 0,25% come previsto dalla norma ⁽¹²⁾.

Nella prova a rottura il test viene condotto alla velocità di 50 mm/min con una sollecitazione iniziale di 0,50 MPa.

Sono state utilizzate delle apposite pinze che impediscono lo scivolamento del provino.



Figura 23 Pinza con inserti anti scivolo

Prove a flessione

Il metodo è utilizzato in generale nell'analisi del comportamento di una provetta a flessione, per la determinazione del modulo, della resistenza e per lo studio degli altri aspetti della relazione sforzo-deformazione. La prova è eseguita su provini normati che hanno dimensioni riportate in Tabella 6 ed è applicabile a una trave semplice, appoggiata liberamente e con carico applicato in mezzzeria (prova a tre punti).

Caratteristica geometrica	Dimensione in millimetri
Lunghezza	80 ± 2
Larghezza	10,5
Spessore	4 ± 0,2

Tabella 6 Dimensioni dei provini per prova a flessione

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

$$E_f = \frac{L^3}{4be^3} \left[\frac{\Delta F}{\Delta y} \right] \quad \text{Equazione 2}$$

dove L è la distanza fra gli appoggi, b è la lunghezza del provino, e è lo spessore della provetta, ΔF è l'incremento della forza a cui è soggetto il materiale tra due punti del tratto iniziale della curva sforzo-deformazione, Δy è la differenza delle frecce corrispondenti a ΔF .

In qualsiasi provetta la norma prevede che lo spessore del tratto centrale su un terzo della lunghezza non deve variare più del 2% rispetto al valore medio, la corrispondente variazione massima della larghezza è del 3%. La sezione trasversale del provino inoltre deve essere rettangolare e non avere i bordi arrotondati. Le provette possono essere ottenute per stampaggio a iniezione nelle condizioni termo-meccaniche già viste per la preparazione dei campioni esaminati nella prova a trazione, tuttavia al fine di avere un miglior riempimento dello stampo può essere modificata la grammatura passando a valori di 58-60. La prova viene condotta applicando una velocità di discesa della traversa di 1,27 mm/min fino al raggiungimento del 3% di deformazione, come previsto dalla già citata normativa a cui si fa riferimento ⁽¹³⁾.

5.3 Analisi Dinamico Meccanica (DMA)

Le proprietà dinamico-meccaniche vengono studiate quantitativamente applicando una sollecitazione sinusoidale al provino e una rampa di temperatura. E' possibile, mediante l'utilizzo di uno strumento DMA, studiare particolari moti delle catene polimeriche e risalire così a parametri assai importanti per la caratterizzazione: modulando la temperatura si riesce infatti a vedere come varia il modulo elastico e a risalire a importanti temperature di transizione come la T_g . Per questa tesi si è utilizzato un apparecchio DMA Q800 della T.A. Instruments.

Il campione è sottoposto a una sollecitazione che può essere a trazione, flessione o torsione. Quando il materiale è sottoposto a una deformazione sinusoidale del tipo:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad \text{Equazione 3}$$

lo sforzo σ ad essa associato è sfasato di un angolo δ rispetto alla deformazione imposta

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \text{Equazione 4}$$

a seconda di come il materiale risponde alla sollecitazione si possono avere diversi valori dell'angolo di sfasamento δ :

- $\delta=0^\circ$, cioè la deformazione è in fase con lo sforzo applicato, se il materiale si comporta come un solido perfettamente elastico;
- $\delta=90^\circ$, cioè la deformazione è in opposizione di fase rispetto allo sforzo applicato, se il materiale si comporta come un fluido perfettamente viscoso;
- δ variabile fra 0° e 90° quando il materiale è un sistema viscoelastico come generalmente sono i polimeri.

In Figura 24 è rappresentata la differenza di fase tra sforzo e deformazione applicata.

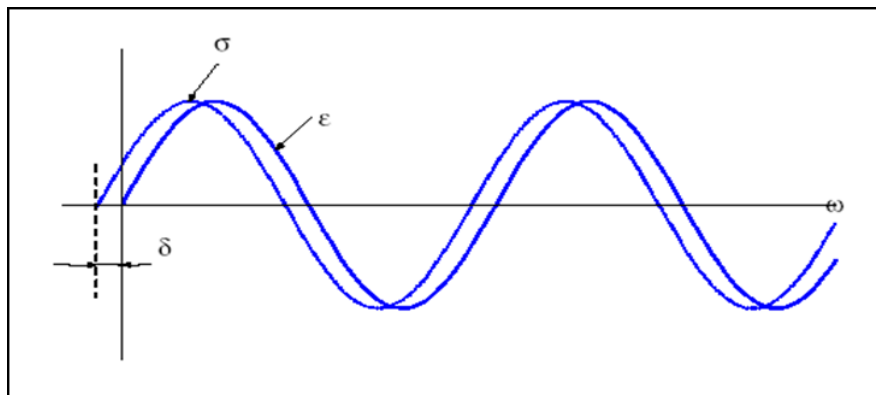


Figura 24 Differenza di fase δ fra curva sinusoidale di sforzo σ e deformazione ε

Sviluppando con le comuni relazioni trigonometriche la (Equazione 4) si ottiene un'espressione del tipo:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta) \quad \text{Equazione 5}$$

dalla quale si vede che la sollecitazione che agisce sul provino è somma di due contributi, uno in fase con la deformazione e uno in quadratura: si evidenziano quindi i due tipi di risposta del materiale viscoelastico, quello tipico del solido elastico e quello proprio del fluido viscoso. Se si considerano E' Storage Modulus e E'' Loss Modulus con

$$E' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \cos \delta \quad \text{Equazione 6}$$

$$E'' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \sin \delta \quad \text{Equazione 7}$$

si può definire un parametro importante e facilmente ricavabile, detto $\tan \delta$, pari al rapporto fra Loss Modulus e Storage Modulus:

$$\tan \delta = E'' / E' \quad \text{Equazione 8}$$

Rappresentando in notazione complessa la deformazione e lo sforzo con le espressioni:

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad \text{Equazione 9}$$

$$\hat{\sigma} = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad \text{Equazione 10}$$

si può definire il modulo elastico complesso come somma dei due termini legati alle caratteristiche elastiche e viscosi del polimero, infatti vale la relazione:

$$\hat{E} = \hat{\sigma} / \hat{\varepsilon} = (\sigma_0 / \varepsilon_0) e^{i\delta} = (\sigma_0 / \varepsilon_0) (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE'' \quad \text{Equazione 11}$$

La rappresentazione sul piano complesso delle grandezze E' , E'' e $\tan\delta$ è fornita come esempio in Figura 25.

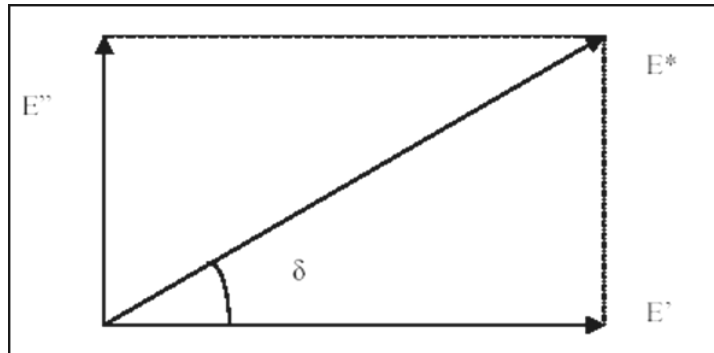


Figura 25 Storage modulus, loss modulus e angolo di sfasamento δ rappresentati su un piano complesso.

L'analisi DMA permette di ricavare i valori del loss modulus, dello storage modulus e della $\tan\delta$ i cui andamenti al variare della temperatura sono in stretta relazione con le variazioni di fase e di struttura del polimero. Ai picchi dell'andamento di queste grandezze sono infatti associati effetti di risonanza fra la frequenza di sollecitazione imposta e determinati moti molecolari che diventano spontaneamente attivi a specifiche temperature. Da un punto di vista strutturale infatti, durante il riscaldamento la catena polimerica è soggetta a una serie di movimenti che prendono il nome di transizioni termiche. La più importante di queste è sicuramente la temperatura di transizione vetrosa (T_g): è la temperatura minima alla quale sono possibili movimenti coordinati dei terminali di catena, macroscopicamente si vede che cambiano le proprietà del polimero il quale passa da uno stato rigido e fragile a uno gommoso e facilmente deformabile. Le tecniche per determinare il valore della T_g dall'andamento delle grandezze rilevate dallo strumento sono molteplici, normalmente si recupera il valore in corrispondenza del picco della $\tan\delta$ nell'intervallo in cui lo storage modulus diminuisce bruscamente, questo più per consuetudine in quanto è stato il primo valore identificato con una analisi dinamico meccanica, e molti testi riportano tuttora questo valore per la T_g . Tuttavia la tecnica teoricamente più corretta è la determinazione tramite il picco di E'' , cioè la temperatura in cui il materiale sta subendo il massimo cambiamento nella mobilità polimerica⁽¹⁴⁾.

5.4 Analisi Calorimetrica Differenziale (DSC)

La Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) è una tecnica che misura i flussi di calore e le temperatura associate a transizioni del materiale sottoposto a riscaldamento in atmosfera controllata. Le informazioni ricavabili dalle analisi DSC riguardano le temperature di transizione, il grado di cristallinità, il calore specifico, e la qualità endo o eso termica delle transizioni stesse. Lo strumento funziona in base alla relazione che lega il flusso di calore dQ alla variazione di temperatura dT secondo la legge termica equivalente a quella di Ohm:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dT}{R}$$

Equazione 12

dove R è la resistenza elettrica del disco termoelettrico. Lo strumento è formato da due riscaldatori su cui vengono posti rispettivamente il provino e il campione di riferimento; un computer regola i flussi di calore e fa sì che i due crogiuoli si scaldino allo stesso modo: quando, per effetto delle transizioni che avvengono nel materiale al variare della temperatura, il crogiuolo contenente il materiale genera flussi di calore endotermici o esotermici, il computer registra queste variazioni di flusso e adegua il riscaldamento al fine di mantenerlo costante con il campione di riferimento.



Figura 26 DSC Q200 usata per le analisi

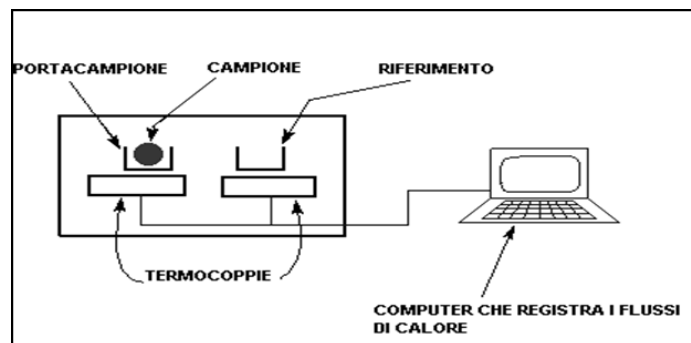


Figura 27 Schema di funzionamento della DSC

Le prove vengono eseguite in atmosfera inerte, al 100% di azoto, al fine di evitare ogni possibilità di fenomeni ossidativi che potrebbero falsare la rivelazione dei fenomeni transitori, inoltre i campioni sono inseriti in capsule ermetiche in alluminio.

5.5 Analisi Termogravimetrica (TGA)

Mediante analisi termogravimetrica si può monitorare la variazione di massa di un campione in funzione della temperatura o del tempo. Si ottiene in questo modo un termogramma o curva di decomposizione termica che fornisce l'andamento del peso del campione all'aumentare della temperatura. Tale analisi è interessante per determinare la presenza di eventuale residuo inorganico, per studiare le temperatura a cui avvengono i fenomeni di decomposizione e per avere una conoscenza di massima della stabilità termica del materiale in analisi. Lo strumento consiste in una fornace con possibilità di controllo dell'atmosfera, una bilancia con un portacampioni, un dispositivo di controllo e modulazione della temperatura. Il calcolatore, tramite l'apposito software, registra le variazioni di peso del campione: la perdita di peso misurata dalla bilancia viene compensata dall'unità modulare elettrica, nella quale è situata una bobina magnetica: questa è percorsa da corrente e genera una forza repulsiva che riporta la scala della bilancia allo zero. L'assorbimento di corrente necessario per modulare la scala è proporzionale alla variazione gravimetrica del campione che viene così registrato.



Figura 28 TGA Q600

5.6 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR)

Lo strumento utilizzato è uno spettrofotometro FT-IR Nicolet Nexus 670. La tecnica usata è la spettrofotometria infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR), che consente di identificare i gruppi funzionali presenti nel polimero. I composti organici possono infatti assorbire energia elettromagnetica nella regione dell'infrarosso ⁽¹⁵⁾; tale assorbimento avviene a lunghezze d'onda caratteristiche per ogni gruppo funzionale.

Lo spettrofotometro è dotato di una sorgente di luce infrarossa che emette radiazioni lungo tutto l'intero intervallo di frequenza dello strumento. Nello spettrofotometro la luce della sorgente viene divisa in due raggi: il raggio di riferimento e quello che passa attraverso il campione. Se viene colpita una molecola con luce IR, la molecola stessa assorbirà le frequenze della luce che si combinano esattamente con le frequenze dei diversi oscillatori armonici che la formano (Figura 29). La luce residua, non assorbita da alcun oscillatore all'interno della molecola, viene trasmessa ad un rivelatore che misura la differenza di intensità dei due raggi (raggio di riferimento e raggio incidente il campione) per ciascuna lunghezza d'onda ed analizzata da un computer.

L'intensità delle bande di assorbimento possono essere espresse in termini o di trasmittanza o di assorbanza. Indicando con "I₀" l'energia che eccita la molecola e con "I" l'energia che invece arriva al rivelatore (non assorbita), si definiscono la trasmittanza "T" e l'assorbanza "A" come:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Equazione 14

$$A = \log \frac{1}{T}$$

Equazione 14

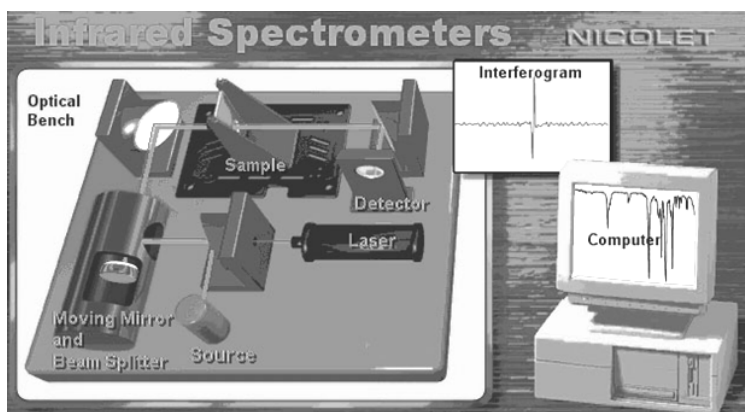


Figura 29 Principio di funzionamento dell'FT-IR

Se la frequenza di una vibrazione della molecola della sostanza cade nell'intervallo percepito dallo strumento, la molecola stessa assorbirà energia di tale frequenza dal raggio di luce.

Le radiazioni infrarosse non hanno energia sufficiente per eccitare gli elettroni sui livelli più alti, ma possono indurre transizioni tra livelli di energia vibrazionale e rotazionale. Quindi in una qualsiasi molecola i legami interatomici si allungano e si accorciano continuamente (vibrazioni di stiramento o stretching) e si piegano gli uni verso gli altri (vibrazioni di piegamento o bending).

Le bande di assorbimento sono dei segnali larghi in quanto i livelli di energia vibrazionale

hanno numerosi livelli rotazionali associati, le cui transizioni provocano l'allargamento delle bande.

La frequenza associata ad una vibrazione e quindi la sua posizione nello spettro infrarosso dipende essenzialmente da due fattori: le masse degli atomi legati e la rigidità dei legami. In generale si può affermare che atomi leggeri vibrano a frequenze più alte rispetto ad atomi pesanti; per quanto riguarda la rigidità del legame, tanto essa è maggiore tra due atomi simili, tanto più alta è la frequenza della vibrazione. La posizione delle bande d'assorbimento nello spettro infrarosso è misurata in micrometri, μm , oppure in numeri d'onda, ν ; nell'ipotesi di considerare il legame tra due atomi come un sistema oscillatorio armonico semplice composto da due masse tenute insieme da una molla, la frequenza di risonanza di un legame risulta direttamente proporzionale alla costante di forza del legame stesso, secondo la formula:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} * \sqrt{\left[\frac{f * (M_x + M_y)}{(M_x * M_y)} \right]} \quad \text{Equazione 15}$$

dove:

ν = frequenza di risonanza, in Hz;

c = velocità della luce ($3*10^8$ Km/s);

f = costante di forza del legame;

M_x e M_y masse degli atomi x ed y .

Dunque una molecola complessa possiede molti modi di vibrazione che coinvolgono la struttura nel suo insieme. Con buona approssimazione si può dire che alcune di queste vibrazioni sono associate ai singoli legami o gruppi funzionali, mentre le altre sono legate all'intera struttura molecolare.

Le vibrazioni associate alla molecola danno origine ad una serie di bande a bassa energia, inferiore a 1500 cm^{-1} , la cui posizione nello spettro è caratteristica della molecola in esame; per valori di $n > 1500\text{ cm}^{-1}$ i moti vibrazionali sono relativi ai gruppi funzionali e non riguardano la molecola nel suo insieme.

A causa della presenza di un gran numero di picchi, la possibilità che due sostanze abbiano spettro uguale è remota. Questo giustifica la definizione secondo la quale lo spettro infrarosso è “l'impronta digitale” della molecola.

Quanto detto finora, però, riguarda la spettroscopia in trasmissione. Se invece interessa l'analisi della superficie di una sostanza, si usa un'altra tecnica di campionatura, che viene detta “riflettanza totale attenuata” (ATR). Essa sfrutta la proprietà della luce riflessa di penetrare leggermente ($1\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$) sulla superficie del campione. Durante la prova quest'ultimo viene fissato sulla superficie di un cristallo (di norma Seleniuro di zinco) attraverso cui viene fatta passare la radiazione. Tale metodologia è raffigurata qui di seguito (Figura 30).

Questo tipo di tecnica è molto utile ed utilizzata nel caso di campioni solidi non trasparenti come nel caso dei materiali analizzati in questo lavoro.

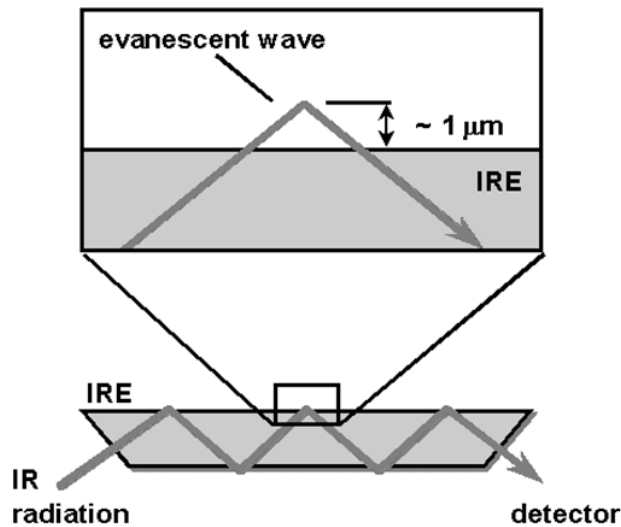


Figura 30 schematizzazione ATR



CAPITOLO 6

Invecchiamento accelerato

Proprio come l'erosione delle rocce, i fenomeni naturali possono causare degradazione in sistemi polimerici. Gli elementi di maggior preoccupazione per i polimeri sono le radiazioni ultraviolette, umidità e condensa, alte temperature e sbalzi di temperatura. Dato l'utilizzo quotidiano dei polimeri, è evidente l'importanza di studiarne la durabilità e la vita media.

Ci sono tre principali tecniche di test: *Natural Weathering*, *Accelerated Natural Weathering* e *Artificial Weathering*. Poiché l'esposizione naturale ad agenti atmosferici, comporta un processo molto lungo, industrialmente ci si orienta verso tecniche di invecchiamento artificiali ^{(16) (17) (18)}.

6.1 Natural Weathering

Il natural weathering, prevede una degradazione del polimero esposto ad agenti atmosferici naturali. I campioni vengono posizionati su scaffalature, nell'emisfero settentrionale questi scaffali hanno un angolo di 45 gradi in direzione sud, in quello australe presentano un'inclinazione di 45 gradi in direzione nord. Questo angolo assicura l'esposizione a pieno spettro della radiazione solare, dai raggi infrarossi a quelli ultravioletti. Siti utilizzati per questo tipo di test sono di solito in aree tropicali, ad alta temperatura. Una elevata intensità di raggi UV e l'umidità sono necessari per la massima degradazione. La Florida, ad esempio, è attualmente lo standard mondiale in quanto possiede tutte e tre le caratteristiche. Nonostante le dure condizioni, il test richiede diversi anni prima che si ottengono risultati significativi.

6.2 Accelerated Natural Weathering

Metodo per accelerare il processo di invecchiamento, pur con condizioni atmosferiche naturali. Sostanzialmente questo test prevede l'utilizzo di specchi per amplificare le radiazioni UV a disposizione. Una serie di specchi collegati ad un sensore di luminosità hanno la possibilità di muoversi a seconda della quantità di luce e indirizzano tutta la radiazione solare ad un concentratore Fresnel che a sua volta la indirizza ai campioni in

oggetto. Con l'ultima tecnologia per prove di esposizione ultra accelerate è possibile simulare 63 anni di esposizione alle radiazioni UV in un solo anno.

6.3 Artificial Weathering

Il processo di testing del tempo può essere notevolmente accelerata attraverso l'uso di camere appositamente progettate per simulare l'effetto di agenti atmosferici. Anche se questo accelera il tempo necessario per ottenere risultati, le condizioni non sono sempre rappresentative delle condizioni reali. La maggior parte dei dispositivi commercializzati utilizzano lampade a scarica di gas o ad arco elettrico (carbonio) per simulare/accelerare l'effetto della luce solare. Vengono utilizzate lampade fluorescenti, dove vengono convertiti i raggi UV (vicino ultravioletto) in luce visibile con vernici fluorescenti, a base xenon o mercurio, e lampade a ioduri metallici o di carbonio che tuttavia devono essere utilizzate con una eliminazione attenta delle lunghezze d'onda più corte, di solito con l'aggiunta di un filtro in borosilicato.

QUV

Il test QUV di invecchiamento accelerato è una simulazione di laboratorio delle forze dannose del meteo con il fine di predire la durata relativa dei materiali esposti ad ambienti esterni. I rack dei campioni sono posti nella camera QUV, dove ambienti di pioggia e rugiada sono simulati a spruzzo in pressione o con sistemi di condensazione, mentre gli effetti dannosi dei raggi solari sono simulati da lampade UV fluorescenti. La temperatura di esposizione è controllata automaticamente. Possono anche essere simulate condizioni climatiche cicliche. Sono comunemente tre tipi di lampade fluorescenti. Due di questi sono di tipo UVB (media lunghezza d'onda UV), mentre il terzo è UVA (raggi UV di lunghezza d'onda più simile alla luce nera). La lampada usata, e quindi la lunghezza d'onda della luce ultravioletta prodotta influirà più o meno in modo realistico sulla degradazione finale. In realtà, la luce solare contiene radiazioni naturali in molte zone dello spettro. Questo include sia i raggi UVA e UVB, ma la radiazione UVB è ai livelli più bassi nella luce naturale ed è meno predominante della luce UVA. Dato che una lunghezza d'onda più corta, presenta più alta energia, i raggi UVB risultano più dannosi non solo perché aumentano la cinetica delle reazioni chimiche, ma anche perché possono avviare reazioni chimiche che non sarebbero normalmente possibili in condizioni naturali. Per questo motivo, i test utilizzando solo

lampade UVB hanno dimostrato di avere scarsa correlazione rispetto ai test atmosferici naturali dei campioni stessi.

In seguito allo stampaggio di provini per le prove a trazione si è provveduto a sottoporre quest'ultimi a invecchiamento accelerato esponendo i campioni ai raggi UV. Lo strumento permette di eseguire test d'invecchiamento accelerato con lampade a fluorescenza UV. I campioni sono esposti a cicli alternati UV/condensa con la possibilità di impostare e controllare i livelli d'irraggiamento assicurando elevata riproducibilità delle prove. Sono a disposizione due sorgenti UV (lampade UVA a 340nm e UVB a 313nm) e oltre a seguire tutte le norme di riferimento per l'invecchiamento accelerato (quali ASTM G151 - ASTM G154 - ISO 4893-3 e molte altre) si possono creare metodi "ad-hoc" variando la radiazione e i cicli di esposizione agli UV e condensa, nonché le rispettive temperature.



Figura 31 Apparecchiatura per QUV-Test

Sono state utilizzate lampade UVA e la durata della prova è stata fissata in 1500 ore di esposizione totale con prelievi intermedi a 250, 500, 750, e 1000 ore. E' stata valutata la variazione delle caratteristiche sia meccaniche che chimico-fisiche (ripetendo sui campioni degradati i procedimenti di analisi precedentemente descritti).



CAPITOLO 7

Realizzazione del PVC-P

Il presente capitolo si prefigge di esporre le modalità di preparazione dei campioni in oggetto di tesi. Nel primo paragrafo verranno elencate e descritte le varie componenti del compound, nel secondo paragrafo le formulazioni di ogni singola campionatura e nel terzo paragrafo le modalità di preparazione dei campioni.

7.1 Materie Prime

In questo paragrafo tratteremo le materie prime utilizzate per la produzione dei campioni in oggetto di questo elaborato.

PVC K65

Il PVC K65 utilizzato in questo elaborato è una resina general purpose con un peso molecolare medio pensata soprattutto per estrusione di prodotti rigidi in PVC. Si tratta di una resina con una dimensione di particella accuratamente controllata ed una porosità omogenea. Adatto soprattutto per l'estrusione e lo stampaggio di tubi e profilati in PVC. La resina utilizzata è prodotta per polimerizzazione in sospensione dalla LVM e identificata commercialmente come Marvylan® S6502.⁽¹⁹⁾

Aspetto visivo	Polvere bianca, volatile	
Valore K	0,5 gm/100ml cicloesanone @25°C	65
Viscosità inerente	ASTM D 5225	0,9
Viscosità relativa	1% in cicloesanone @25°C	2,2
Densità g/cc	ASTM D 1895	0,6
Volatili	% maximum	0,3
Dimensione particelle	ASTM D 1921	
	attraverso maglia 40 (% min)	99
	attraverso maglia 200 (% min)	4
Classificazione cella ASTM	GP3-16040	

Tabella 7 Caratteristiche principali della resina K65 di LVM

DINP (di-isononil ftalato)

Il di-isononil ftalato (DINP) è un plastificante di uso comune che nel 95% dei casi viene addizionato al PVC. Oltre la metà del DINP utilizzato in applicazioni non-PVC riguarda l'utilizzo con polimeri, ad esempio gomme. Per i restanti casi il DINP viene adoperato in inchiostri e pigmenti, adesivi, sigillanti, vernici, lacche e lubrificanti.

Il DINP è una miscela di isomeri composti da catene di alchili lunghi da 8 a 10 atomi di carbonio, ma la parte principale della miscela presenta catene composte da nove atomi di carbonio.

Ci sono due le sostanze identificate con i nomi acido 1,2-benzendicarbossilico, esteri dialchilici ramificati C8-10 ricchi in C9, ovvero di-isononil ftalato (DINP): il DINP 1 (n. CAS 68515-48-0), fabbricato mediante il processo "Polygas" e il DINP 2 (n. CAS 28553-12-0) basato su n-butene. Ai fini della valutazione dei rischi dell'UE, queste sostanze sono state considerate equivalenti per la salute dell'uomo e l'ambiente e, pertanto, per il DINP è stata completata una sola valutazione del rischio UE.

L'alcol isononilico, impiegato per la sintesi del DINP, viene ottenuto mediante la dimerizzazione del butene oppure l'oligomerizzazione del propilene/butene.

Il DINP è prodotto dall'esterificazione di anidride ftalica e alcol isononilico in un sistema chiuso. La velocità di reazione viene accelerata dalle temperature elevate (140-250°C) e da un catalizzatore. In seguito al completamento virtuale dell'esterificazione, l'alcol in eccesso viene rimosso a pressione ridotta e il prodotto viene neutralizzato, lavato e filtrato. ⁽²⁰⁾ In tabella 8 vengono riportate le caratteristiche tecniche, mentre la rappresentazione della sua struttura molecolare è possibile vederla al paragrafo 2.2 in fig.5

N. CAS:	68515-48-0 e 28553-12-0 (le catene di alcoli differiscono in base al metodo di)	Tensione di vapore:	6 x 10 ⁻⁵ Pa at 20°C
N. EINECS:	271-090-9 e 249-079-5	Solubilità in acqua:	0.6 µg/l 20°C
Sinonimi / Nome IUPAC:	Acido 1,2-benzendicarbossilico, esteri dialchilici ramificati C8-C10 ricchi in C9; di-isononil ftalato	Costante di Henry:	41.4 pa' m3/mol
Formula bruta:	C ₂₆ H ₄₂ O ₄ (media)	Coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua (Log Kow):	8.8
Peso molecolare:	420.6 (media)	Punto d'infiammabilità:	> 200°C
Punto di fusione:	-40 to -54°C	Autoinfiammabilità:	ca. 380°C
Punto di ebollizione:	424°C	Viscosità:	100-150 mPa's
Densità:	ca. 0.975 at 20°C	Purezza:	Il DINP è una sostanza prodotta dall'esterificazione dell'anidride ftalica e dell'isononano. L'isononano è una miscela di vari isomeri di alcol C9 ramificato.
		Impurità:	Isononano ca. 0,04%, isononilbenzoato ca. 0,03%, n-butyl-isononil ftalato ca. 0,1%, acqua 0,02-0,03%.

Tabella 8 Caratteristiche tecniche del DINP

ESBO (*Epoxydized Soybean Oil*)

L' Olio di soia epossidato, generalmente usato come plastificante secondario e adatto all'utilizzo nell'industria alimentare. Per ulteriori informazioni si rimanda al Cap.3

Si riportano invece per completezza le caratteristiche tecniche del Olio epossidato utilizzato, fornito dalla Mythen® . (21)

Aspetto (Stato fisico, Colore, etc.	Giallo pallido chiaro, Liquido untuoso	Odore	mite odore di olio
Soglia di odore	nessuna	Punto di fusione	5°C
pH	-	Punto di ebollizione/Intervallo ebollizione	>150°C at 5mmHg°C
Inflammabilità	-	Flash Point	315 °C
Temperatura di decomposizione	> 250°C	Metodo Usato	OPEN CUP
Temperatura di autoaccensione	-	Limite esplosione	-
Pressione di vapore	-	Densità di vapore	-
Densità	0.982~1.002 @ 25°C/4°C	Solubilità	0.01% (20°C)
Coefficiente partizione n-octanolo/acqua	-	Tasso di evaporazione	molto basso

Tabella 9 Caratteristiche tecniche del ESBO

CNSL (*Cashew Nutt Shell Liquid*)

Olio rinnovabile, il Cardanolo è biodegradabile al 95%, derivato dalla spremitura meccanica del guscio dell' Anacardio. Successivamente raffinato ed acetato, si presenta come un liquido viscoso rosso brunito. Utilizzato come plastificante, può essere parte integrante nella produzione di schiume poliuretaniche. Ampiamente trattato al Cap.3. Il prodotto commerciale utilizzato e di cui riportiamo le caratteristiche è prodotto dalla CimtechLab® . (22)

Aspetto	Liquido
Colore	Marrone
Odore	Olio
pH	8
Punto di decomposizione	> 160°C
Densità[kg/m3]	~1000
Pressione di Vapore	< 8
Solubilità in acqua	Insolubile
Solubilie in	Solvente organico
Flash poit [°C]	305°C

Tabella 10 Alcune caratteristiche tecniche salienti del Cardanolo

ELO (Epoxydized Linseed Oil)

L' olio di lino epossidato viene utilizzato soprattutto nel mercato est europeo e statunitense, in alternativa all' ESBO come plastificante secondario di origine naturale. Il plastificante ha ottenuto l' "FDA Approved" nel 2007, garantendone la possibilità di utilizzo nell'industria alimentare. Nello svolgimento di questa tesi è stato utilizzato il Lankroflex ELO della linea Green studiata da Akcros Chemicals®. ⁽²³⁾

Colore	Giallo	Pressione di Vapore	< 0.1 mmHg (77 °F (25 °C))
Aspetto	Chiaro	Densità di Vapore	-
Stato fisico	Liquido	Punto	Decomposes on heating.
Forma	Viscoso	Ebollizione	
Odore	Lieve, Olio vegetale	Freezing point	32 °F (0 °C)
pH	-	Valore Acido, mg KOH / g	0.36
Densità	-	Numero Iodio	1.60
Peso specifico relativo	1.03	Ossigeno Ossirano, %	9.6

Tabella 11 Caratteristiche tecniche di Lankroflex ELO

DINCH

1,2-Cyclohexane dicarboxylic acid, diisononyl ester. C₂₆ H₄₈ O₄. Plastificante petrolchimico con alta compatibilità ambientale, particolarmente adatto per applicazioni in cui è molto importante il punto di vista tossicologico ⁽²⁴⁾ (industria del packaging alimentare, giocattoli, ecc), quindi appositamente studiato per essere "FDA Approved". Il DINCH utilizzato in questo studio è un prodotto BASF e commercialmente noto come Hexamol DINCH®.

Forma	liquid	Pressione Vapore	0.0000013 hPa (50 °C)
Colore	colourless	Densità	0.944 - 0.954 g/cm ³ (20 °C)
Odore	almost odourless	Solubilità in acqua	< 0.02 mg/l (25 °C)
pH	approx. 7	Solubilità in	organic solvents soluble
Punto di scorrimento	-54 °C (DIN ISO 3016)	Coefficiente Partizione n-octanolo/acqua	10 (25 °C)
Intervallo di ebollizione	240 - 250 °C (7 mbar)	assorbimento /acqua-suolo	log KOC : 6.59 Adsorption to solid soil phase is expected.
Flash point	224 °C (DIN ISO 2592)	Tensione superficiale	30.7 mN/m (20 °C)
Temperatura di accensione	330 °C (DIN 51794)	Viscosità dinamica	44 - 60 mPa.s (20 °C)

Tabella 12 Caratteristiche tecniche Hexamol Dinch

BAEROSTAB UBZ 170 T RF

Stabilizzante prodotto dalla Baerlocher GmbH, contenente carbossilati di bario e zinco in solventi organici. Si presenta come un liquido oleoso di colore giallo paglierino intenso.⁽²⁵⁾

BAEROLUB L-PL

Lubrificante ed agente di distacco ad uso interno prodotto sempre dalla Baerlocher GMBH. Visivamente risulta un liquido oleoso giallo paglierino. Chimicamente è un estere di glicerina con acidi grassi non saturi (gliceril mono/dioleato)⁽²⁶⁾.

BAEROLUB FTA

La stearina (o tristearina) è composta da acido stearico ed acido palmitico (grassi acidi C₁₆-C₁₈). Polvere bianca, molto fine, non solubile in acqua.⁽²⁷⁾

PLASBLACK UN2014

Masterbatch nero universale. È una miscela di nero carbonio in una base poliolefinica modificata. Si presenta come un granulato di piccole dimensioni di colore nero. Il master utilizzato è prodotto dalla Cabot.⁽²⁸⁾

7.2 Formulazione del compound

La composizione del plastisol si basa su una formulazione abbastanza standard che prevede l'utilizzo di un 50/50 (w/w) tra plastificante e resina, unito ad un lubrificante interno, uno stabilizzante, ed alla stearina. Una volta ottenuto il plastisol viene aggiunto il masterbatch nero.

Per questioni di segretezza industriale non si riporta la formulazione standard (né quelle successivamente formulate) ma solo il rapporto PVC/plastificante.

Composto	(g)
Resina K65	100
DINP	90

Tabella 13 Esempio di formulazione standard.
Riferita a Campione 20-90DINP

Successivamente, mantenendo costanti le quantità di: PVC, stearina, lubrificante, stabilizzante e master, sono stati effettuati dei tagli o sostituzioni integrali del plastificante. Di seguito viene riportata in tabella 14 la formulazione di ogni singolo campione considerato.

		Plastificante				
		ESBO	DINP	CNSL	DINCH	ELO
Nome Campione	20-90DINP		90g			
	21-11ESBO	111g				
	22-91ESBO20CNSL	91g		20g		
	23-71ESBO40CNSL	71g		40g		
	24-101ESBO10CNSL	101g		10g		
	25-81ESBO30CNSL	81g		30g		
	26-100DINCH				100g	
	27-31ESBO80DINCH	31g			80g	
	28-51ESBO60DINCH	51g			60g	
	29-71ESBO40DINCH	71g			40g	
	30-91ESBO20DINCH	91g			20g	
	31-100ELO					100g
	32-31ESBO80ELO	31g				80g
	33-51ESBO60ELO	51g				60g
	34-71ESBO40ELO	71g				40g
35-91ESBO20ELO	91g				20g	

Tabella 14 Formulazione espressa in peso di ogni singolo compound da testare.

Per determinare la quantità finale di plastificante alternativo, ci si è basati sulla durezza (in Shore A) del riferimento (20-90DINP), riportando la quantità di plastificante sostituyente necessaria per raggiungere la medesima durezza del riferimento.

È stato ampiamente utilizzato l'ESBO come plastificante primario in quanto di facile reperibilità, basso costo, "FDA Approved" e ampiamente trattato in letteratura (^{5,6,7,8..}) quindi con proprietà meccaniche abbastanza prevedibili. Si può facilmente notare che in tutti i tagli eseguiti si è seguito uno schema rigoroso, sostituendo gradualmente ESBO con i vari plastificanti secondari considerati, inserendo in miscela prima 20, poi 40, 60 80phr di plastificante secondario, fino a ottenere un campione contenente solo plastificante secondario (che diventa primario, come nei campioni 26 e 31). L'applicazione di questo schema non è stata possibile con l'utilizzo del cardanolo (CNSL), in quanto da prove precedentemente eseguite una miscela con 70phr di solo CNSL non è risultata plastificabile, e già un taglio con 10phr di CNSL presentava una separazione di fase resina/plastificante abbastanza netta dopo la miscelazione, oltre a dare alcuni problemi di plastificazione come vedremo nelle pagine seguenti. Quindi è stato fissato il valore limite di 40phr di CNSL come plastificante secondario, ritenendo che un successivo incremento non avrebbe fornito alcun beneficio.

7.3 Preparazione dei campioni

Pesatura e Miscelazione

Il plastisol è stato ottenuto inserendo gradualmente le materie prime dopo pesatura, da prima la resina, seguita dal plastificante, gli stabilizzanti e i lubrificanti. Successivamente è utilizzato il miscelatore orbitale per 5-10 minuti a seconda della viscosità del plastisol formatasi, ottenendo così un composto il più omogeneo possibile.

Plastografo Brabender

Il composto viene quindi diviso in tranches da 60g l'una inserito nel plastografo Brabender, prima però è stato aggiunto il masterbatch nero. Questo perché la granulosità del master lo rende immiscibile ed insolubile a temperatura ambiente nel plastisol, rendendo così impossibile una corretta omogeneizzazione del master nella pasta. Il trattamento di trasformazione al Brabender prevede un ciclo di 20min a 105°C con una rotazione di 80rpm, successivamente un rising time di un minuto, per poi concludere con un ciclo di altri 20 minuti a 135°C a 40rpm.

La particolare conformazione di questo ciclo rende possibile degli intervalli in cui il mix si trova a temperatura costante per almeno 15min.

Sono state osservate notevoli difficoltà nella plastificazione dei campioni contenenti CNSL, infatti, già a bassi phr di plastificante si è notato un iniziale, ed in alcuni casi importante, trafilamento di liquido dalle pareti del plastografo, non notato nell'utilizzo degli altri plastificanti. La sostanza viscosa fuoriuscita, al FT-IR si è rivelata effettivamente una miscela di ESBO e CNSL. Questo induce a pensare ad una scarsa compatibilità del Cardanolo come plastificante per il PVC, se non in basse concentrazioni.



Figura 33 Trafilamento del cardanolo dalla tramoggia di caricamento del plastografo.



Figura 32 Trafilamento di plastificante dalla bocca della tramoggia di inserimento del plastografo

Al termine del trattamento il composto risulta gommoso e omogeneo. Viene granulato manualmente o meccanicamente tramite un apposito cutter, per rendere più agevole e precisa l'operazione di stampaggio successiva.



Figura 35 Particolare della camera di taglio del granulatore MainTech s.r.l. GRL160 con cui sono stati granulati i compound in uscita dal plastografo



Figura 34 Compound granulato

Stampaggio a Compressione

Il compound granulato viene depositato manualmente su di uno stampo e pressato a caldo utilizzando una pressa Collin P 200P con un ciclo di pressatura che prevede in una prima fase la fusione del materiale a 175°C per 90 secondi, una seconda fase di pressatura a caldo a 175°C per 120 secondi a 25 bar, e una terza fase di raffreddamento controllato da 175°C a 40°C con una pressione costante sempre a 25bar per la durata di 800 secondi.



Figura 36 Pressa Collin P 200P

Stabilizzazione

Al termine della pressatura i campioni ottenuti vengono lasciati ulteriormente raffreddare in ambiente termostato (20°C 38-51% U.R.) per almeno 24 ore, per permettere alle catene polimeriche di stabilizzarsi definitivamente.



Figura 37 Campioni stampati

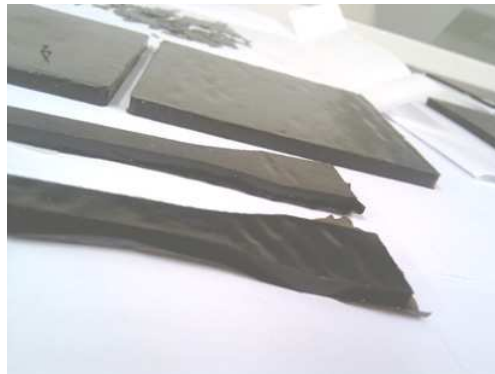


Figura 38 Campioni stampati, in secondo piano alcune piastre piane utilizzate in una altra fase dello studio.

CAPITOLO 8

Risultati Analisi Fisico-Meccaniche, Termiche e Chimiche

In questo capitolo verranno presentati e discussi i risultati delle analisi fisico-meccaniche, termiche e chimiche effettuate. Inizialmente verranno esposti i risultati relativi alle materie prime utilizzate, nel secondo paragrafo invece si analizzeranno i risultati relativi ai vari campioni prodotti evidenziando la variazione della proprietà considerata, in funzione della quantità di plastificante secondario immesso.

8.1 Screening materie prime

Caratterizzazione FT-IR

Di seguito riportiamo i grafici relativi alla spettrometria infrarosso della materie prime, evidenziandone i picchi caratteristici. Gli spettri presentati sono stati rilevati in trasmittanza tramite un spettrofotometro Nicolet Nexus700, utilizzando pastiglie in cloruro di sodio (NaCl) come supporto ai liquidi. Per i materiali solidi è stato utilizzato l'aggregato Smart Performer, appositamente studiato per l'analisi di polveri e campioni di forma non geometrica.

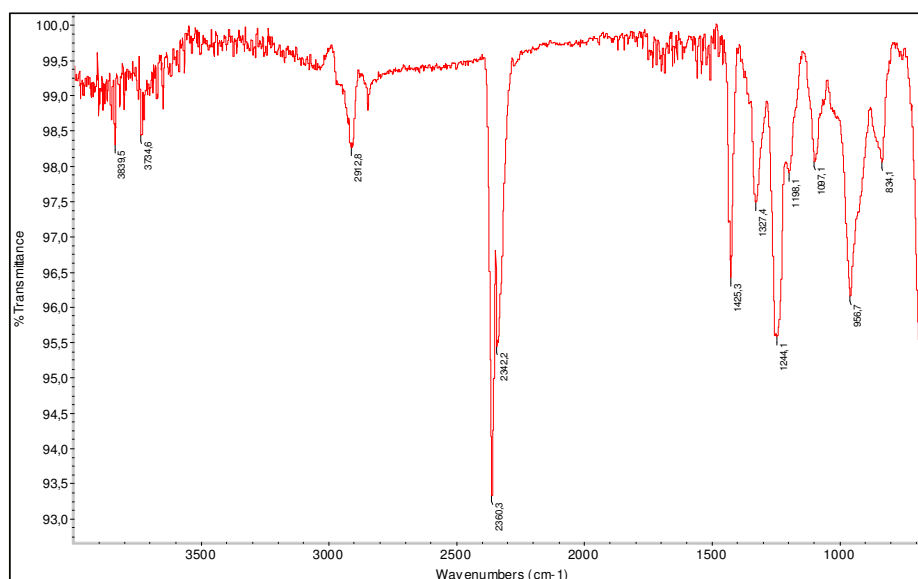


Figura 39 Spettroscopia FT-IR della resina PVC K65

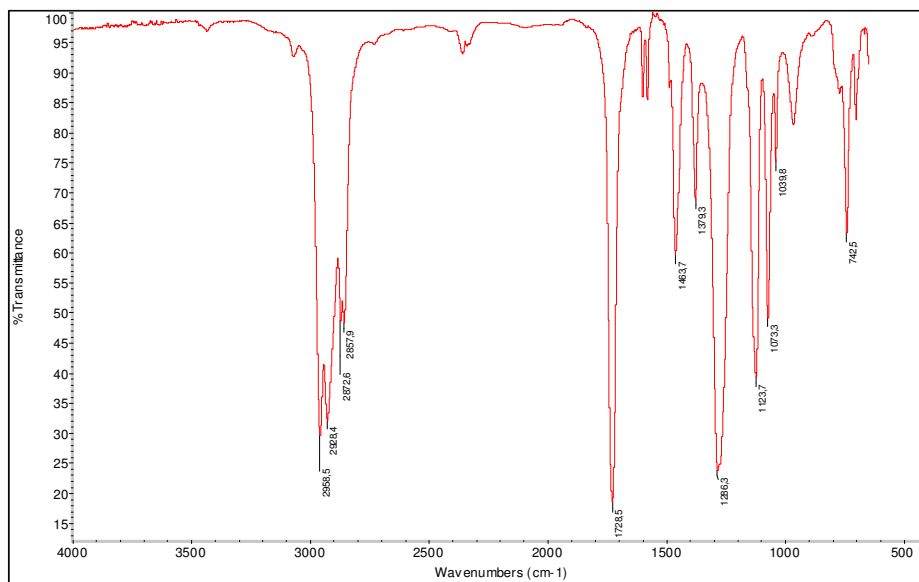


Figura 40 FT-IR del plastificante DINP

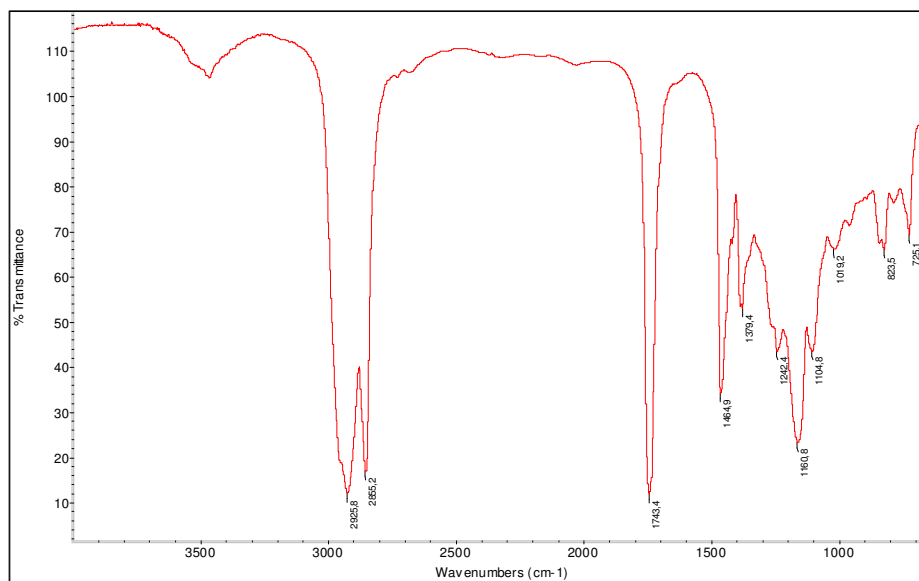


Figura 41 FT-IR plastificante ESBO

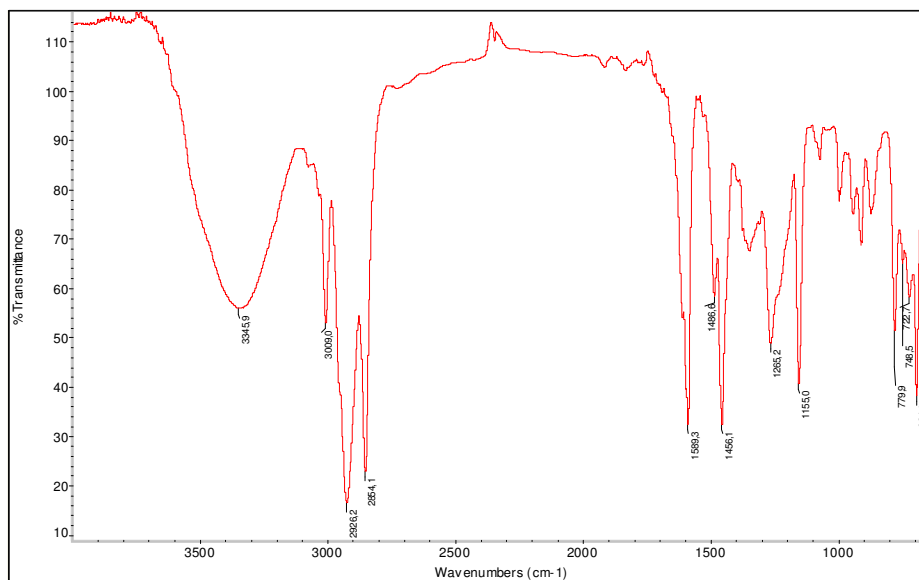


Figura 43 FT-IR relativo al Cardanolo

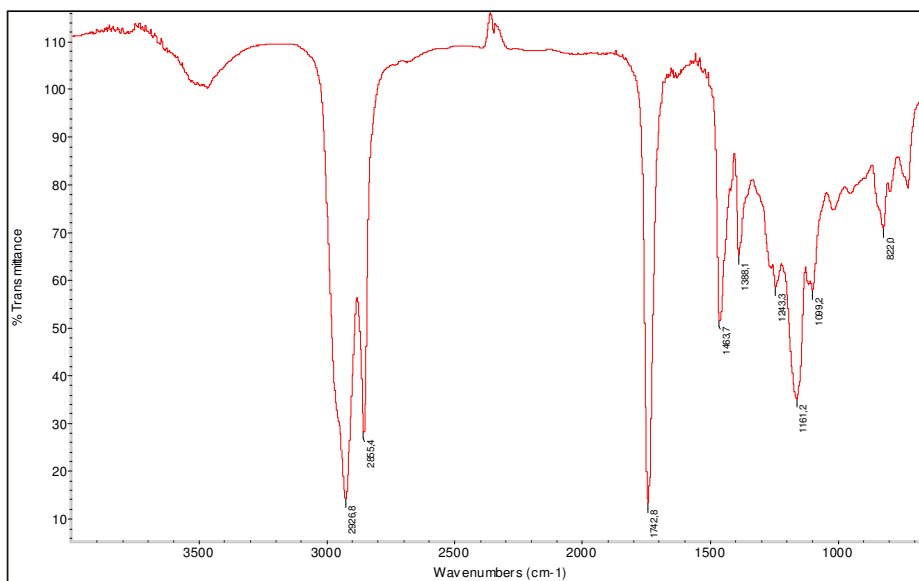


Figura 42 Spettroscopia FT-IR del Olio di lino epossidato ELO

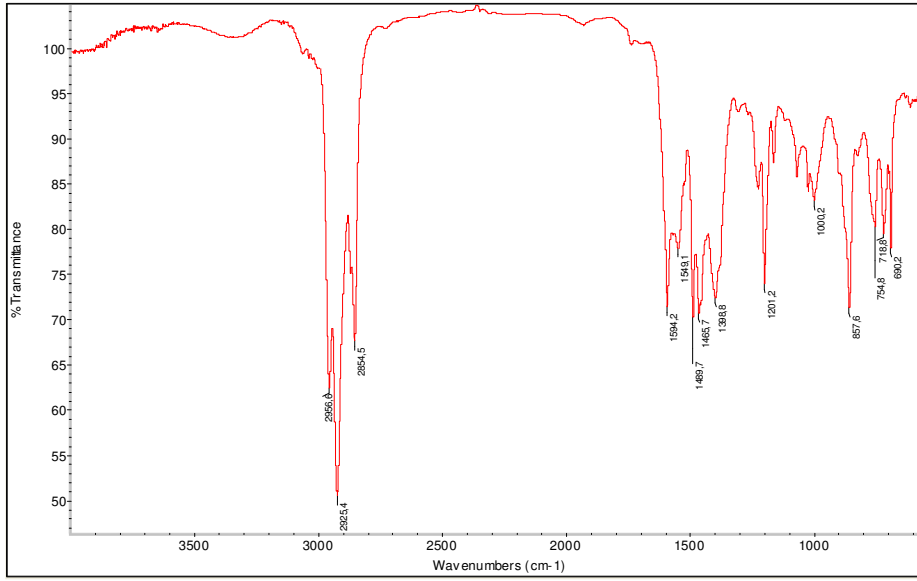


Figura 45 FT-IR stabilizzante BAEROSTAB

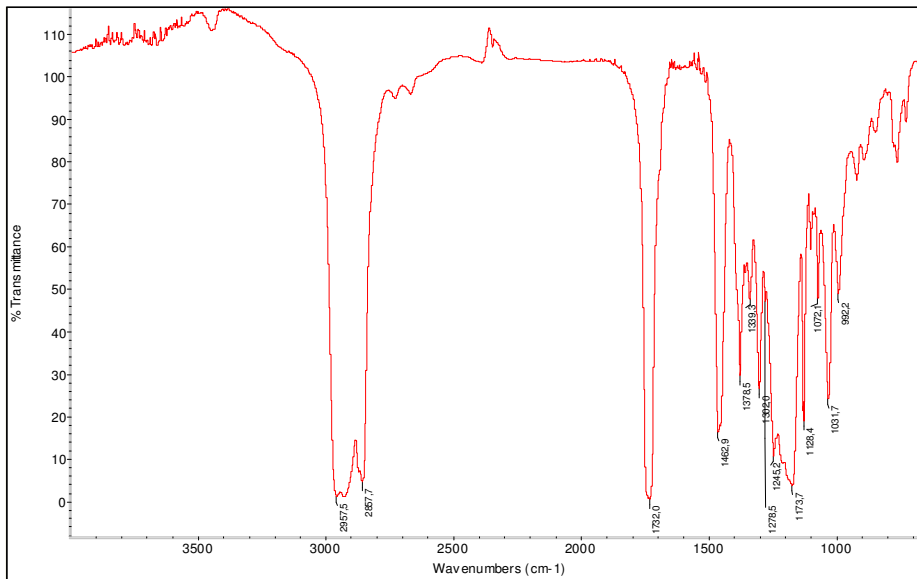


Figura 44 FT-IR di Hexamol DINCH

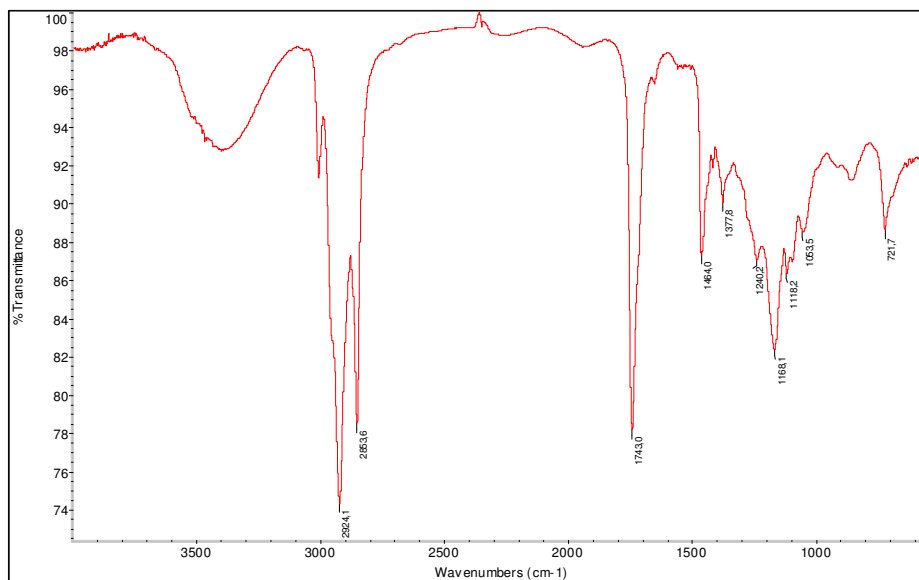


Figura 47 FT-IR lubrificante BAEROLUB

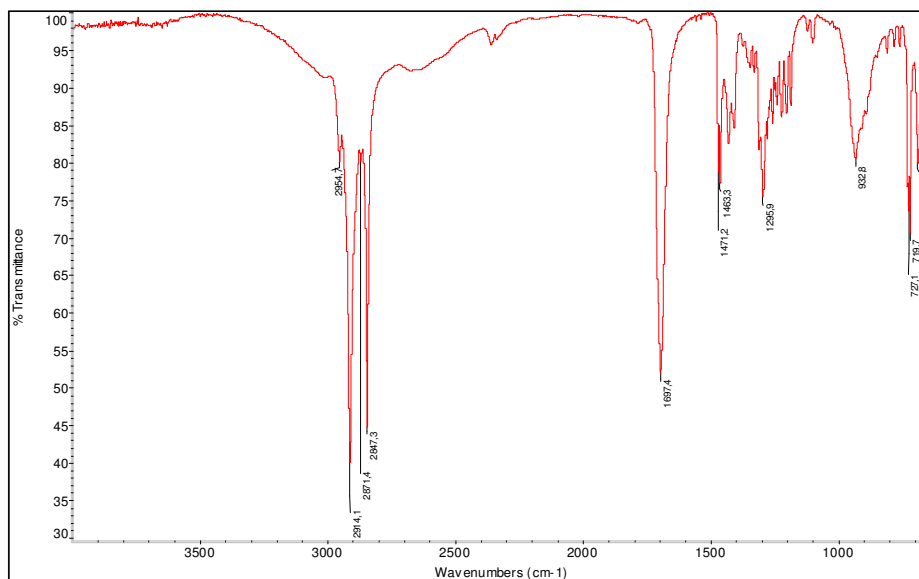


Figura 46 FT-IR Stearina

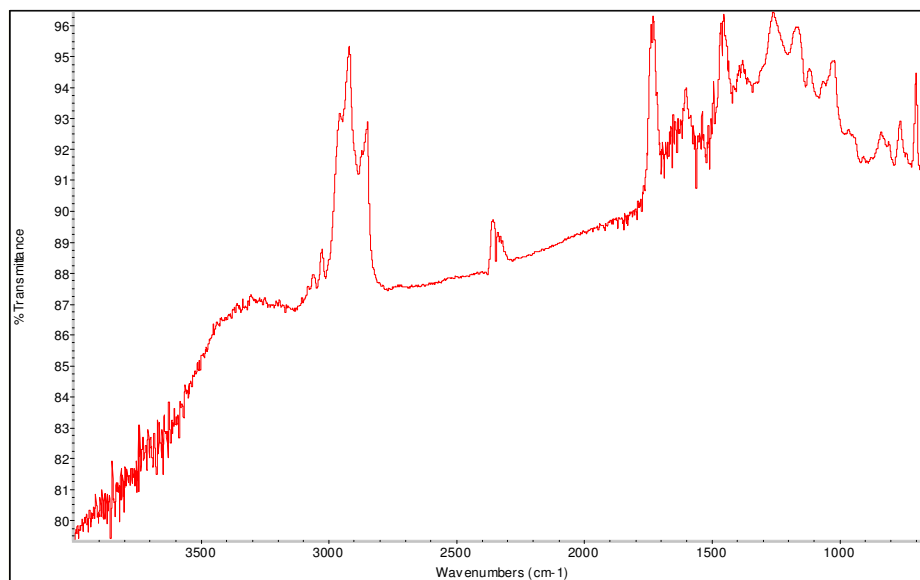
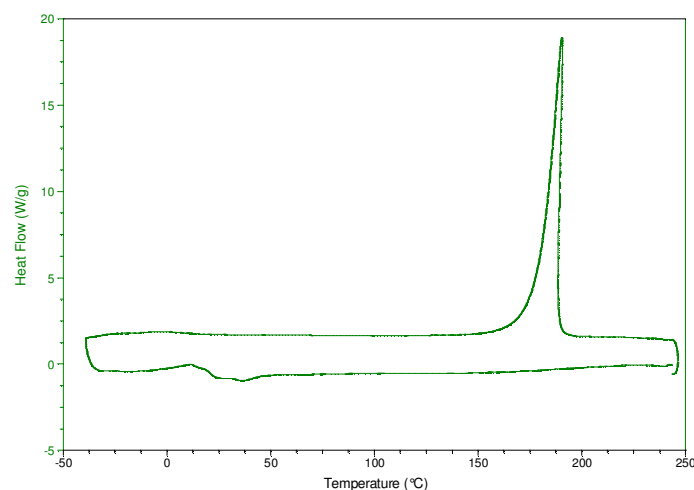


Figura 48 FT-IR Masterbatch Nero

Analisi DSC

Di seguito vengono riportati i grafici relativi alle analisi calorimetriche delle materie prime. Le analisi calorimetriche sono state eseguite utilizzando lo strumento DSC-Q200 della T.A. Instruments, eseguendo un ciclo "heat-cool-heat" che prevede un iniziale stabilizzazione a -40°C, poi un riscaldamento fino a 220°C a 10°C/min, un secondo ciclo di raffreddamento a -40°C con una velocità di raffreddamento di 5°C/min ed un ultimo ciclo di riscaldamento a 220°C a 10°C/min. Per alcuni campioni gli estremi di analisi sono stati -80°C e 250°C per visualizzare eventuali altre transizioni presenti.

Sample: PVCK65



Sample: DINP

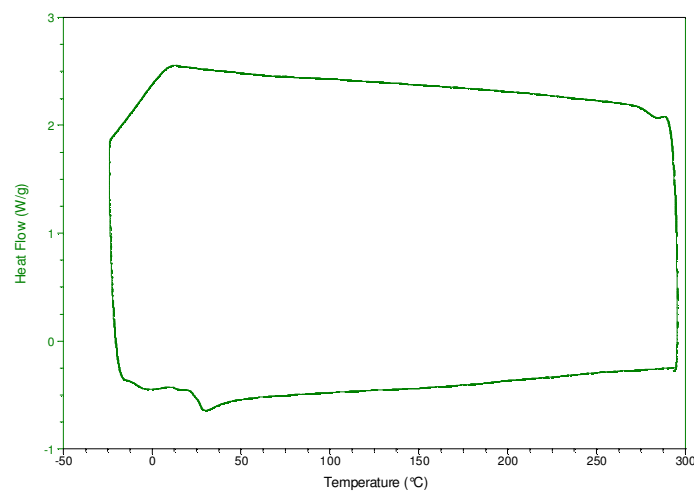


Figura 49 Analisi DSC di: Resina K65 (sopra), Dinp (sotto)

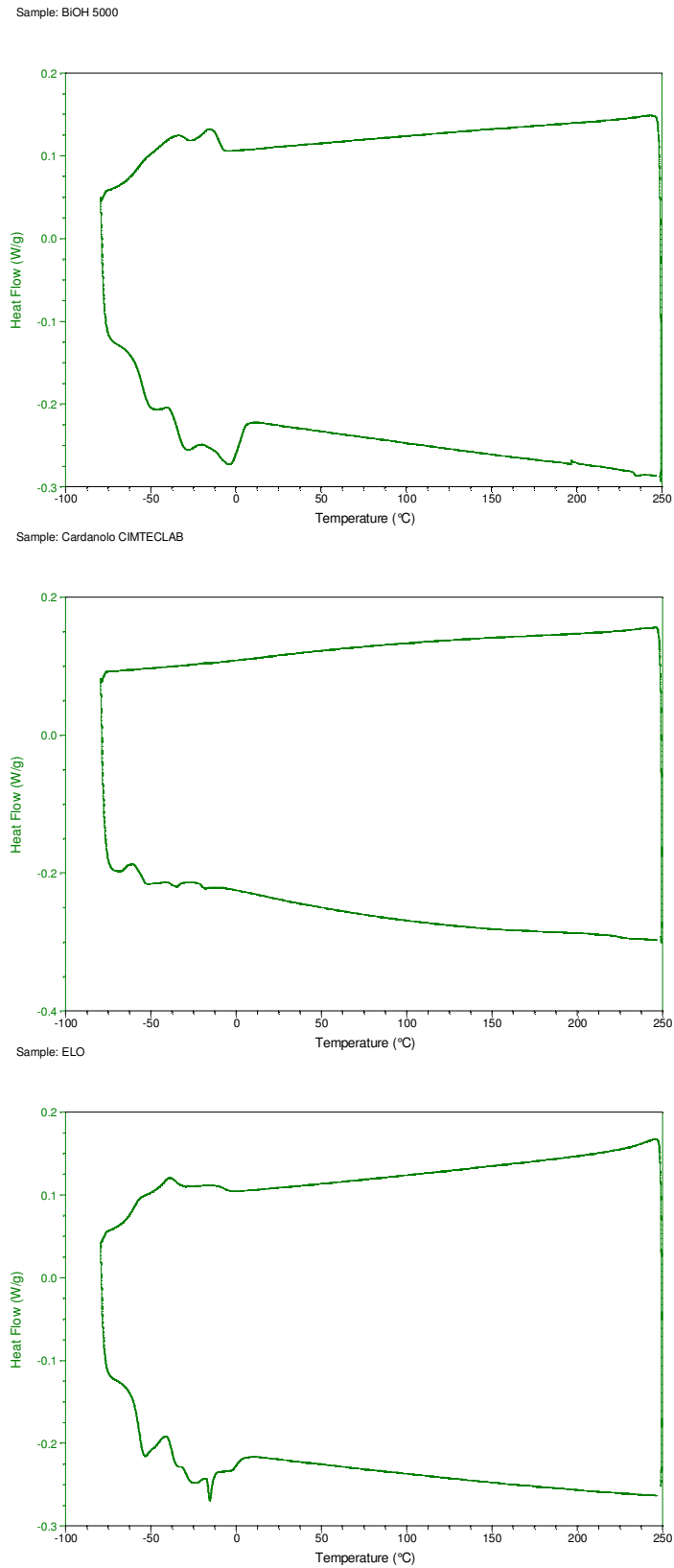
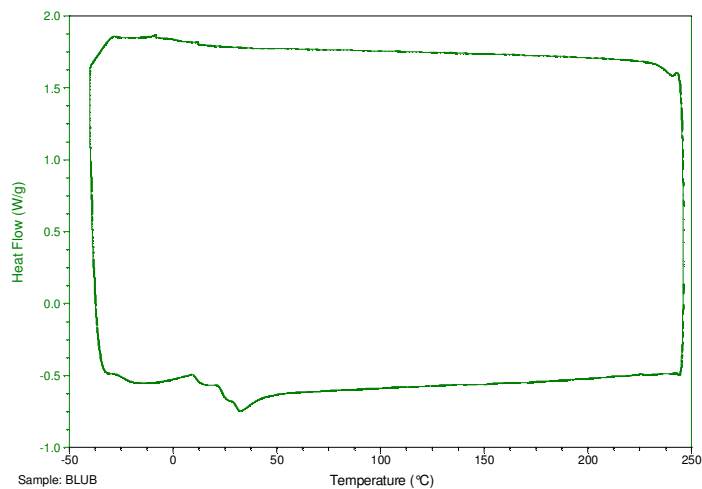
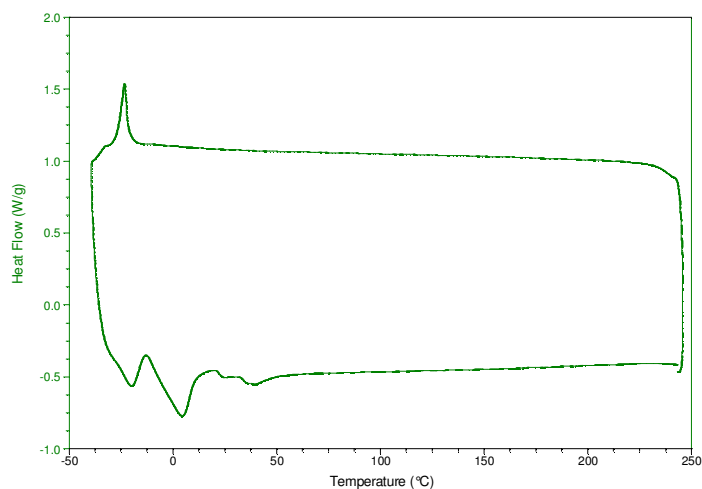


Figura 50 Analisi DSC dei plastificanti di origine naturale: (dall'alto al basso) ESBO, CNSL, ELO

Sample: BSTAB



Sample: BLUB



Sample: STEARINA

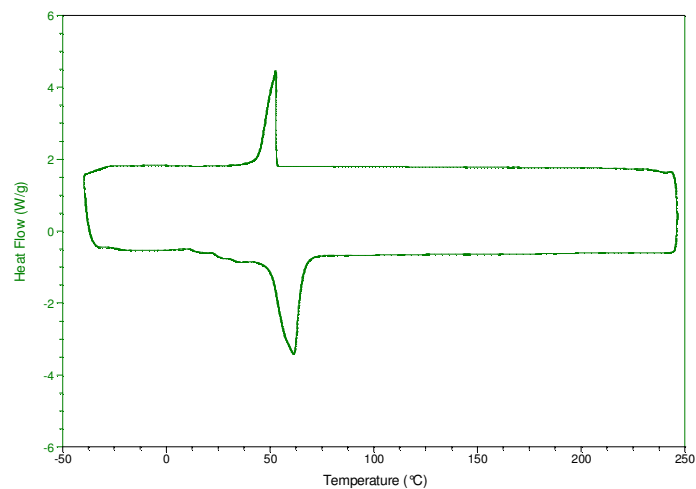


Figura 51 Analisi DSC dei lubrificanti e stabilizzanti: (dall'alto al basso) BaeroStab, BaeroLub, Stearina

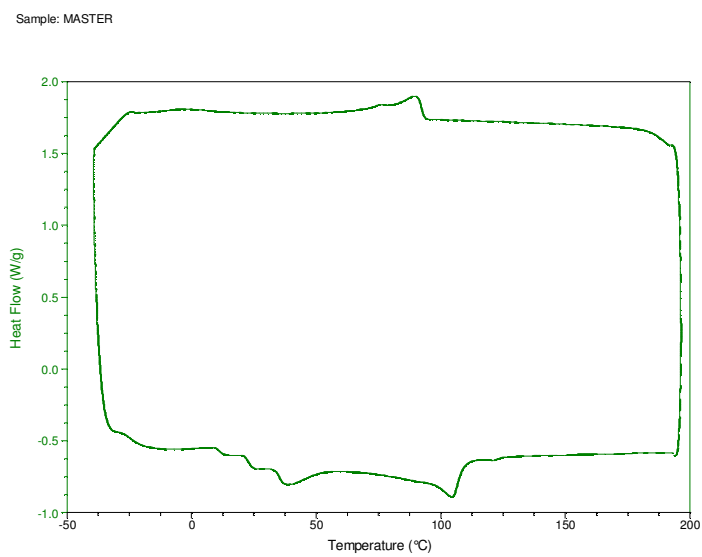


Figura 52 Analisi DSC del Masterbatch Nero

Analisi TGA

Si illustrano di seguito i risultati delle analisi termogravimetriche sulle materie prime. Per questo tipo di analisi è stato utilizzato lo strumento TGA-Q600 della T.A. Instruments. Questo tipo di analisi prevede l'utilizzo di due porta campioni in materiale ceramico, uno di riferimento l'altro contenente il campione da analizzare. Le condizioni di processo prevedono un riscaldamento in rampa di temperatura fino a 900°C a 20°C/min al termine della quale cessa l'acquisizione dei dati da parte dello strumento.

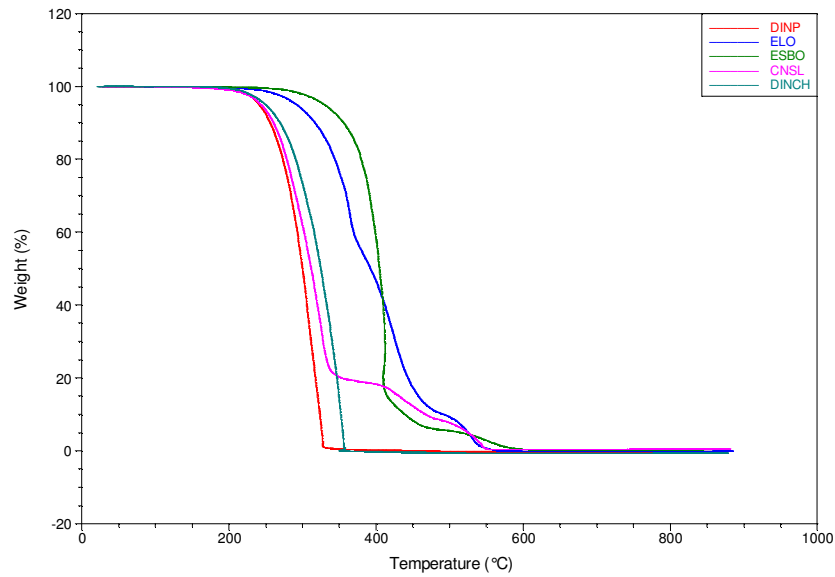


Figura 53 TGA dei vari plastificanti utilizzati

Sample: PVCK65

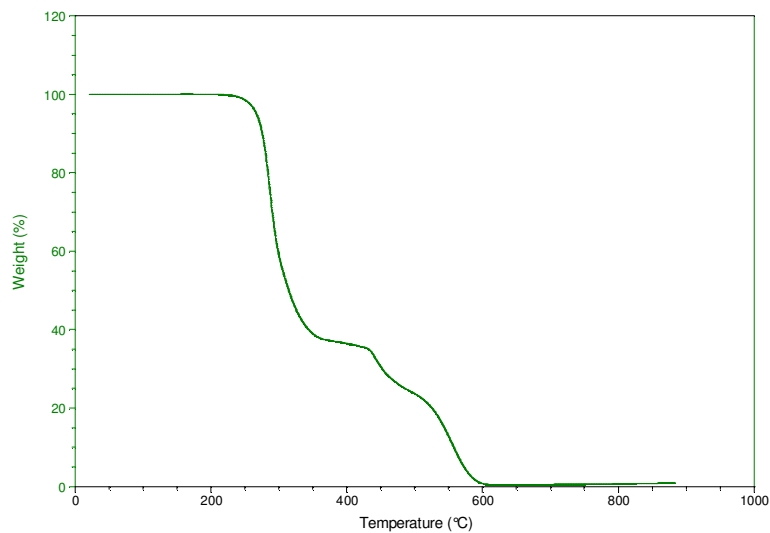


Figura 54 TGA del PVC K65 resina

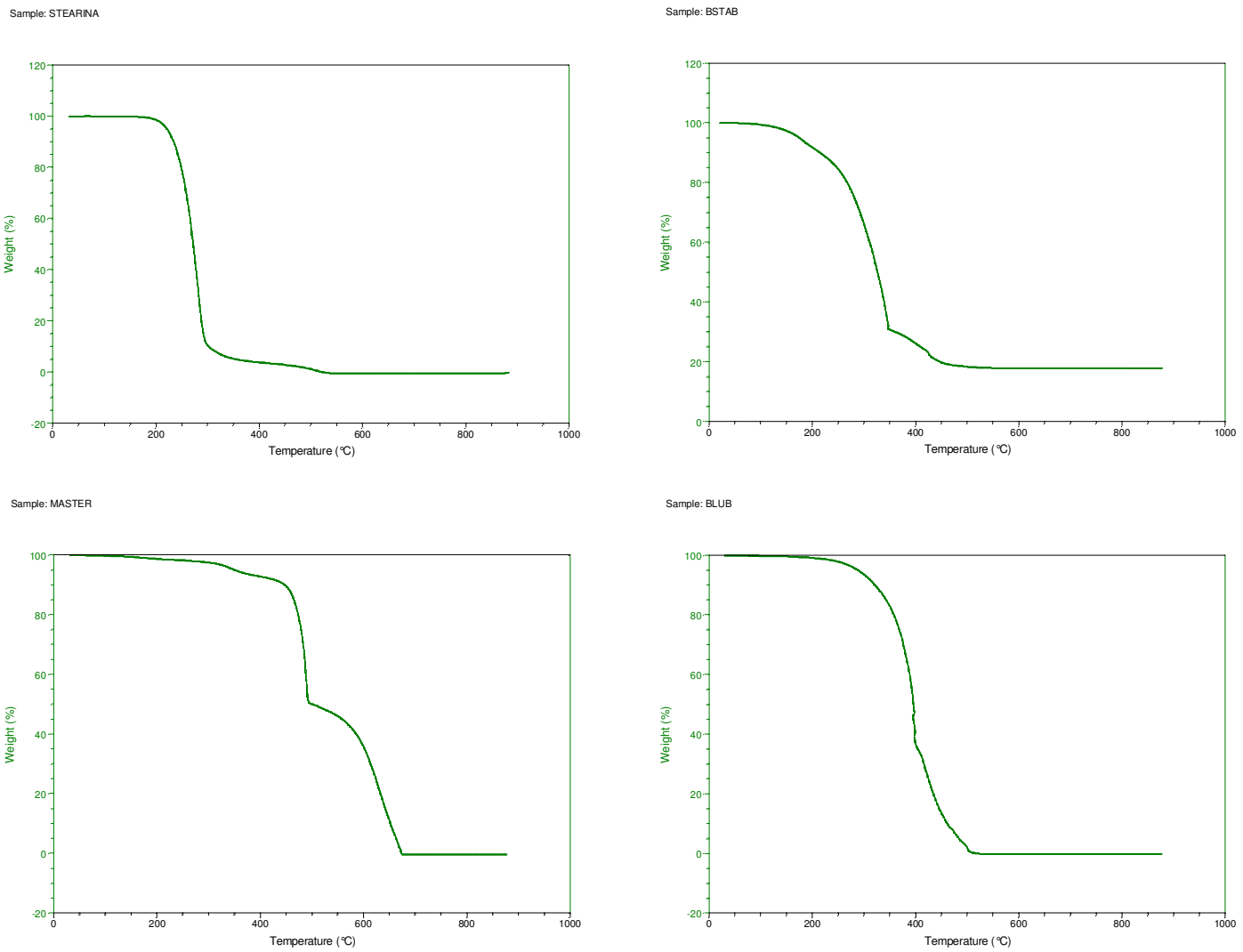


Figura 55 Grafici relativi alle TGA di: BaerolStab, Baerolub, Stearina e Masterbatch nero.

8.2 Screening campioni prodotti

Durezza

Per determinare la durezza dei vari compound è stato utilizzato un durometro analogico a quadrante, secondo norma ASTM-D2240/75. Ogni misurazione è stata fatta 24 ore dopo lo stampaggio per dare al polimero il tempo di stabilizzarsi a temperatura ambiente (20°C 38-51% U.R.).

La durezza è stata usata come primo valore discriminante per determinare la quantità massima di plastificante alternativo da inserire nel compound. Si è cercato infatti di produrre compound contenenti solo plastificante alternativo, ma aventi analoga durezza del compound contenente 90phr di DINP, pari cioè a 56 Shore A.

Si riporta il confronto tra le durezze dei vari compound in funzione del plastificante secondario.

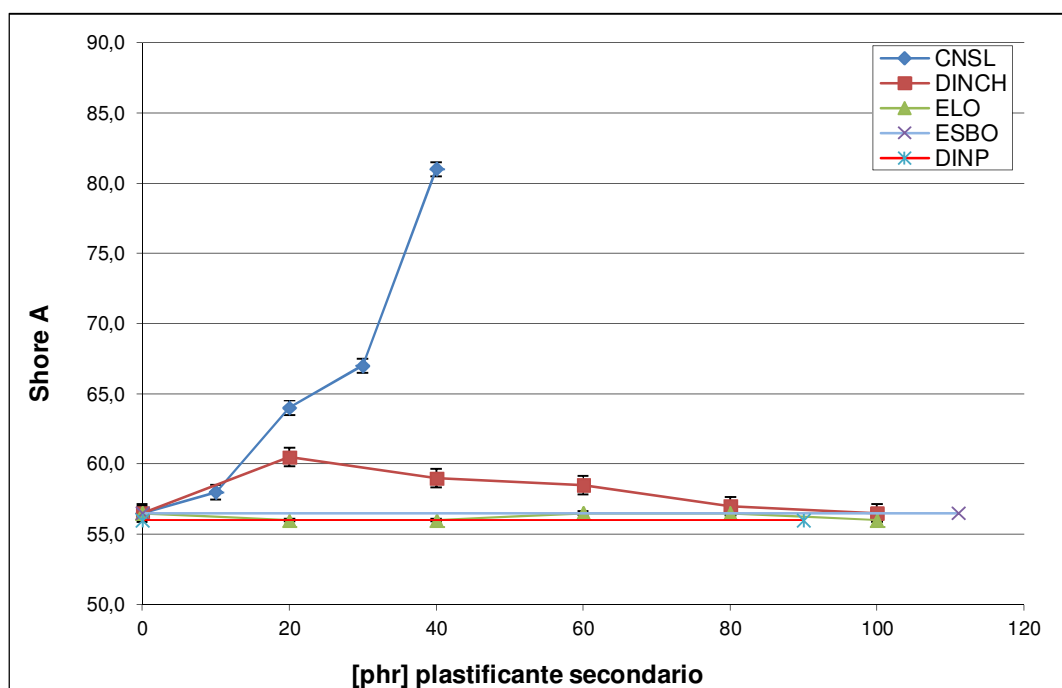


Grafico 1 Durezza Shore A su quantità di plastificante secondario

Si può notare come il plastificante migrato in fase di miscelazione dal plastisol contenente cardanolo in varie quantità, all'aumentare della concentrazione, porti un aumento della durezza del compound. Questo si deve al fatto che all'aumentare della concentrazione di cardanolo, il suo effetto plastificante diminuisce, migrando dal

plastisol già subito dopo la fase di omogeneizzazione meccanica orbitale, con una netta separazione della resina dopo appena qualche minuto dalla miscelazione, anche a basse concentrazioni.

Utilizzando invece DINCH, si ha una diminuzione progressiva della durezza, che supera i 60 Shore A con solo 20phr di DINCH.

Inserendo ELO nel compound, a prescindere dalla sua concentrazione come plastificante secondario, si nota che la durezza dei campioni ottenuti, rimane costantemente nel range dato dai valori limite dei campioni ottenuti utilizzando solo DINP e solo ESBO.

Prove a trazione

Di seguito vengono riportati i grafici relativi alla variazione di modulo elastico e allungamento percentuale. In funzione delle parti di resina (phr: Parts per Hundred Resin) del plastificante secondario utilizzato.

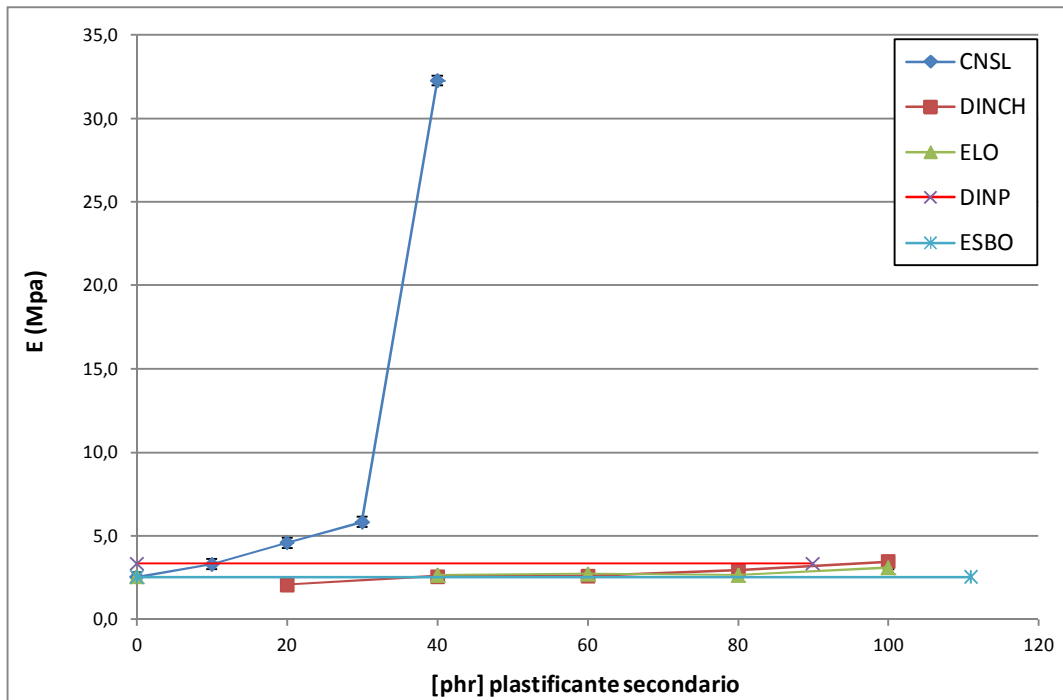


Gráfico 2 Modulo elastico E su quantità di plastificante secondario

Si può notare che utilizzando ELO o DINCH come plastificanti secondari il modulo elastico non varia di molto, a prescindere dalla percentuale di plastificante. Tuttavia è importante sottolineare che l'utilizzo del DINCH produce un progressivo incremento del modulo elastico all'aumentare della quantità plastificante. Al contrario utilizzando ELO non si ha un andamento lineare progressivo, ma i valori si attestano comunque in un range che va dai 2,6 ai 3,22 MPa. Caso a parte risulta il compound contenente cardanolo. Quest'ultimo migrando all'esterno impedisce la corretta plastificazione del materiale causando un incremento molto significativo del modulo elastico all'aumentare della percentuale di cardanolo nel compound. Si precisa che non è stato possibile raggiungere valori più elevati di cardanolo in formulazione in quanto già a 40phr il compound non era completamente plastificato, uscendo dal brabender come una pasta calda anziché una sostanza gommosa.

Se si eliminano dal grafico i dati relativi al compound con il cardanolo, si può notare la progressività del incremento del modulo elastico dei compound prodotti usando DINCH, mentre i compound prodotti usando ELO si stabilizzano in un intervallo di modulo compreso tra i riferimenti, analogamente a quanto osservato per la durezza. Le due rette dell' ESBO e del DINP nel grafico 3, si riferiscono al solo valore ottenuto con il 100% di plastificante primario, cioè solo ESBO e solo DINP.

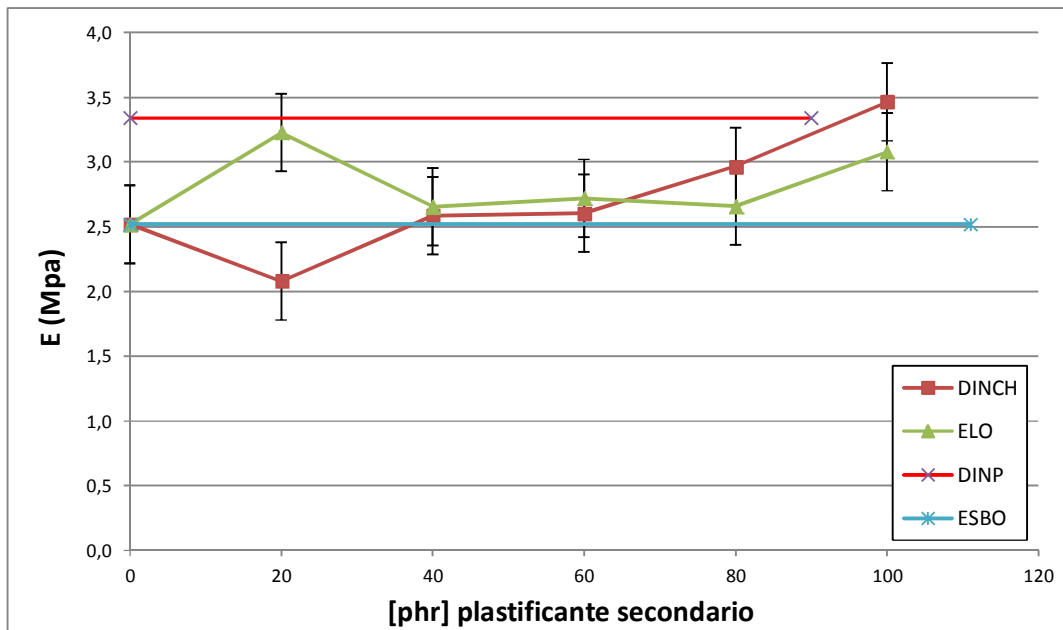


Grafico 3 Modulo elastico E su quantità di plastificante secondario: estratto del grafico 2 dopo aver isolato i valori relativi al Cardanolo in miscela

Di seguito si riporta il confronto tra gli allungamenti percentuali dei compound in esame in questa prima fase.

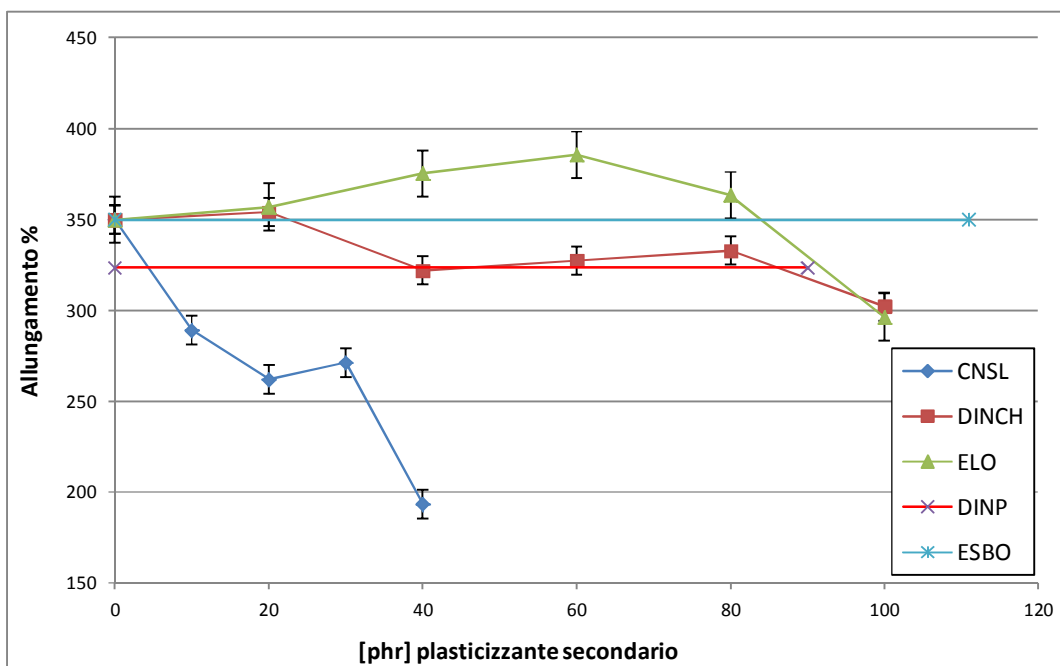


Grafico 4 Allungamento percentuale su quantità di plastificante secondario

Anche in questo caso si nota che la presenza di cardanolo porta ad una riduzione dell'allungamento percentuale del compound con un probabile fenomeno di antiplastificazione inserendo 30phr di cardanolo. L'utilizzo di DINCH porta a una progressiva diminuzione dell'allungamento. Una maggiore quantità di ELO all'interno del compound, inizialmente garantisce un incremento dell'allungamento, fino a 60phr, successivamente l'allungamento percentuale cala repentinamente.

Da queste analisi è evidente come il cardanolo in concentrazione relativamente bassa, comporti un peggioramento globale delle caratteristiche meccaniche del compound. Questo in parte è da attribuirsi al trafilamento del plastificante in fase di plastificazione, ma anche alla scarsa compatibilità del cardanolo con la resina PVC a queste concentrazioni.

Analisi DMA

Inizialmente è stata fatta l'analisi DMA dei campioni di riferimento cioè il 20 e il 21, contenenti rispettivamente 90phr di DINP e 111phr di ESBO. Per queste analisi è stata utilizzata una T.A. Instruments DMA-Q800 munita di *clamp* tipo *cantilever*. Questo tipo di sostegno consente di fissare solidalmente allo strumento gli estremi del provino, mentre la sollecitazione sinusoidale viene impressa centralmente ad esso tramite un elemento mobile. Dopo l'iniziale taratura il provino considerato è stato fissato in modalità *single cantilever* (cioè un estremo solidale allo strumento e l'altro estremo sul braccio mobile) tramite le apposite pinze fornendo una coppia di serraggio costante. Il test prevede in una prima fase la stabilizzazione del provino a -90°C per 5 minuti, seguita da una rampa di temperatura fino a 80°C a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fornendo una ampiezza di oscillazione costante di $10\mu\text{m}$. Dai grafici si possono evidenziare le variazioni in funzione della temperatura di Storage Modulus, Loss Modulus e Tan Delta. In figura 58 vengono riportati i grafici e i dati significativi rilevati dai campioni 20 e 21. Queste due prove iniziali hanno determinato la T_g in seguito usata come riferimento.

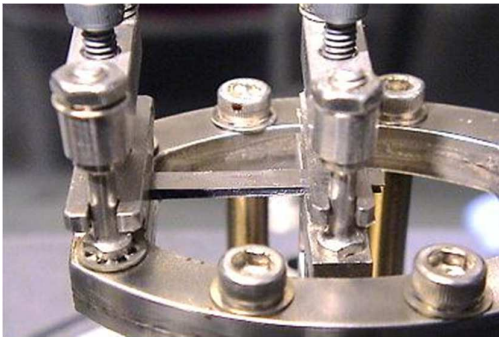


Figura 56 Campione montato su *cantilever clamp* in modalità *single cantilever*

Figura 57 GCA-Tank e accessorio per l'immissione di azoto in cella di analisi



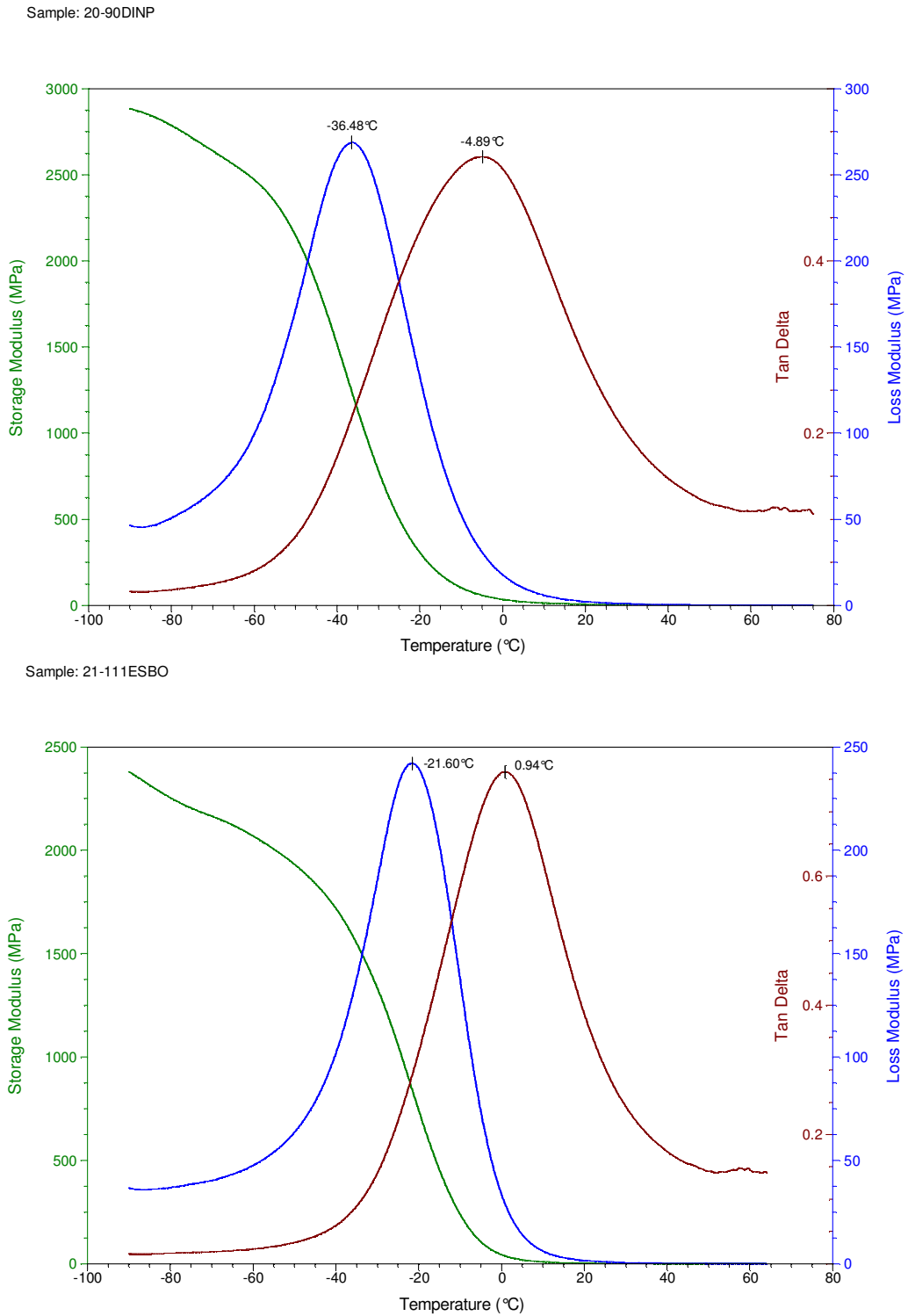


Figura 58 Sopra e sotto, i grafici relativi alle analisi DMA dei campioni contenente rispettivamente solo DINP e solo ESBO come plastificanti

ESBO-CNSL

Analogamente è stato fatto per i campioni contenenti CNSL, DINCH ed ELO. Di seguito si riportano i grafici relativi all'analisi dinamica meccanica riferita ai campioni contenenti ESBO e CNSL. Osservando i picchi di E'' , in funzione della temperatura possiamo vedere come i picchi massimi delle curve si spostino verso temperature più elevate. Identificando i picchi come la T_g si nota che, all'aumentare della percentuale di cardanolo nel plastisol, aumenta anche la T_g . Questo è dovuto ancora una volta sia alla non completa compatibilità del cardanolo con il PVC, sia alla migrazione prematura dei plastificanti già dopo la fase di omogeneizzazione. Questo fenomeno è tanto più accentuato, quanto maggiore è la quantità di CNSL contenuta nel plastisol.

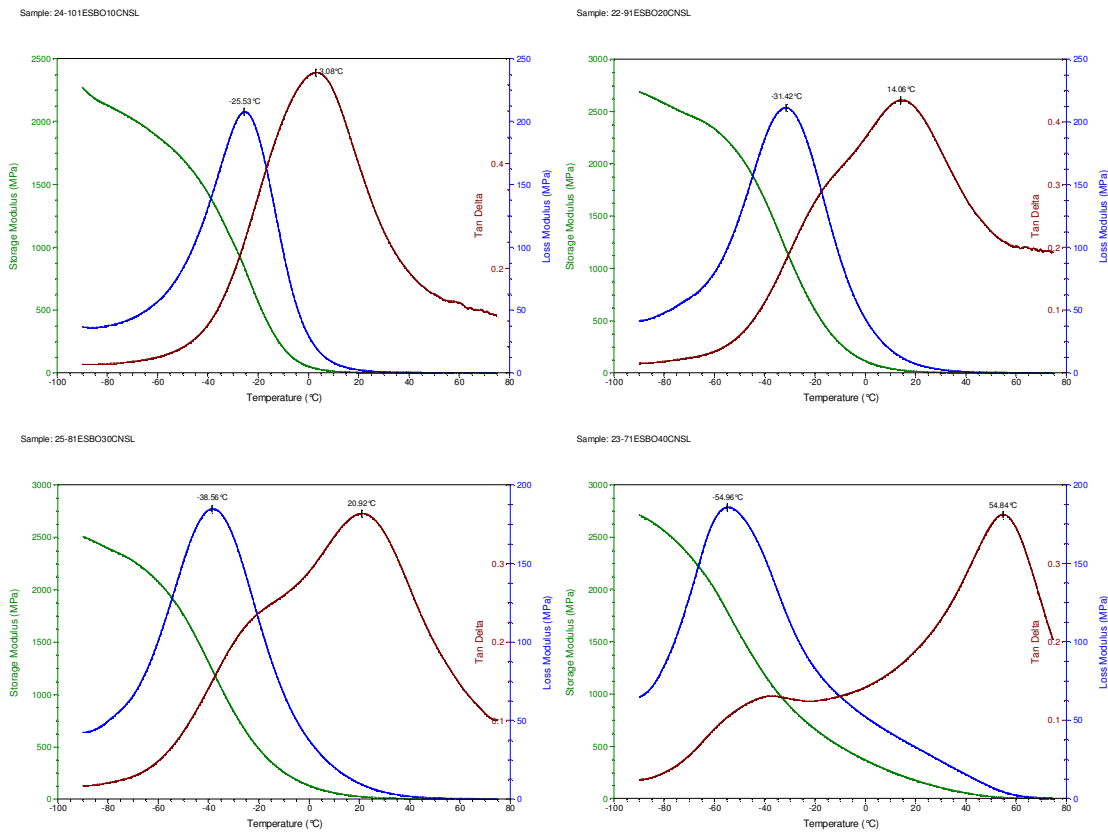


Figura 59 Analisi DMA al variare della quantità di Cardanolo in miscela, rispettivamente da sinistra a destra e dall'alto al basso: 10, 20, 30, 40 phr di Cardanolo

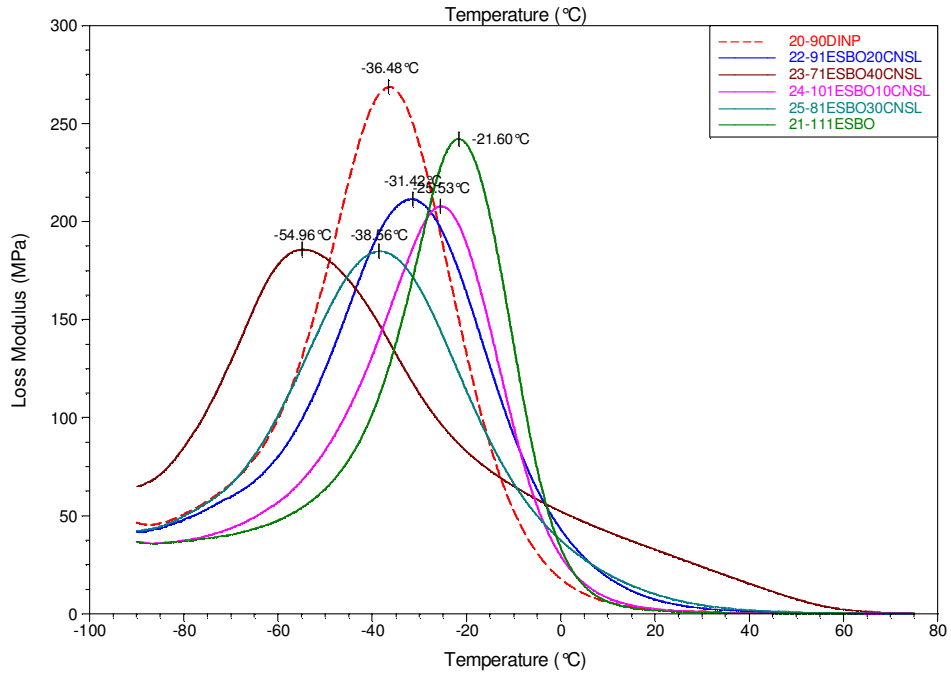


Figura 60 Confronto tra le T_g relative ai picchi di E'' ricavati dalle DMA sui compound contenenti cardanolo.

Nella figura 59 possiamo notare come il picco di $\tan \delta$, e E'' progressivamente si allontanano all'aumentare della quantità di cardanolo presente nel compound. Probabilmente questo è dovuto alla riduzione della mobilità delle catene polimeriche, che porta come visto in precedenza, all'aumento del modulo elastico, ma anche ad una forte riduzione della T_g.

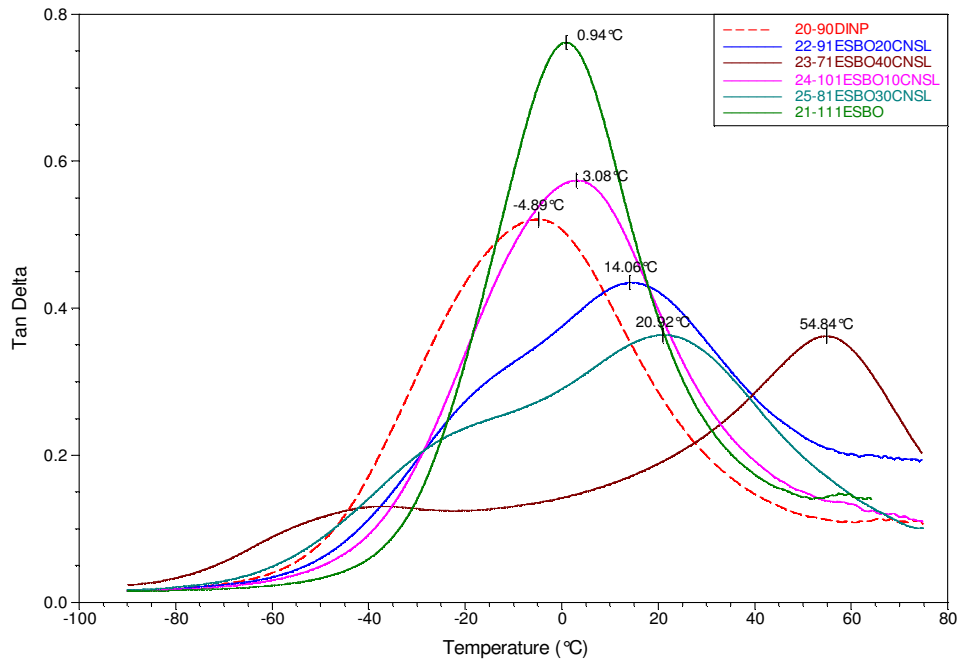


Figura 61 Confronto tra le T_g relative ai picchi di $\tan \delta$ ricavati dalle DMA sui compound contenenti cardanolo

In figura 60 viene invece riportato il grafico relativo al confronto delle T_g (considerando i picchi di E'') per i campioni contenenti cardanolo, tra questi quello con T_g più bassa è quello siglato 23 cioè contenente 40phr di cardanolo. Risulta interessante vedere come le T_g ricavate nei due modi precedentemente descritti divergano notevolmente. Si può osservare in figura 61 e risulta più evidente nel grafico 5, dove vengono riportate le temperature in funzione della quantità di Cardanolo in miscela.

Si presume che questo fenomeno sia da imputarsi al raggiunto limite di solubilità del cardanolo nella resina (a circa 30phr), si prevede di approfondire l'argomento anche in funzione di possibili scale-up industriali.

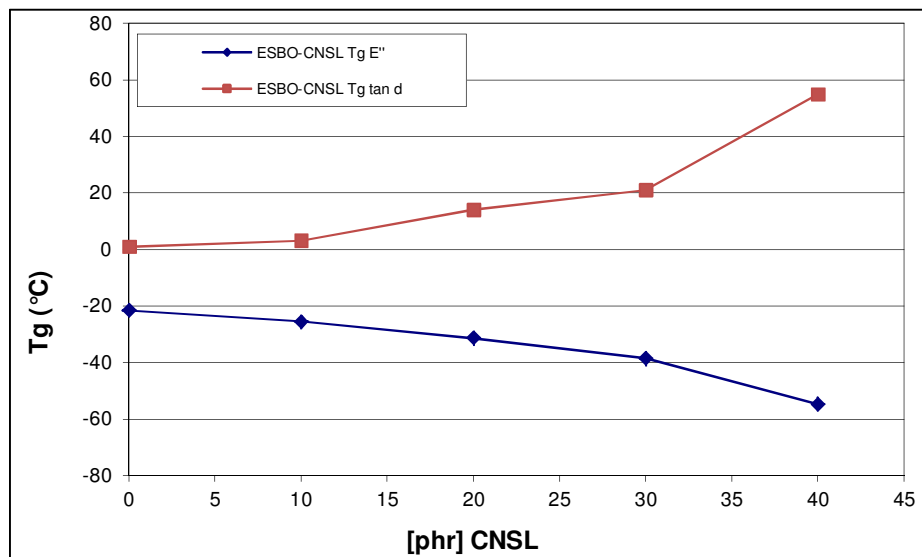


Grafico 5 Tg relativa ai picchi di $\tan \delta$ e E'' su quantità di Cardanolo presente nei vari compound.

ESBO-DINCH

Utilizzando DINCH come plastificante secondario, si nota come all'aumentare della percentuale in peso di plastificante secondario, si abbassi notevolmente la T_g .

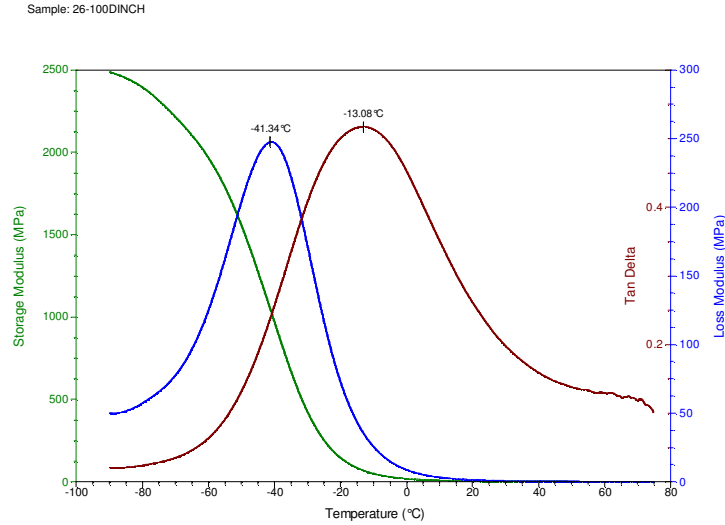


Figura 62 Analisi DMA campione 26 contenente solo DINCH

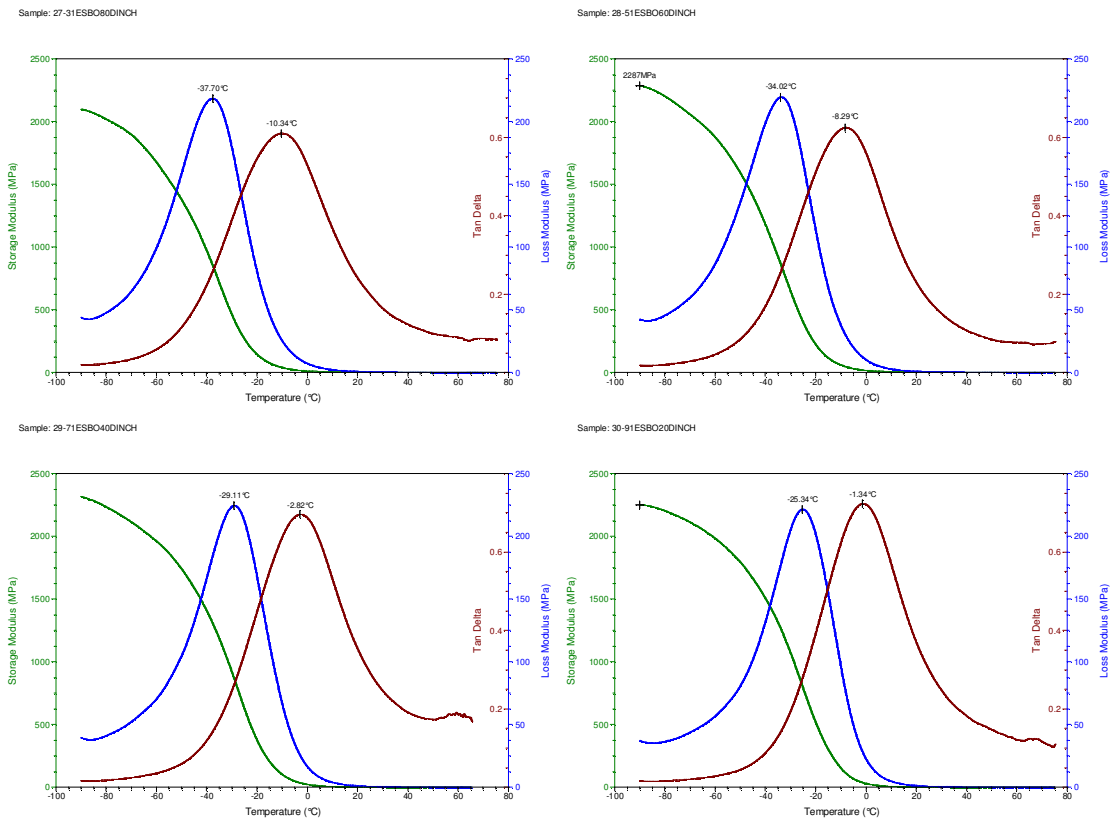


Figura 63 Analisi DMA al variare della quantità di DINCH in miscela, rispettivamente da sinistra a destra e dall'alto al basso: 80, 60, 40, 20 phr di DINCH

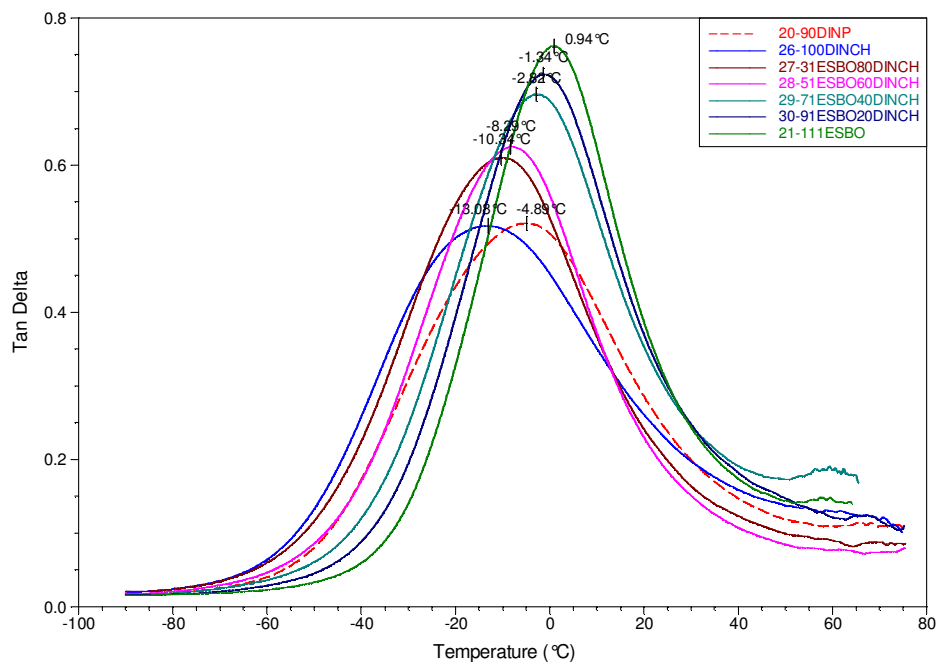


Figura 64 Confronto tra le Tg relative ai picchi di tan δ ricavati dalle DMA sui compound contenenti DINCH.

Dalla figura 64 si può osservare un andamento più lineare dei picchi di tan δ .

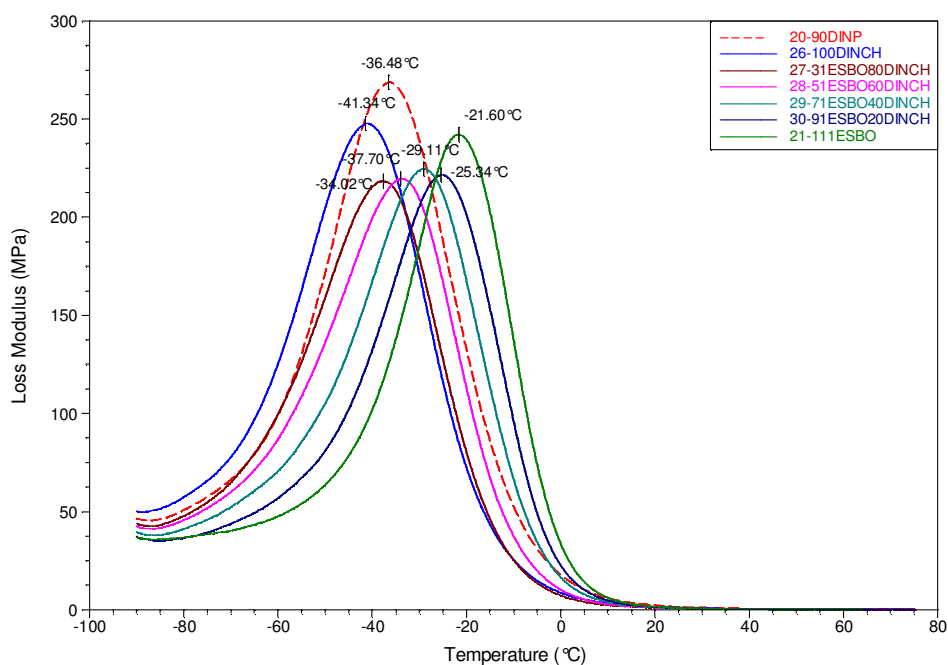


Figura 65 Confronto tra le Tg relative ai picchi di E'' ricavati dalle DMA sui compound contenenti DINCH

L'andamento linearmente discendente della T_g è ancora più evidente se riportiamo le temperature ottenute graficamente in funzione della quantità di DINCH nel plastisol. Il comportamento delle curve relative alle temperature di transizione, è comunque lineare a prescindere dalla modalità considerata, al contrario di quanto accadeva nei campioni contenenti CNSL.

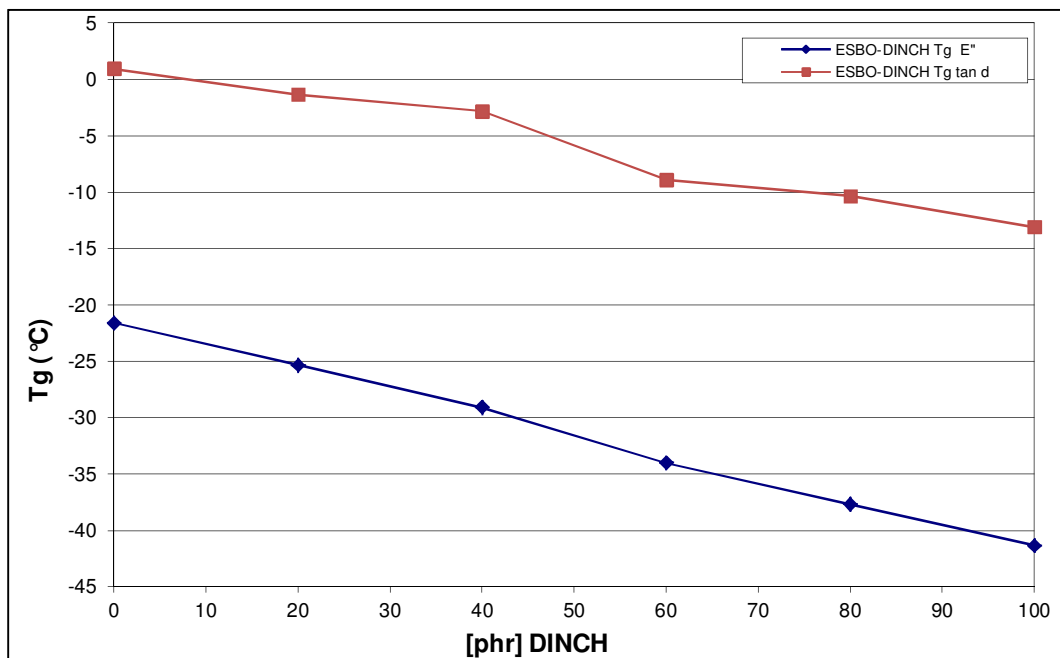


Grafico 6 T_g relativa ai picchi di $\tan \delta$ ed E'' su quantità di DINCH presente nei vari compound.

ESBO-ELO

L'utilizzo di Olio di lino epossidato come plastificante secondario al contrario comporta un incremento della temperatura di transizione vetrosa, all'aumentare della sua percentuale in peso come plastificante secondario. Infatti il compound contenente solo ELO come plastificante primario, risulta avere una T_g di circa 11°C, non portando significativi incrementi delle proprietà meccaniche rispetto ai riferimenti.

Sample: 31-100ELO

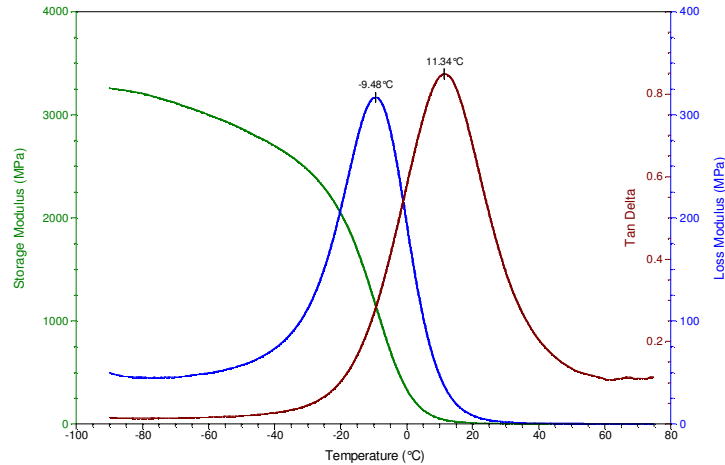


Figura 67 Analisi DMA relativa al campione 31 contenente solo ELO

Sample: 32-31ESB080ELO

Sample: 33-51ESB060ELO

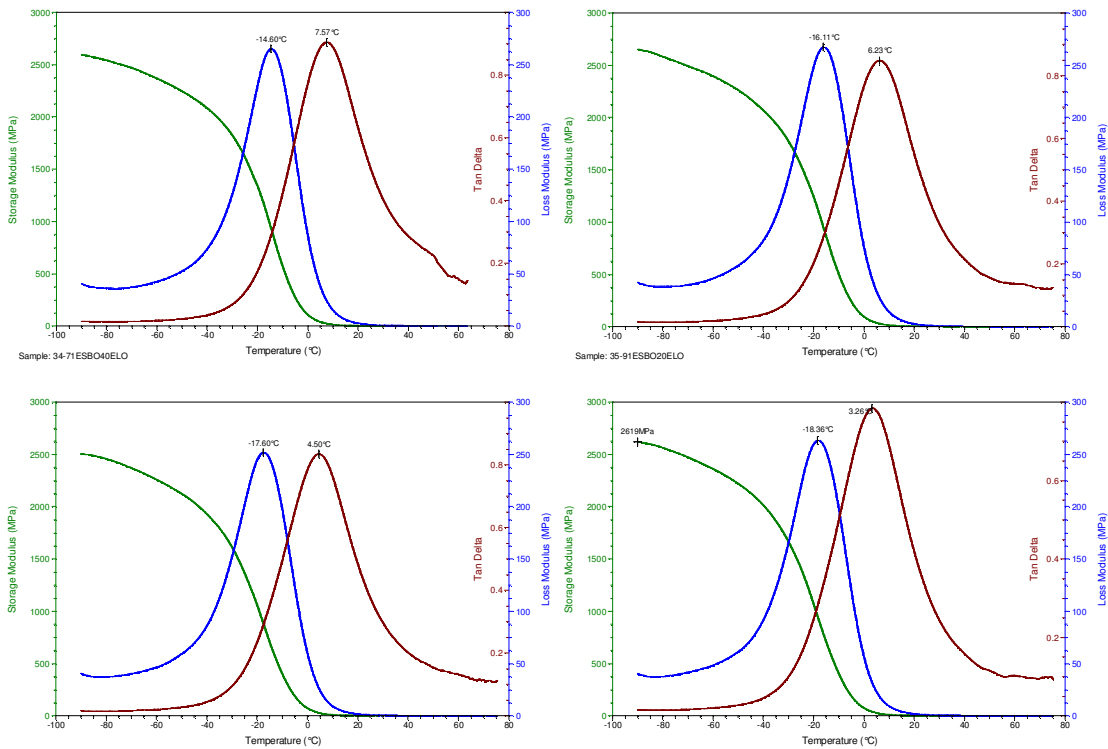


Figura 66 Analisi DMA al variare della quantità di ELO in miscela, rispettivamente da sinistra a destra e dall'alto al basso: 80, 60, 40, 20 phr di ELO

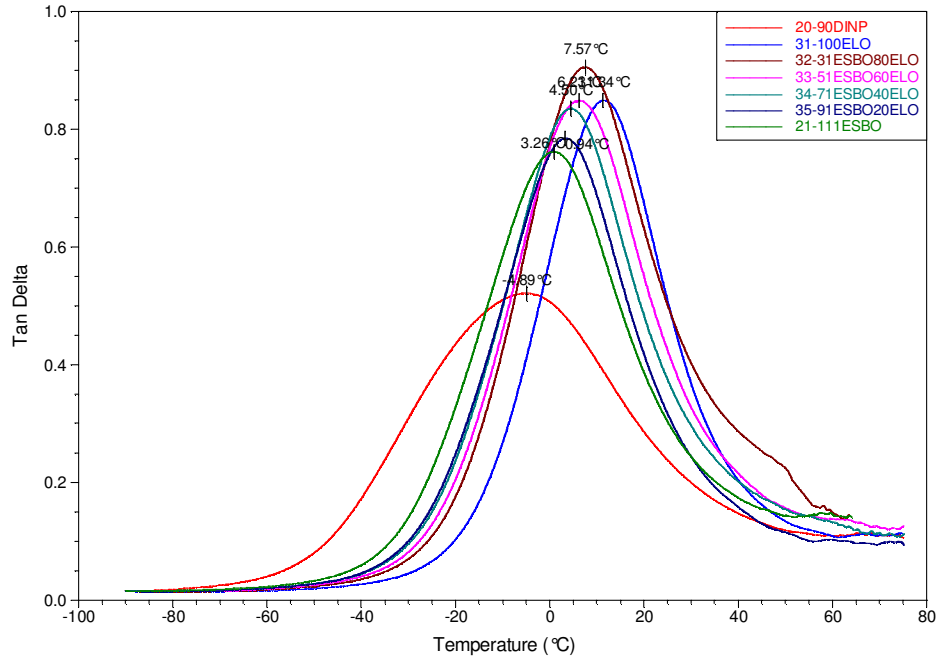


Figura 68 Confronto tra le Tg relative ai picchi di tan δ ricavati dalle DMA sui compound contenenti ELO.

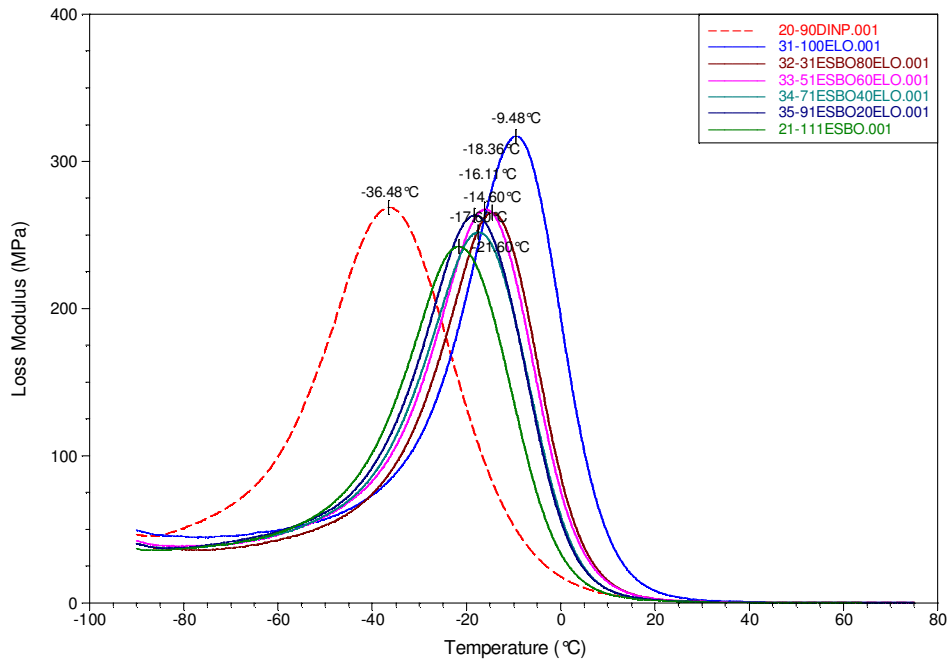


Figura 69 Confronto tra le Tg relative ai picchi di E' ricavati dalle DMA sui compound contenenti ELO.

Migliori risultati si hanno miscelando piccole percentuali di ELO assieme all' olio di soia epossidato. Infatti già 20phr di ELO in compound portano a dei miglioramenti meccanici, pur aumentando sensibilmente la T_g .

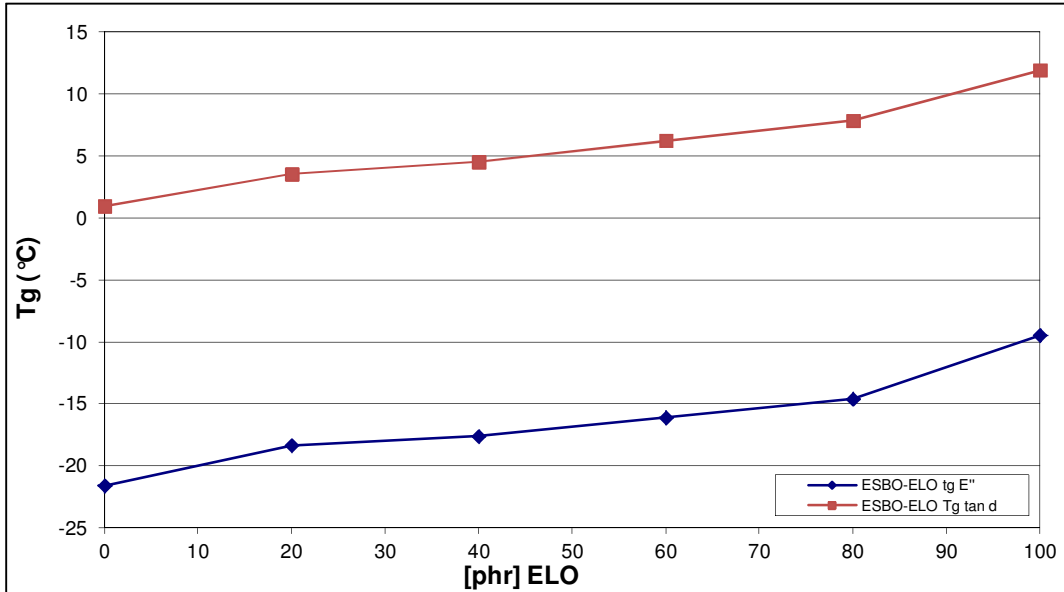


Grafico 7 Tg relativa ai picchi di $\tan \delta$ ed E'' su quantità di ELO presente nei vari compound.

Si può notare che all'aumentare del' ELO in miscela la T_g aumenti gradualmente, anche se non in maniera lineare.

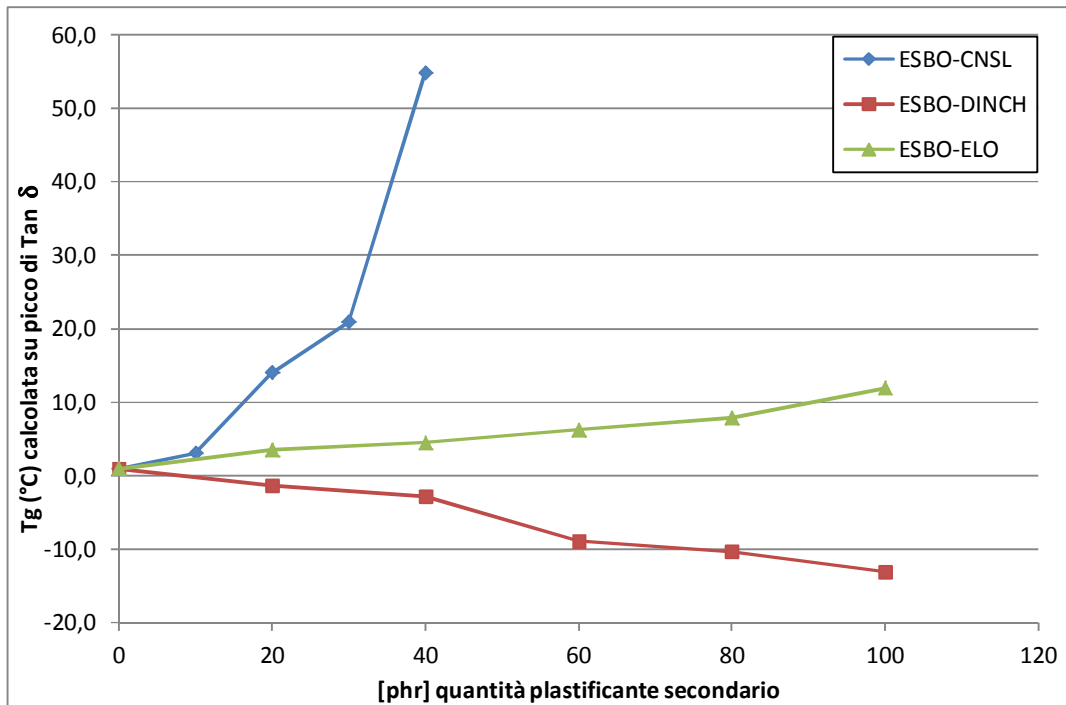


Grafico 8 Confronto tra le T_g (calcolate su $\tan \delta$) rilevate nei vari compound e la quantità di plastificante secondario presente

Riportando in un unico grafico di confronto (grafico 8) i valori di T_g ottenuti con i vari plastificanti, si vede come la T_g dei campioni contenenti cardanolo salga molto velocemente. Questo dovuto in parte alla parziale compatibilità del plastificante con la resina, parte all'essudazione dello stesso una volta stampato il campione, sia in parte al trafilamento del plastificante in fase di plastificazione al plastografo brabender.

Analisi DSC

Tutti i campioni sono stati sottoposti a calorimetria differenziale a scansione tramite DSC-Q200.

Riportiamo i grafici DSC relativi prima ai campioni di riferimento 20 e 21, poi ai campioni 26 e 31 contenenti solamente plastificante secondario, rispettivamente DINCH ed ELO. Per completezza, in appendice B si riportano le analisi di tutti gli altri compound realizzati.

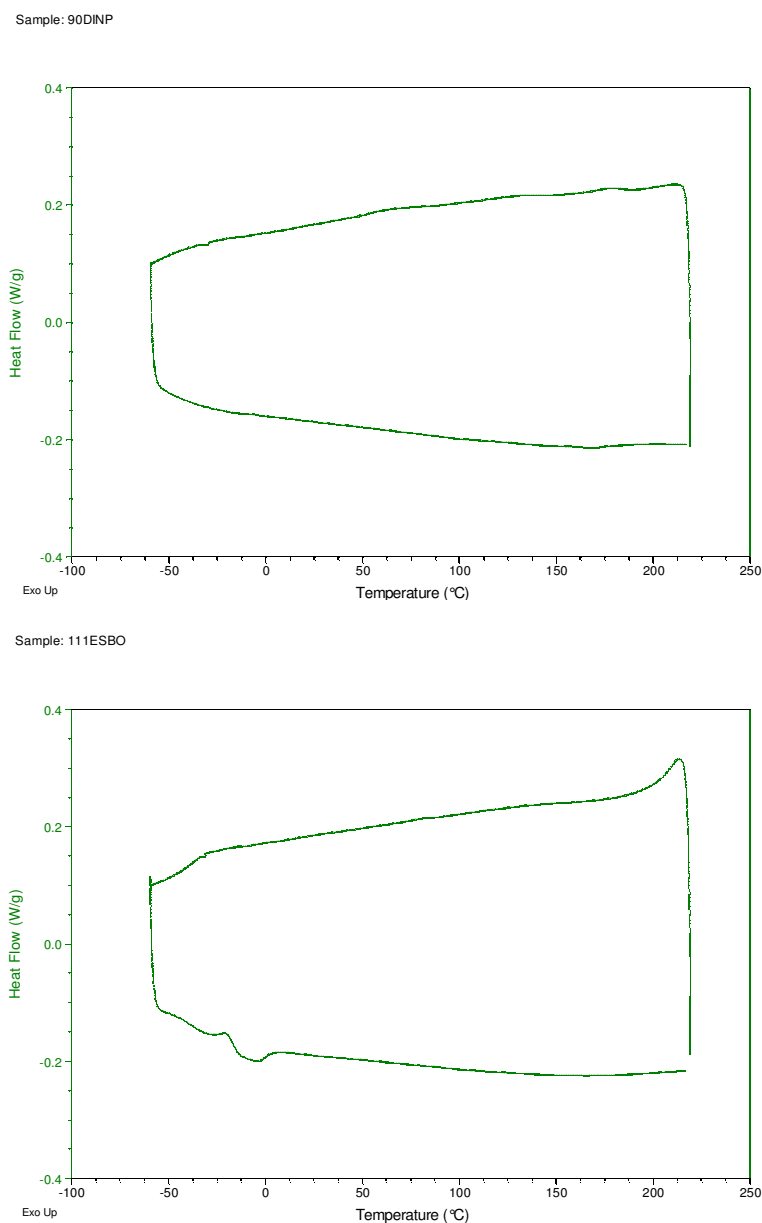


Figura 70 Analisi DSC relative ai campioni di riferimento 20 e 21 contenenti rispettivamente solo DINP e ESBO

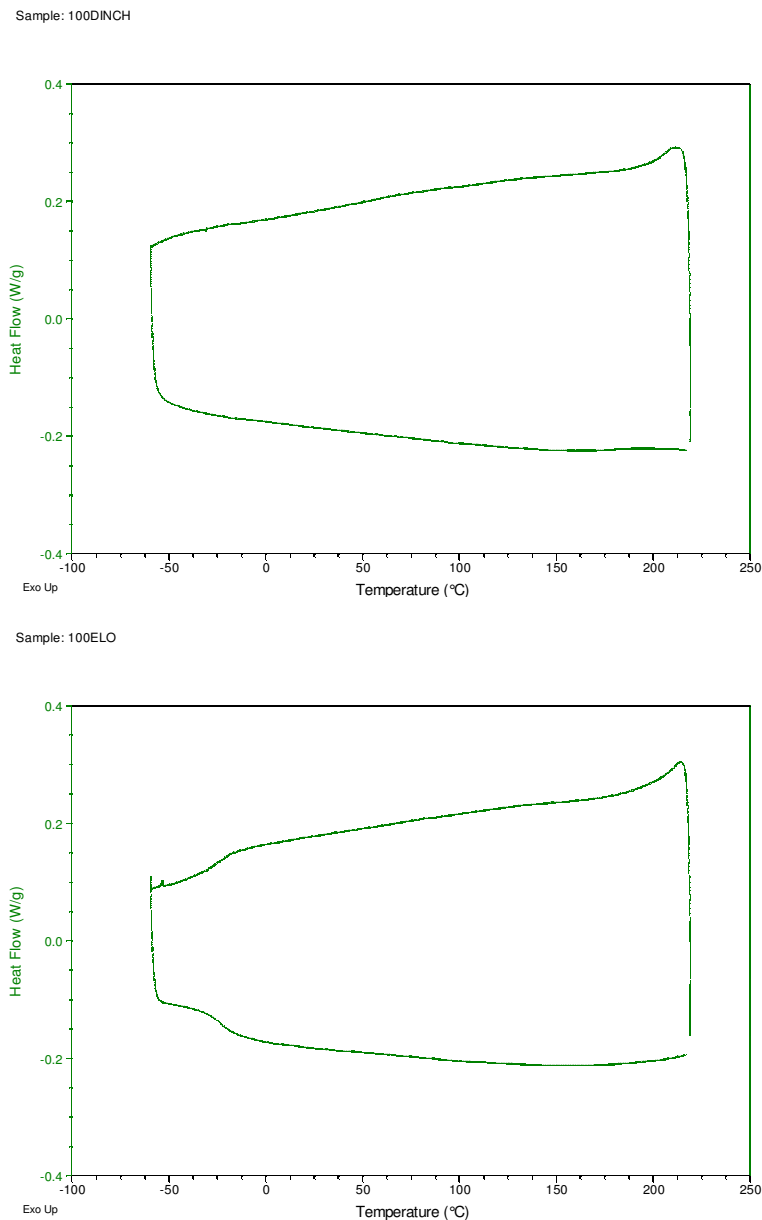


Figura 71 Analisi DSC relative ai campioni 26 e 31 contenenti rispettivamente solo DINCH e solo ELO

La procedura utilizzata per queste analisi è stata quella denominata *Heat-Cool-Heat*:

- Equilibratura del campione a -60°C
- Prima scansione: effettuata con una velocità di riscaldamento di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da -60°C ad una temperatura superiore a quella di fusione del composto (circa 220°C), questa prima fase ha avuto la funzione di eliminare tensioni residue ed in genere la storia precedente materiale.
- Raffreddamento: il campione è stato raffreddato ad una temperatura inferiore a

quella di transizione vetrosa (-60°C) con una velocità di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

- Seconda scansione: il campione è stato nuovamente riscaldato fino ad oltre la fusione alle stesse condizioni impostate nella prima fase di riscaldamento, sempre con velocità di riscaldamento di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Nelle scansioni di raffreddamento la cella calorimetrica è stata raffreddata attraverso un ciclo frigorifero ad ammoniacca.

In riferimento ai grafici riportanti in Appendice B in figura n.114, 115, 116, e osservando il progressivo allontanamento o avvicinamento dei flessi individuabili nella fase di riscaldamento, tra i -50 e 50°C si può osservare una variazione di T_g al variare della concentrazione di plastificante secondario. Per verificare l'effettiva temperatura di degradazione dei vari compound, sono state fatte alcune prove in modalità *Single Heat* con una equilibratura a -60°C e poi un progressivo rapido riscaldamento a 250°C a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. In alcuni casi si è dovuto salire fin oltre i 300°C per avere un picco di degradazione. In figura 72 si riporta il grafico relativo al test *Single Heat* sul campione 31-100ELO.

Sample: 31-100ELO

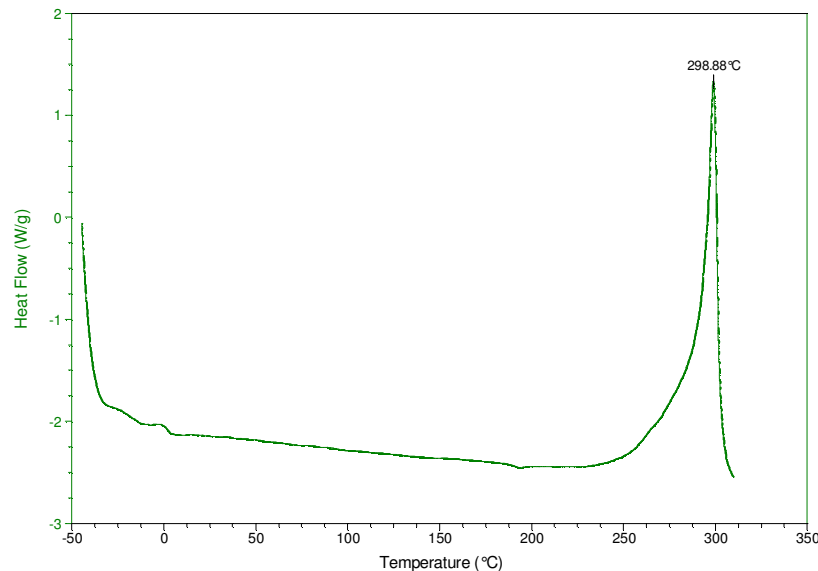


Figura 72 Analisi DSC "Single Heat" su campione 31 contenente solo ELO

Caratterizzazione FT-IR

Ogni compound prodotto è stato sottoposto a caratterizzazione con spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier, per verificare la variazione di qualche picco significativo al variare della concentrazione del plastificante secondario utilizzato.

I campioni sono stati analizzati utilizzando l'accessorio Smart Performer, specifico per l'analisi di solidi.

I risultati delle analisi di tutti i campioni, sono riportate per completezza in Appendice A. Dagli spettri riportati in appendice possiamo notare alcuni picchi notevoli ⁽¹⁵⁾:

- 1700 cm^{-1} gruppo estere presente in tutti i campioni e relativo al plastificante.
- 3300 cm^{-1} gruppo alcool presente nei campioni contenenti cardanolo.
- 1620-1560 cm^{-1} gruppo ftalato presente nel campione contenente DINP

Riportando su di unica tavola per ogni tipo di plastificante usato, i vari compound è stato fatto un rapido confronto.

Compound contenenti CNSL

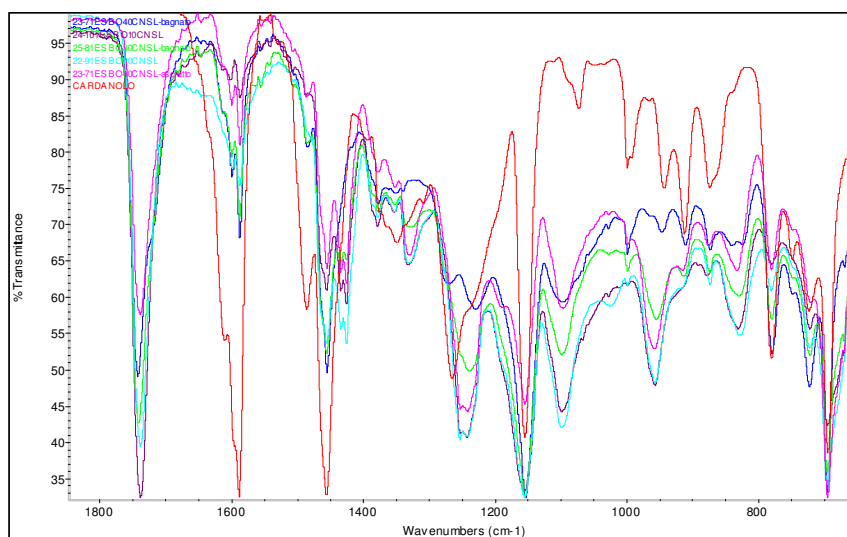


Figura 73 Confronto tra gli spettri infrarosso dei campioni contenenti Cardanolo

In figura 73 si vede il confronto tra gli spettri dei vari compound contenenti cardanolo, e il cardanolo stesso (in rosso), in un estratto di numeri d'onda compresi tra 600 e 2000 cm^{-1} . Si può facilmente notare la mancanza del picco relativo all'estere (presente invece nei compound contenenti ESBO) attorno a 1750 cm^{-1} .

Compound contenenti DINCH

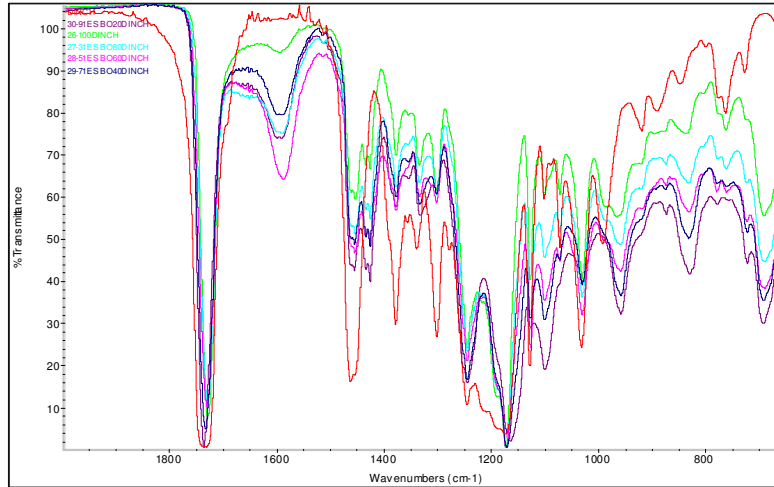


Figura 74 Confronto tra gli spettri infrarosso dei campioni contenenti DINCH. Estratto 650-2000 cm⁻¹

Il confronto tra gli spettri dei compound contenenti DINCH non evidenzia grosse differenze rispetto al plastificante puro (in rosso), se non per la mancanza di un picco attorno ai 1590-1600 cm⁻¹, corrispondente al gruppo carbossilico ⁽¹⁵⁾.

Non ci sono grossi scostamenti al variare della quantità di DINCH nel compound.

Compound contenenti ELO

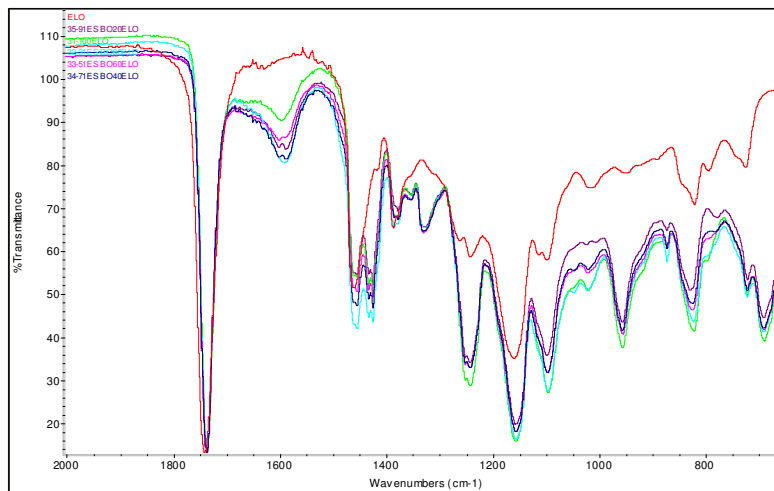


Figura 75 Confronto tra gli spettri infrarosso dei campioni contenenti ELO. Estratto 650-2000 cm⁻¹

Anche nel caso dei compound contenenti ELO non sono apprezzabili significative differenze tra gli spettri al variare della concentrazione di plastificante secondario.

A 1600 cm⁻¹ troviamo ancora il picco relativo al gruppo carbossilico, non presenti nello spettro del plastificante puro (in rosso).

8.3 Considerazioni sui risultati sperimentali

Dai risultati delle analisi precedentemente illustrate, è stata ricavata una tabella riassuntiva.

Nome campione	Contenuto plastificante secondario	Fm	Rm	A(Fm)	E	Corsa Max	Durezza	Storage Modulus	Tg (E'')	Tg (tan δ)
	phr	(N)	(MPa)	(%)	(MPa)	(mm)	Shore A	(Mpa)	°C	°C
20-90DINP	0	271,753	7,226	323,44	3,339	325,32	56,0	2883	-36,48	-4,89
21-111ESBO	0	249,730	6,637	349,79	2,518	356,74	56,5	2380	-21,60	0,94
24-101ESBO10CNSL	10	242,587	6,448	289,08	3,307	292,14	58,0	2273	-25,53	3,08
22-91ESBO20CNSL	20	301,804	8,022	261,89	4,578	280,89	64,0	2690	-31,42	14,06
25-81ESBO30CNSL	30	304,398	8,090	271,22	5,825	285,91	67,0	2506	-38,56	20,92
23-71ESBO40CNSL	40	296,802	7,888	193,35	32,254	203,96	81,0	2711	-54,86	54,84
26-100DINCH	100	292,002	7,762	302,18	3,464	324,71	56,5	2487	-41,34	-13,08
27-31ESBO80DINCH	80	243,402	6,472	332,83	2,966	344,96	57,0	2098	-37,70	-10,34
28-51ESBO60DINCH	60	234,357	6,228	327,35	2,603	340,81	58,5	2286	-34,02	-8,89
29-71ESBO40DINCH	40	241,690	6,423	321,92	2,587	324,22	59,0	2316	-29,11	-2,82
30-91ESBO20DINCH	20	244,168	6,490	354,00	2,080	363,65	60,5	2250	-25,34	-1,34
31-100ELO	100	309,128	8,218	296,31	3,080	385,79	56,0	3257	-9,48	11,91
32-31ESBO80ELO	80	256,148	6,808	363,36	2,658	374,12	56,5	2595	-14,60	7,86
33-51ESBO60ELO	60	280,654	7,460	385,51	2,720	413,00	56,5	2653	-16,11	6,23
34-71ESBO40ELO	40	260,918	6,935	375,24	2,655	406,92	56,0	2500	-17,60	4,50
35-91ESBO20ELO	20	285,168	7,578	356,82	3,228	378,70	56,0	2618	-18,36	3,54

Tabella 15 Tabella riassuntiva: Le Tg sono calcolate sui picchi di E'' e Tand δ derivanti dalle analisi DMA

La tabella 15 riporta i dati ricavati dalle analisi fisico-meccaniche.

Una visione globale di dati permette di estrapolare alcune formulazioni di compound per la fase successiva in funzione di alcune migliorate caratteristiche:

- 20-90DINP: riferimento contenente ftalato.
- 21-111ESBO: riferimento in quanto utilizzato solo plastificante primario di origine naturale
- 24-101ESBO10CNSL: presenta un migliorato modulo elastico rispetto al campione 21, rendendolo simile al 20.
- 28-51ESBO60DINCH: Analogo allungamento percentuale e modulo elastico rispetto al riferimento 21, inoltre l'aggiunta di DINCH porta una notevole abbassamento della T_g.
- 35-91ESBO20ELO: Miglioramento globale delle prestazioni meccaniche anche inserendo una minima quantità di ELO.

CAPITOLO 9

Risultati Invecchiamento accelerato

In questo capitolo verranno considerate le proprietà fisico-meccaniche di alcuni compound precedentemente analizzati, dopo un invecchiamento forzato ai raggi UV. Nel paragrafo 9.1 verrà trattata la modalità di prova, mentre nel paragrafo 9.2 verranno esposti i risultati delle analisi fisico-meccaniche e chimiche.

9.1 Modalità di prova QUV

I campioni sono stati esposti a radiazioni ultraviolette in step di 250 ore fino a 1000 ore, poi in step di 500 ore fino a 1500 ore, al termine dei quali sono stati nuovamente sottoposti a caratterizzazione fisico meccanica.

Si è utilizzata una sorgente UV a 340nm (UVA) per simulare la radiazione solare.

Tutti i provini (15 per ogni campione) sono stati inseriti contemporaneamente nello strumento, che una volta avviato ha ripetuto per 250h consecutive dei cicli di illuminazione/condensazione di 12h ciascuno (8h di esposizione e 4h di condensazione).

Al termine di ogni step sono stati estratti 3 provini per ogni campione considerato e su di essi valutata la variazione delle proprietà fisico-meccaniche: durezza, resistenza a trazione, analisi dinamico meccanica.

Per stabilizzare ulteriormente il materiale, al termine di ogni step, i provini sono rimasti circa 8h all'interno della camera UV senza subire alcun ciclo.



Figura 76 Provini inseriti nell'apposita maschera prima di essere inseriti nel invecchiatore QUV

9.2 Risultati analisi fisico-meccaniche e chimiche

Durezza

La durezza dei campioni in esame è stata misurata ad ogni step prima di effettuare le distruttive prove a trazione.

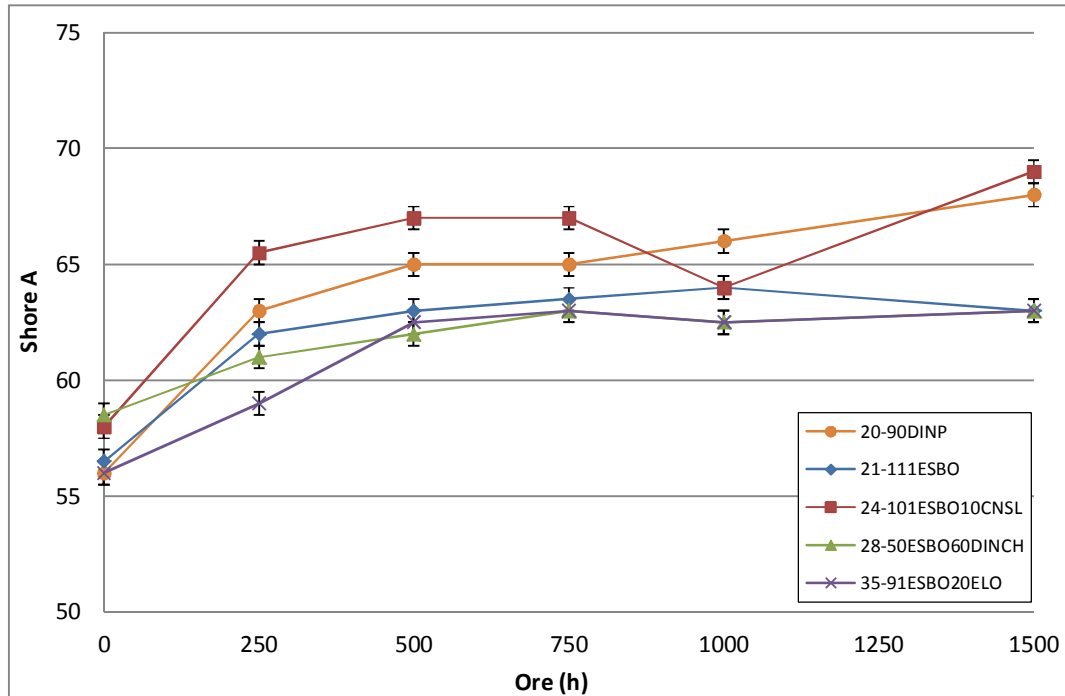


Grafico 9 Durezza Shore A su ore di test QUV.

Dal grafico 9 si può facilmente notare che in un primo momento la durezza tende a salire molto rapidamente aumentando di quasi 8 Shore nelle prime 250 ore di esposizione. Si può anche considerare che i campioni contenenti una parte di ESBO, seguono in una certa maniera la curva data dal campione 21 contenente solo ESBO come plastificante primario. I plastificanti secondari contribuiscono a modificare questo comportamento. Inserendo soli 20phr di ELO il campione si degrada in maniera minore per le prime 250 ore garantendo una protezione maggiore, per poi allinearsi al comportamento del campione contenente solo ESBO. Il campione contenente 60phr di DINCH, pur partendo da una durezza di base leggermente maggiore, segue l'andamento dettato dalla presenza di ESBO, anche se non come plastificante primario. Anche il campione contenente cardanolo segue grossomodo l'andamento dato dalla presenza di ESBO, con un aumento rapido nelle prime 250 ore, e poi un plateau crescente. Si evidenzia come la presenza del cardanolo peggiori globalmente la durezza durante un processo di invecchiamento portando i campioni contenenti tale plastificante anche in

piccola quantità, ad avere una durezza di 4-6 Shore maggiore alla media. L'andamento della curva durezza/ore di esposizione relativa al campione contenente DINP non si discosta molto da quella contenente solo ESBO, se non per l'ultimo tratto in cui la curva contenente DINP subisce un altro repentino aumento di pendenza. Per questo tipo di materiale è possibile individuare un punto abbastanza netto in cui vi è un inizio di perdita di prestazioni, e si può attestare attorno alle 1000 ore. Questa considerazione non può essere fatta per gli altri materiali che presentano una degradazione più progressiva e lineare.

Prove a trazione

Analogamente a quanto fatto in precedenza abbiamo sottoposto i campioni considerati a prove di trazione al termine di ogni step di esposizione QUV. Per ogni campione considerato sono stati testati 3 provini sui cui poi è stata fatta una media statistica del modulo elastico (E) e dell'allungamento percentuale. Le condizioni di prova sono rimaste invariate rispetto ai campioni analizzati precedentemente all'invecchiamento accelerato e precedentemente descritti nel paragrafo 5.2.

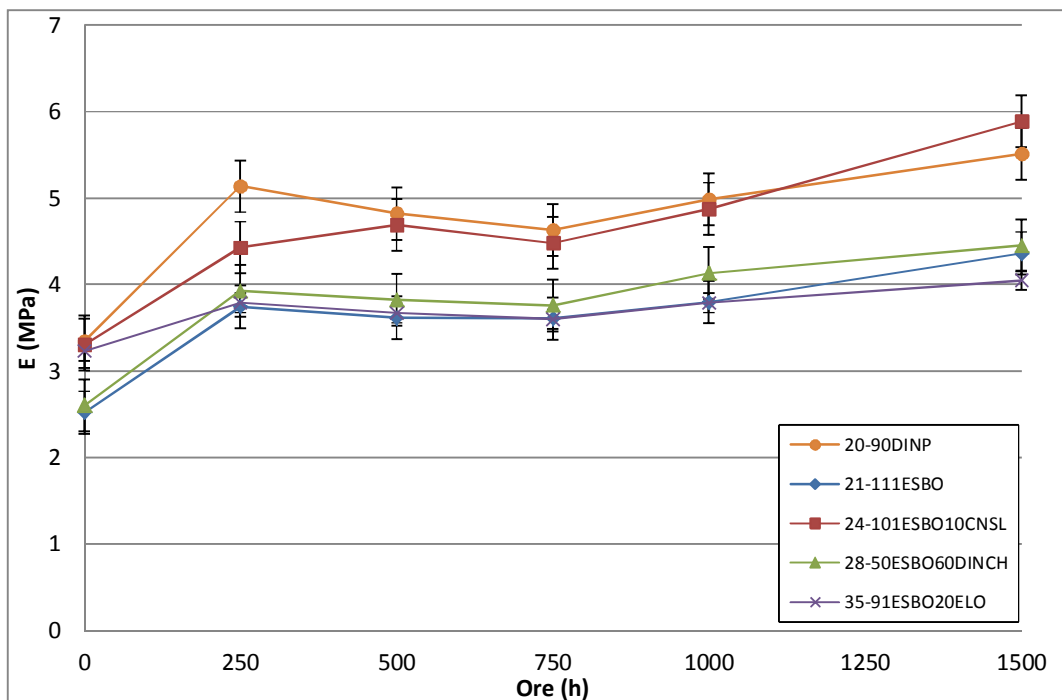


Grafico 10 Modulo elastico E su ore di test QUV

Tutti i campioni presentano un primo significativo incremento del modulo elastico dopo il primo step di esposizione, seguito da un successivo minimo dopo 750 ore di

esposizione, per poi continuare a crescere sino al termine della prova. Al contrario di quanto riscontrato nella valutazione della durezza, non si notano significative differenze di comportamento tra i plastificanti petrolchimici e quelli di origine naturale in quanto tutte le curve rilevate sono molto simili. Si evidenzia altresì come una piccola percentuale di cardanolo all'interno del compound incrementi le prestazioni meccaniche del campione, rendendolo molto simile al campione di riferimento contenente ftalati, concordando con le previsioni iniziali che ci hanno spinto a scegliere questo campione tra quelli contenenti cardanolo nello screening iniziale.

Considerando anche l'allungamento percentuale, si può notare ancora l'ottimo comportamento meccanico del campione contenente cardanolo, che presenta gli allungamenti minori del lotto nonostante un iniziale incremento.

Un caso particolare si può osservare nel campione contenente DINCH che presenta un comportamento altalenante fino a 1000 ore per poi scendere rapidamente in accordo con quanto affermato dalla casa produttrice che, pur presentandone i benefici per sua stessa ammissione non ha ancora approfondito il processo che porta a questo iniziale miglioramento seguito da un altrettanto rapido decadimento prestazionale. ⁽²⁹⁾

Anche la presenza di ELO nel compound causa un comportamento altalenante fino a 1000 ore, per poi stabilizzarsi su un allungamento leggermente superiore al campione 21 contenente solo ESBO.

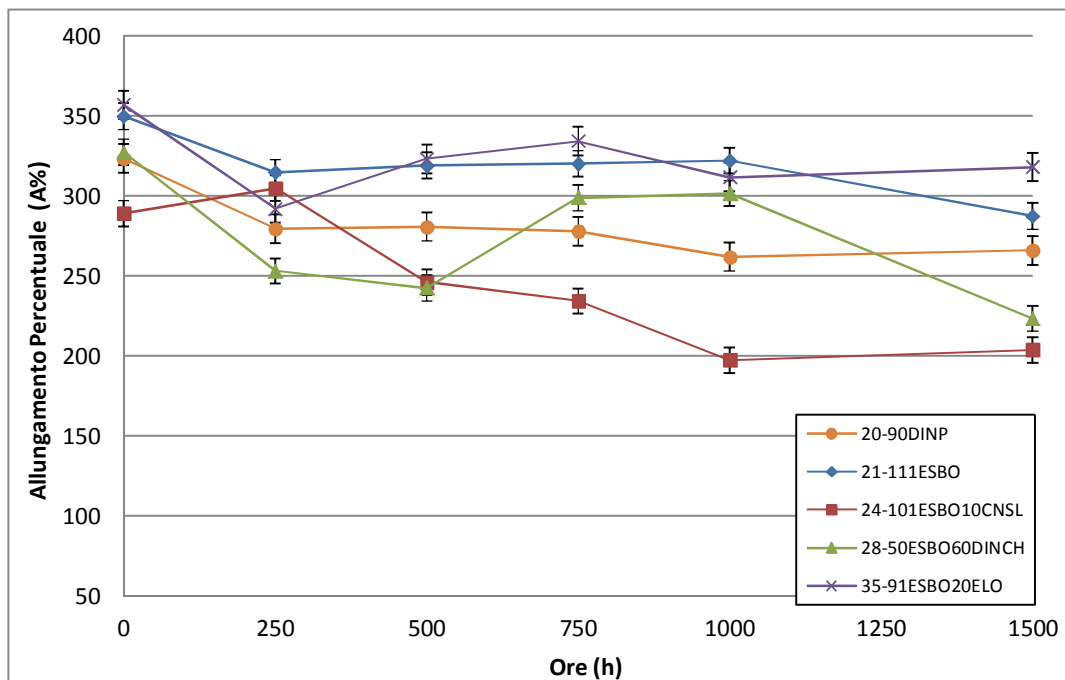


Grafico 11 Allungamento percentuale su ore di test QUV

Analisi DMA

Tutti i campioni sono stati sottoposti ad analisi dinamico-meccanica al termine di ogni step di esposizione UV, per determinare l'influenza di una degradazione dovuta ai raggi UV sulla T_g .

Anche in questo caso i campioni di riferimento sono stati il 20 e il 21 contenenti rispettivamente 90phr di DINP e 111phr di ESBO.

Riportiamo i grafici relativi alle DMA dei singoli campioni al variare delle ore di esposizione.

DINP

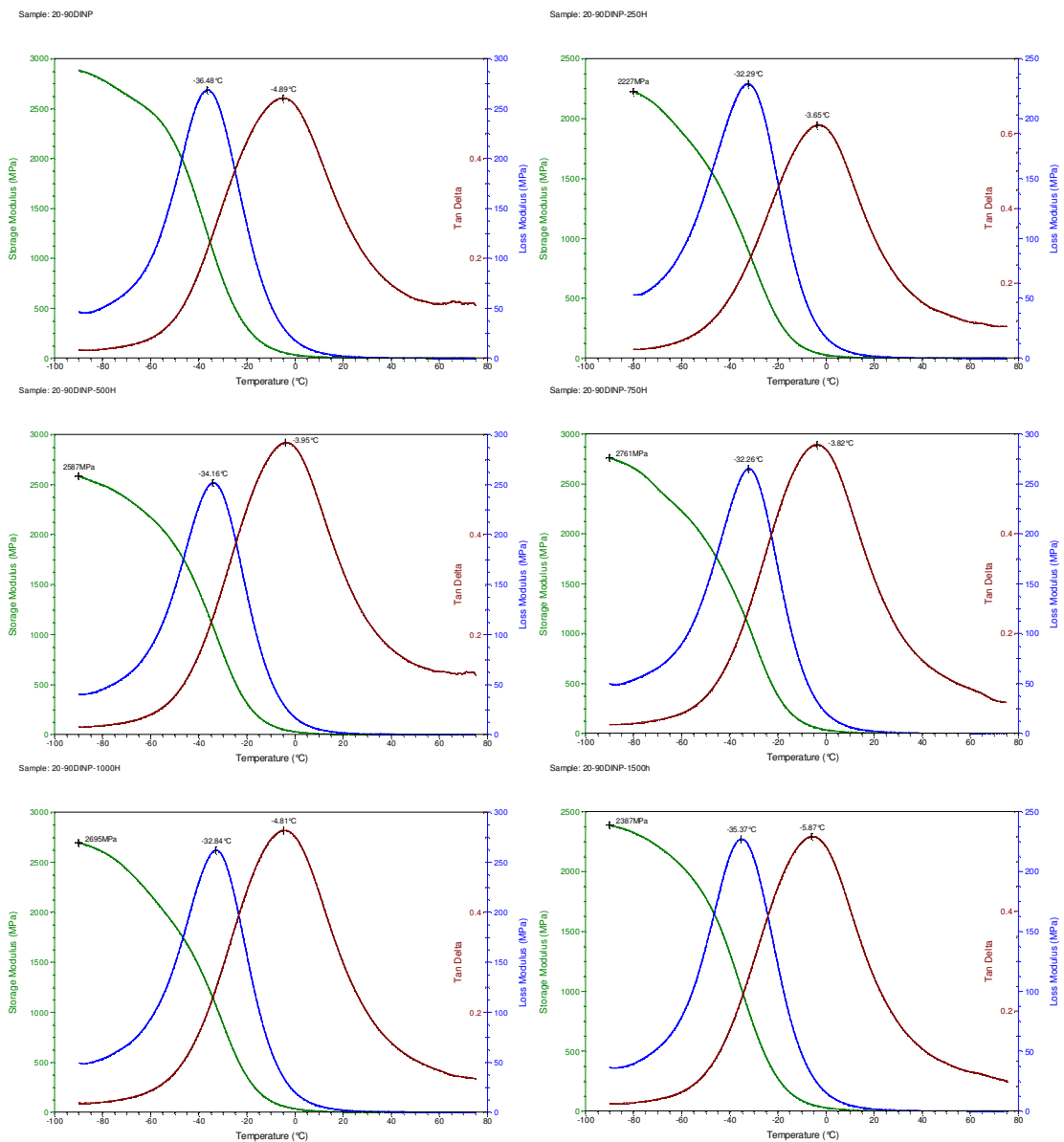


Figura 77 Analisi DMA al variare delle ore di test QUV. Compound 20. Rispettivamente da sinistra a destra e dall'alto al basso, variazioni da 250 a 1500h

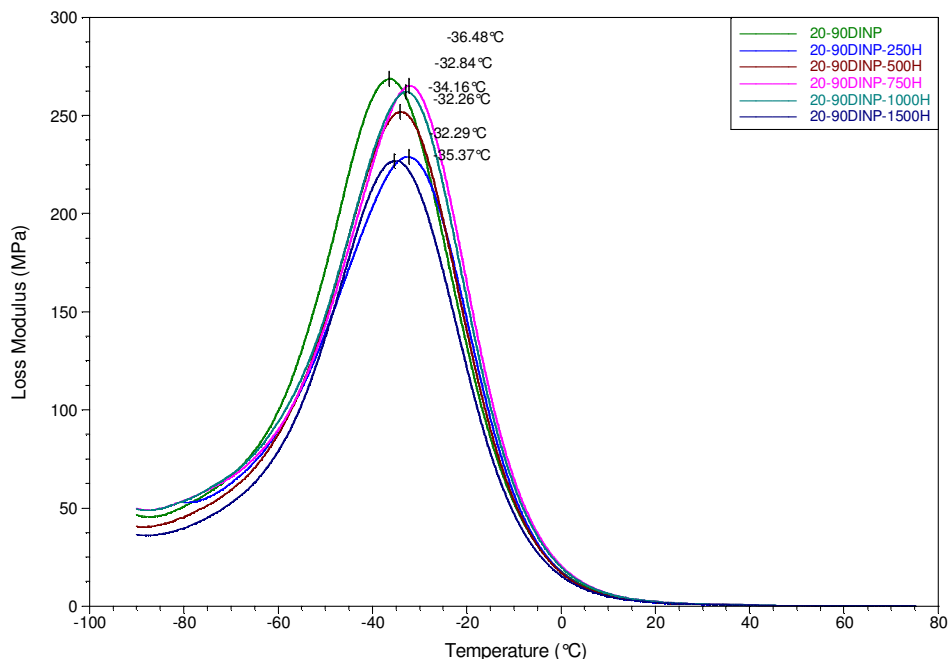


Figura 78 Confronto tra le DMA al variare delle ore di esposizione UV. Compound 20.

E' possibile notare che l'aumento delle ore di esposizione, non genera uno scostamento dei valori elevato, come una variazione di quantità di plastificante, ma bensì i valori si attestano in un range che per il DINP varia da -32 a 36.5°C circa (calcolati sul picco di E''). Il confronto va fatto in riferimento allo stesso campione non invecchiato, che presenta una T_g di circa -36.5°C, confermando le conclusioni trovate in letteratura⁽³⁰⁾ per cui l'utilizzo di plastificanti ftalati in compound PVC non compromette la resistenza ai raggi UV del prodotto finito.

ESBO

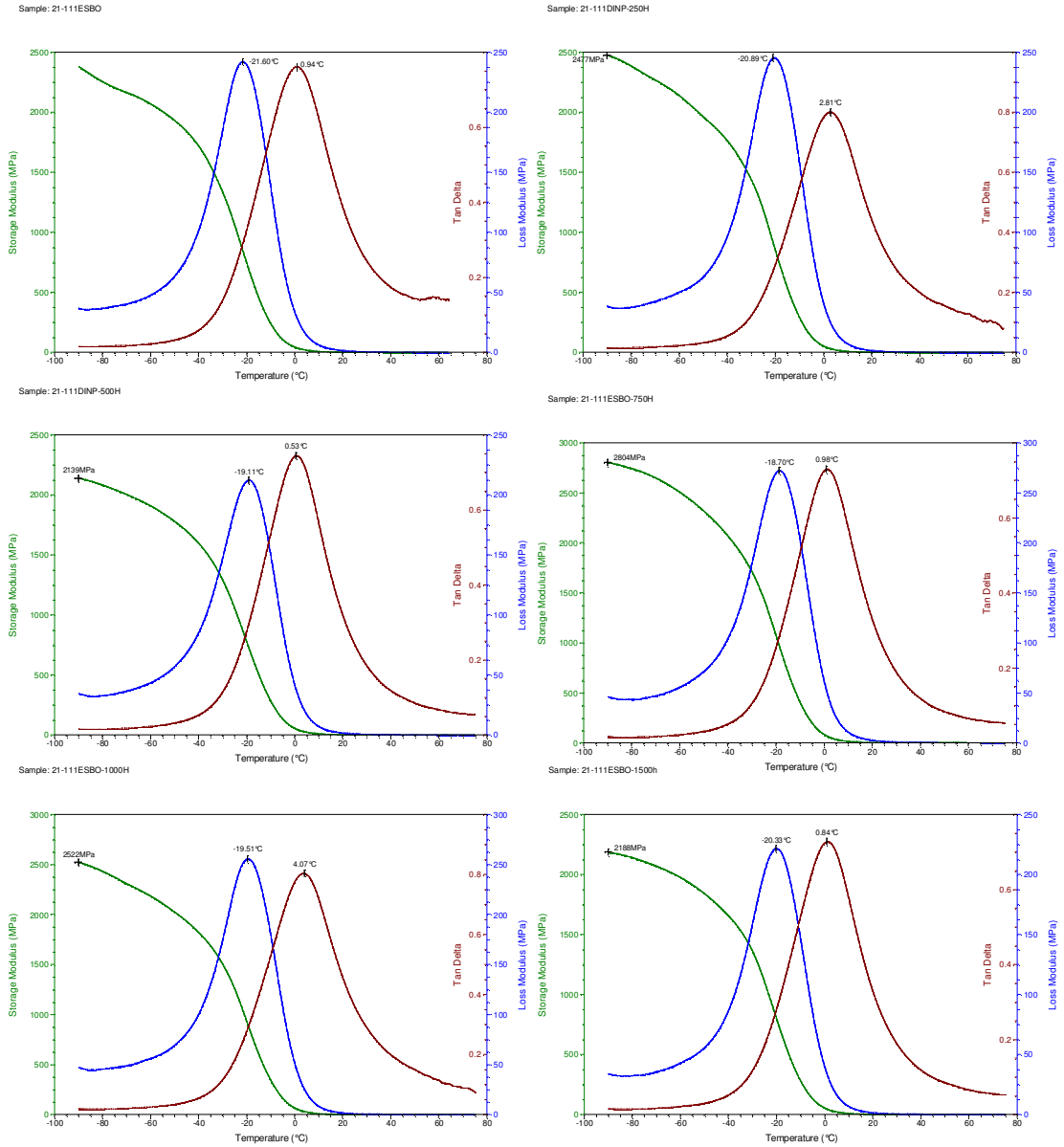


Figura 79 Analisi DMA al variare delle ore di test QUV. Compound 21. Rispettivamente da sinistra a destra e dall'alto al basso, variazioni da 250h a 1500h

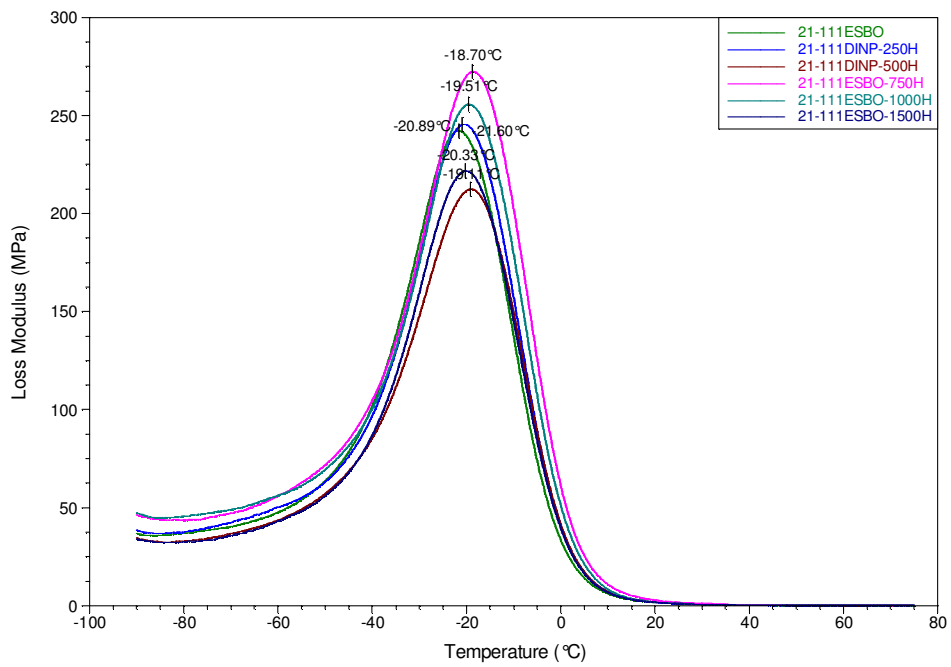


Figura 80 Confronto tra le DMA al variare delle ore di esposizione UV. Compound 21.

Anche in questo caso i valori di T_g non presentano significativi scostamenti, sia calcolati come picco di E'' come in figura 80, che calcolati come picco di $\tan \delta$ ma si attestano su valori che variano da -18 a -21°C al variare delle ore di esposizione (su E'').

CNSL

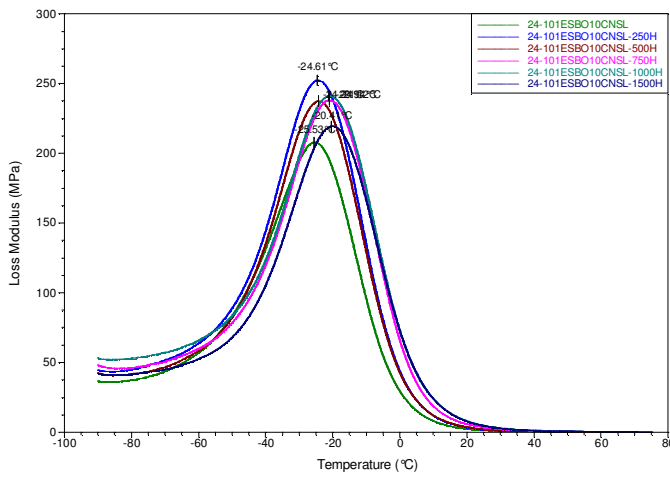
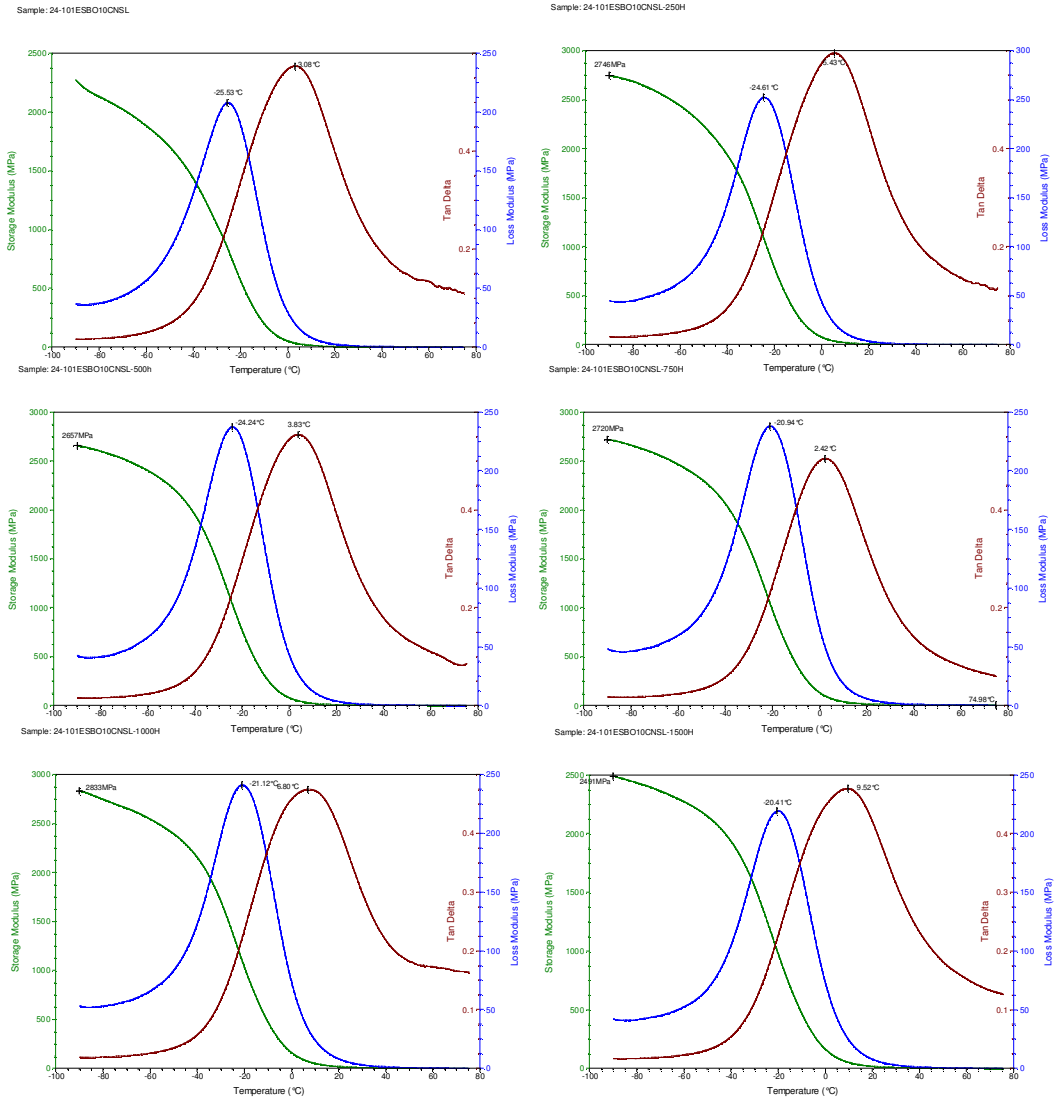


Figura 81 Analisi DMA al variare delle ore di test QUV. Compound 24. Rispettivamente da sinistra a destra e dall'alto al basso, variazioni da 250 a 1500h e relativo confronto.

DINCH

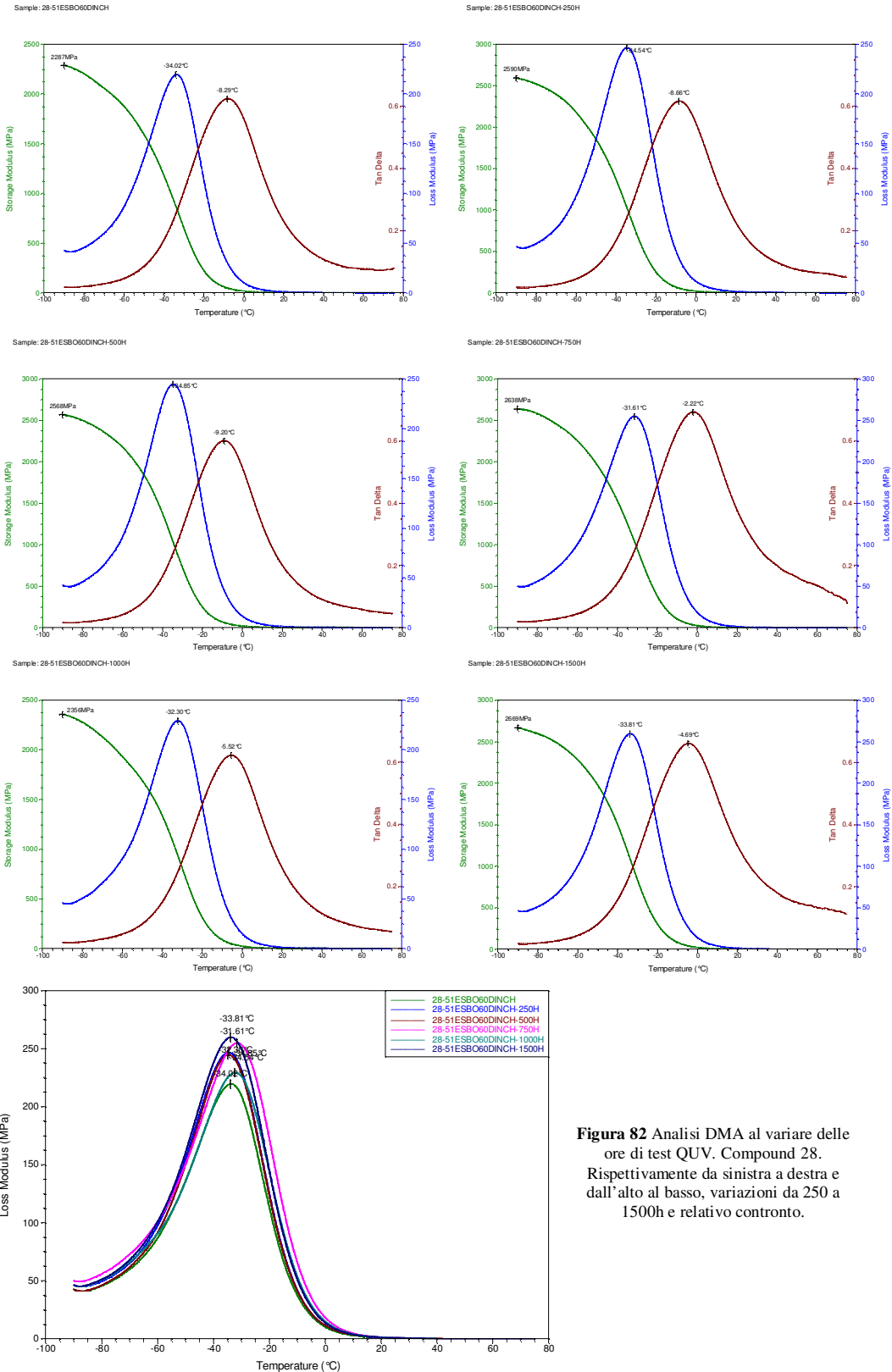


Figura 82 Analisi DMA al variare delle ore di test QUV. Compound 28. Rispettivamente da sinistra a destra e dall'alto al basso, variazioni da 250 a 1500h e relativo confronto.

ELO

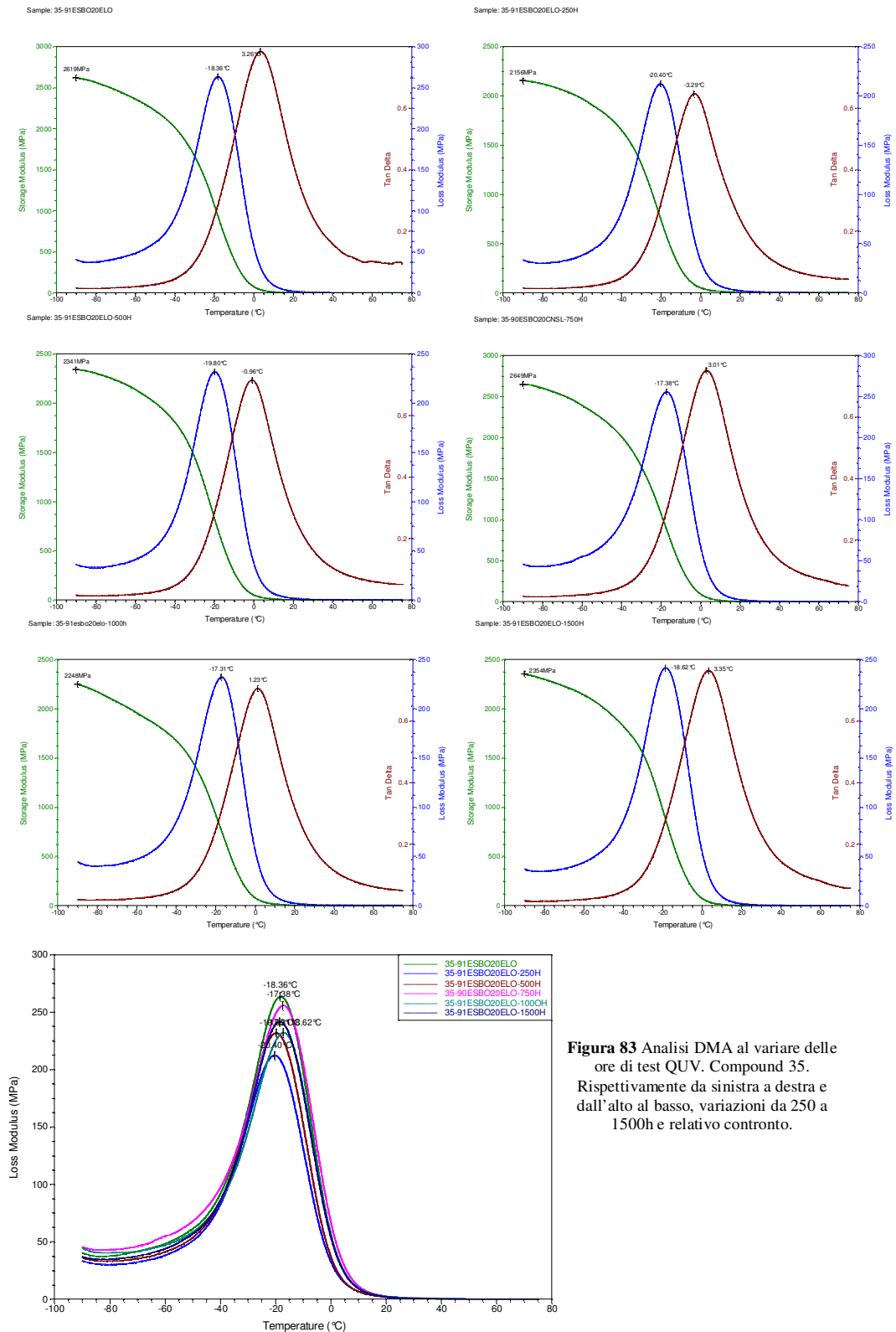


Figura 83 Analisi DMA al variare delle ore di test QUV. Compound 35. Rispettivamente da sinistra a destra e dall'alto al basso, variazioni da 250 a 1500h e relativo confronto.

I risultati ottenuti con i campioni 24, 28 e 35 sono pressoché analoghi, quindi riportiamo per comodità un grafico riassuntivo (grafico 12) riportante le temperature di transizione vetrosa di ogni singolo campione al variare delle ore di esposizione.

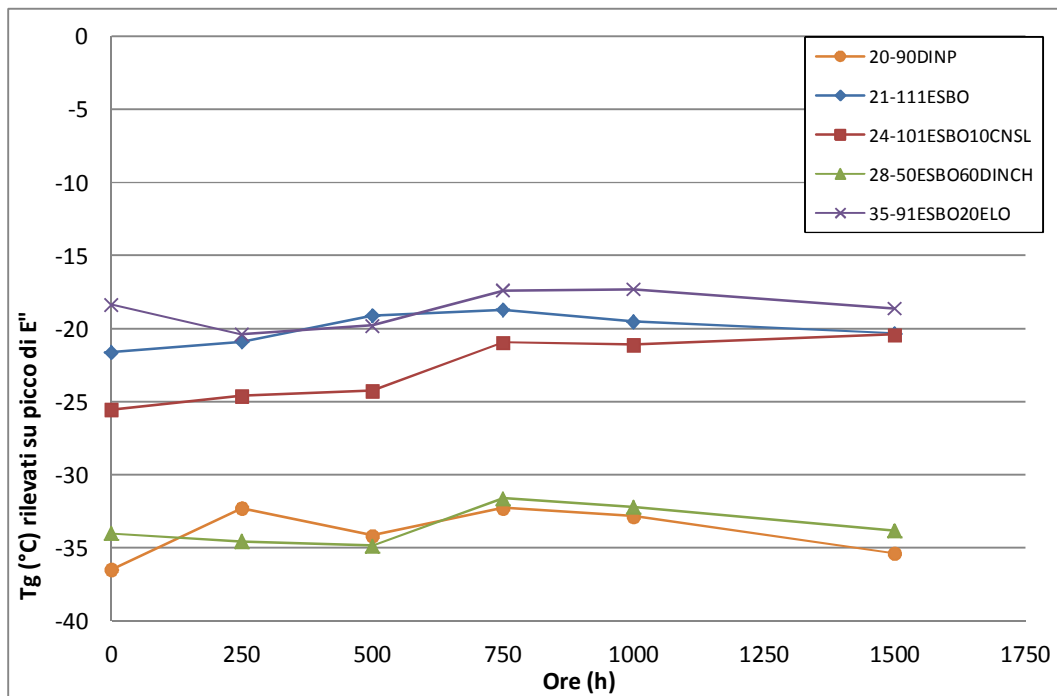


Grafico 12 confronto T_g su ore di esposizione UV

Si può facilmente notare un netto scostamento delle T_g rilevate nei campioni contenenti plastificanti naturali rispetto a quelle rilevate in campioni contenenti plastificanti di origine petrolchimica.

Il campione contenente DINCH (che ricordiamo è di origine petrolchimica), infatti si comporta verosimilmente come un campione contenente ftalati.

Gli altri compound considerati, hanno comportamento simile anche se partendo da una T_g superiore con oscillazioni di non più di 5°C rispetto al singolo campione di riferimento non invecchiato.

Risultati Invecchiamento accelerato

Nome campione	Ore	Fm	Rm	A(Fm)	E	Corsa	Durezza	Storage	Tg (E'')	Tg (tan δ)
	(h)	(N)	(MPa)	(%)	(MPa)	(mm)	Shore A	(Mpa)	°C	°C
20-90DINP	0	271,75	7,23	323,44	3,34	325,32	56,00	2883,00	-36,48	-4,89
20-90DINP-250H	250	300,38	7,98	279,53	5,14	306,21	63,00	2227,00	-32,29	-3,65
20-90DINP-500H	500	279,42	7,43	280,73	4,82	288,34	65,00	2588,00	-34,16	-4,46
20-90DINP-750H	750	289,25	7,69	277,90	4,63	273,21	65,00	2761,00	-32,26	-4,09
20-90DINP-1000H	1000	285,13	7,58	261,98	4,98	257,40	66,00	2693,00	-32,84	-4,81
20-90DINP-1500H	1500	313,83	8,34	266,02	5,51	254,41	68,00	2388,00	-35,37	-5,87
21-111ESBO	0	249,73	6,64	349,79	2,52	356,74	56,50	2380,00	-21,60	0,94
21-111ESBO-250H	250	281,75	7,49	314,71	3,74	351,51	62,00	2476,00	-20,89	2,52
21-111ESBO-500H	500	270,44	7,19	318,99	3,62	333,73	63,00	2138,00	-19,11	0,53
21-111ESBO-750H	750	280,21	7,45	320,23	3,61	319,14	63,50	2801,00	-18,70	0,98
21-111ESBO-1000H	1000	292,63	7,78	322,09	3,80	323,60	64,00	2522,00	-19,51	4,07
21-111ESBO-1500H	1500	318,76	8,47	287,37	4,36	312,06	63,00	2188,00	-20,33	0,84
24-101ESBO10CNSL	0	242,59	6,45	289,08	3,31	292,14	58,00	2273,00	-25,53	3,08
24-101ESBO10CNSL-250H	250	304,75	8,10	304,75	4,43	317,86	65,50	2746,00	-24,61	5,43
24-101ESBO10CNSL-500H	500	289,75	7,70	246,19	4,69	301,94	67,00	2657,00	-24,24	3,27
24-101ESBO10CNSL-750H	750	288,63	7,67	234,44	4,48	273,10	67,00	2719,00	-20,94	2,42
24-101ESBO10CNSL-1000H	1000	261,88	6,96	197,42	4,88	228,19	67,50	2833,00	-21,12	6,80
24-101ESBO10CNSL-1500H	1500	314,13	8,35	203,76	5,89	240,68	69,00	2492,00	-20,41	9,52
28-51ESBO60DINCH	0	234,36	6,23	327,35	2,60	340,81	58,50	2286,00	-34,02	-8,89
28-51ESBO60DINCH-250H	250	257,21	6,84	253,21	3,93	299,87	61,00	2588,00	-34,54	-8,66
28-51ESBO60DINCH-500H	500	258,59	6,87	242,54	3,82	298,81	62,00	2566,00	-34,85	-9,20
28-51ESBO60DINCH-750H	750	279,04	7,42	298,84	3,76	314,24	63,00	2635,00	-31,61	-2,22
28-51ESBO60DINCH-1000H	1000	277,09	7,37	301,64	4,13	304,97	62,50	2354,00	-32,20	-5,52
28-51ESBO60DINCH-1500H	1500	284,38	7,56	223,40	4,45	264,44	63,00	2667,00	-33,81	-4,69
35-91ESBO20ELO	0	285,17	7,58	356,82	3,23	378,70	56,00	2618,00	-18,36	3,54
35-91ESBO20ELO-250H	250	276,00	7,34	292,04	3,79	327,07	59,00	2155,00	-20,40	3,11
35-91ESBO20ELO-500H	500	277,01	7,36	323,08	3,67	337,88	62,50	2338,00	-19,80	-0,96
35-91ESBO20ELO-750H	750	292,55	7,78	334,33	3,60	338,69	63,00	2647,00	-17,38	3,01
35-91ESBO20ELO-1000H	1000	290,38	7,72	311,78	3,79	326,40	62,50	2247,00	-17,31	1,25
35-91ESBO20ELO-1500H	1500	298,21	7,93	318,00	4,05	339,17	63,00	2354,00	-18,62	3,35

Tabella 16 Tabella riassuntiva dei valori ricavati dalla caratterizzazione fisico-meccanica e termica dei campioni sottoposti a invecchiamento accelerato

Caratterizzazione FT-IR

Al termine di ogni step, in contemporanea alle prove di durezza, ogni compound è stato caratterizzato tramite spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier, per verificare che l'aumento di energia generato dalla radiazione ultravioletta, non avesse modificato le caratteristiche chimiche dei compound considerati.

Per questa caratterizzazione è stato utilizzato sempre lo spettroscopio Nexus 700, ma sfruttando lo Smart Multi-Bounce. Il cristallo dell'HATR ha un cammino ottico di 10,1 micrometri, mentre il più piccolo cammino ottico di una cella di trasmissione tipica è di 15 micrometri. Questo cammino ottico breve rende lo Smart Multi-Bounce HATR accessorio adatto per campioni che assorbono fortemente e produce risultati migliori in trasmissione.

DINP

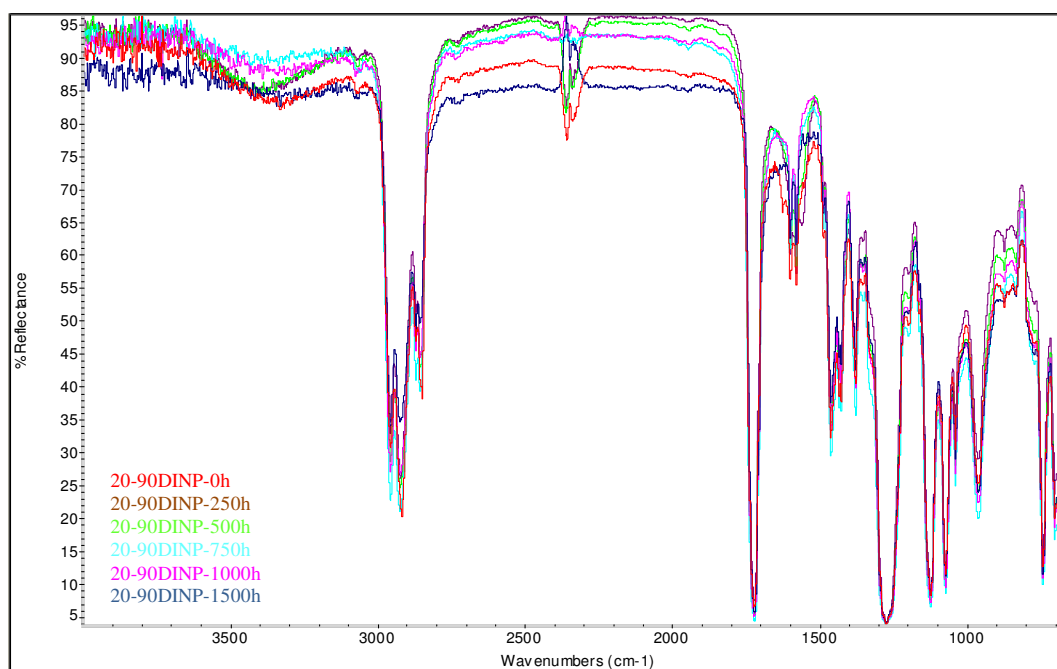


Figura 84 Confronto spettri campione 20-90DINP all'aumentare delle ore di esposizione UV

Dal confronto degli spettri del campione 20-90DINP, riportati in figura 84, abbiamo la conferma di quanto precedentemente osservato alla luce dei dati forniti dalla analisi dinamica meccanica: l'utilizzo di plastificante ftalato in compound PVC non penalizza la resistenza ai raggi UV del prodotto finito. Infatti gli spettri al variare delle ore di

esposizione, praticamente non differiscono dallo spettro rilevato all'inizio del test, prima dell'esposizione.

ESBO

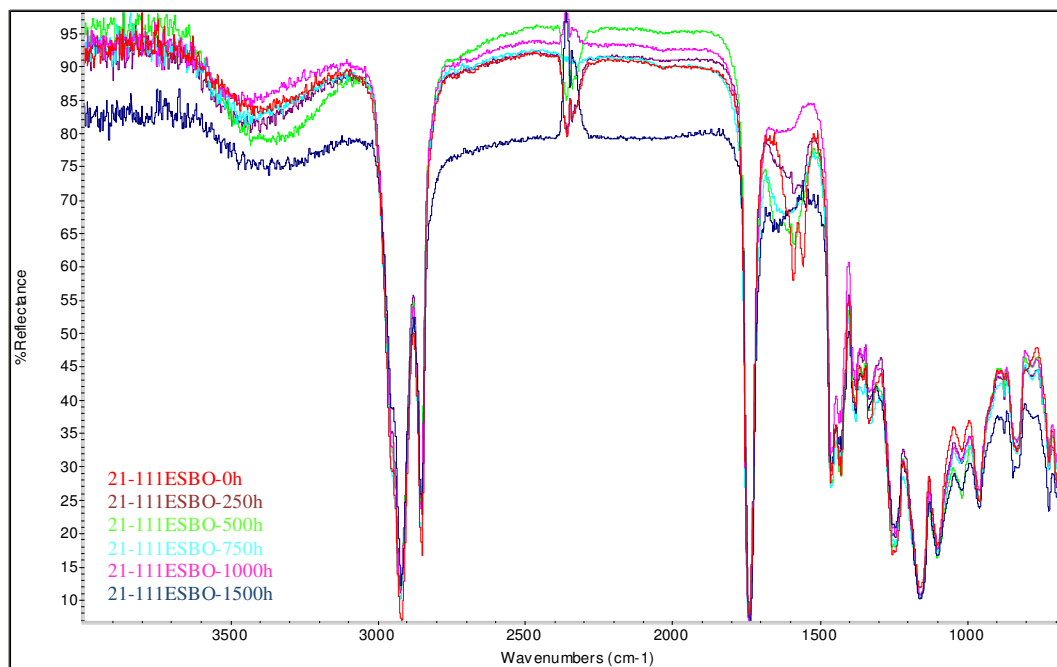


Figura 85 Confronto spettri campione 21-111ESBO all'aumentare delle ore di esposizione UV

Come nel caso precedente, negli spettri presentati nella figura 83 non si possono notare sostanziali differenze al variare delle ore di illuminazione UV, se non per una variazione in corrispondenza dei gruppi carbossilici a 1600cm^{-1} , che comunque ricordiamo non sono presenti nel plastificante, ma appartengono ad altri elementi del compound, in particolare allo stabilizzante. All'aumentare delle ore di esposizione, il picco tipico dello stabilizzante tende a diminuire.

CNSL

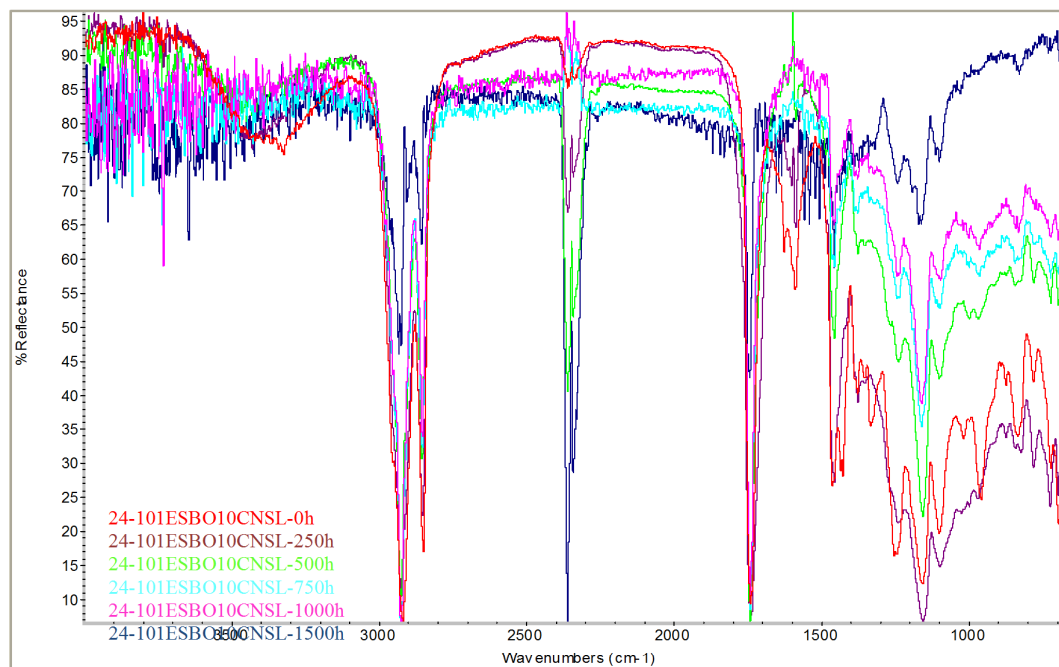


Figura 86 Confronto spettri campione 24-101ESBO10CNSL all'aumentare delle ore di esposizione UV

Ben altre considerazioni si possono fare per quanto riguarda il campione 24 contenente solo 10phr di cardanolo. Risulta evidente come vi sia una progressiva degradazione del materiale al aumentare del numero di ore di esposizione. Come nel caso del campione 21 il picco relativo allo stabilizzante ($1550-1600\text{cm}^{-1}$) tende a diminuire. Il resto dello spettro risulta meno definito, questo è anche dovuto alla degradazione superficiale presentata dal campione considerato (vedi figura 87).

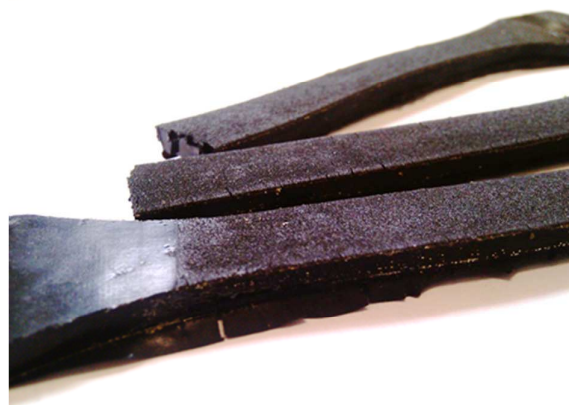


Figura 87 provini 24-101ESBO10CNSL invecchiati 1500 ore. A sinistra la parte agganciata al supporto e quindi non esposta alla radiazione, a destra la parte esposta.

DINCH

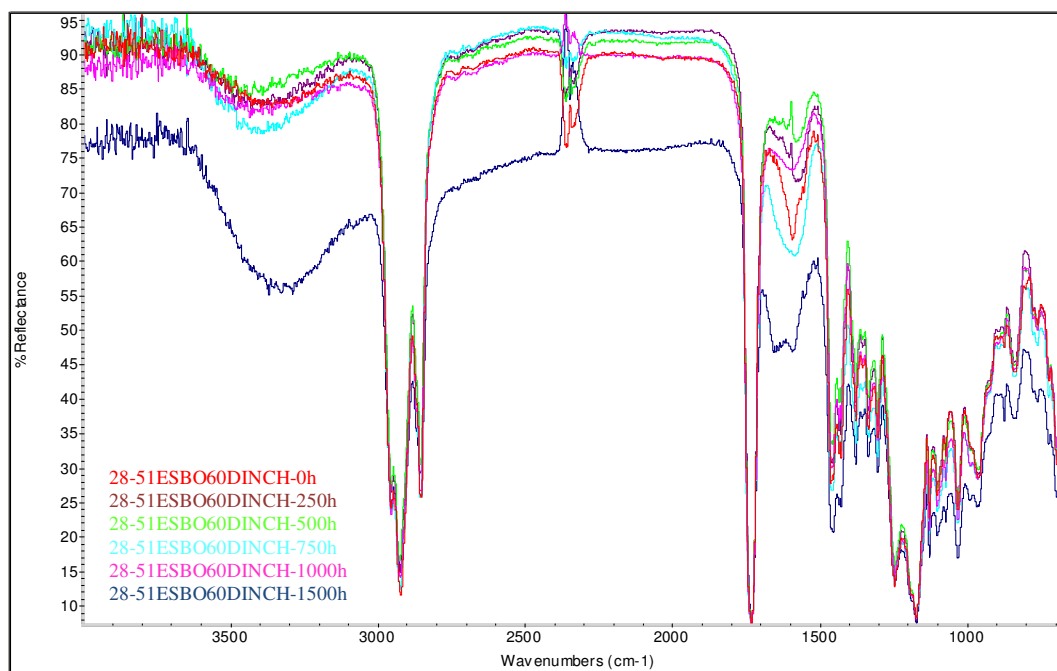


Figura 88 Confronto spettri campione 28-51ESBO60DINCH all'aumentare delle ore di esposizione UV

Dagli spettri in figura 88 al variare delle ore di esposizione non si notano differenze significative, tranne la comparsa di un doppio picco a 1650 cm⁻¹ dopo 1500h di esposizione del campione. Viene mantenuto anche il picco relativo ai gruppi carbossilici come si può evidenziare anche nei campioni contenenti ftalati. (vedi fig. 84).

ELO

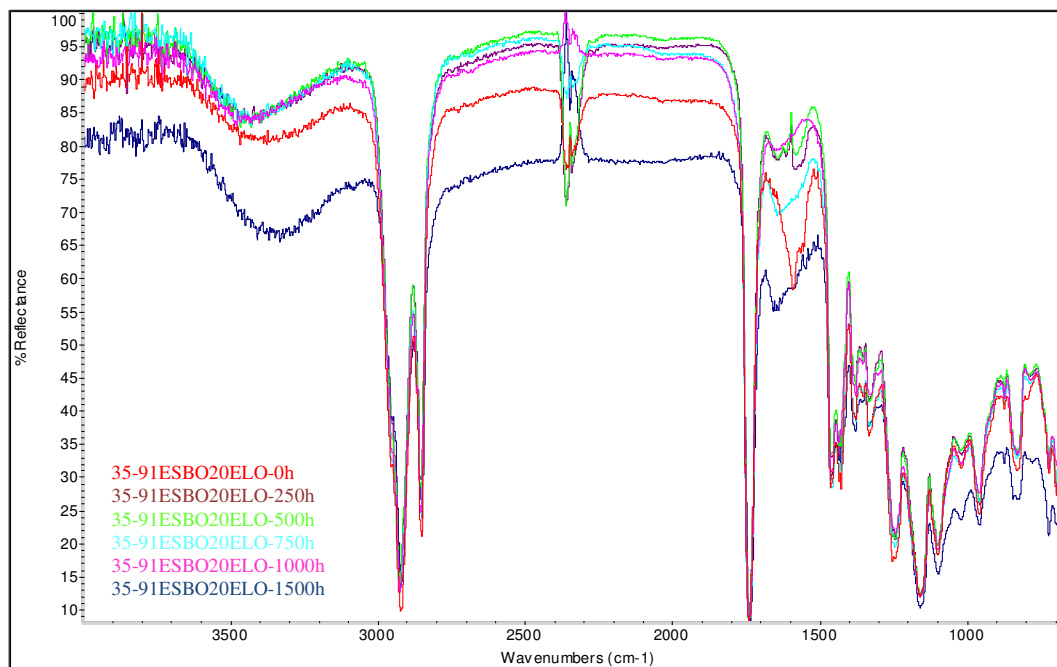


Figura 89 Confronto spettri campione 35-91ESBO20ELO all'aumentare delle ore di esposizione UV

In figura 89, è stato riportato il confronto tra i campioni 35, sottoposti a vari step di esposizione. Analogamente a quanto osservato nei campioni 20, 21 e 28 non si notano significative differenze tra i vari spettri, indice di una degradazione moderata. Come nel caso del campione 21 e 24, invece, il picco relativo ai gruppi carbossilici dello stabilizzante, tende ad diminuire con la degradazione. Probabilmente questo fenomeno è dato dalla migrazione e successiva fuoriuscita dello stabilizzante dalla formulazione.

CAPITOLO 10

Resistenza all'estrazione

In questo capitolo si analizzerà la resistenza all'estrazione di plastificante dei 5 compound presi in considerazione dal Cap.9.

Si illustreranno inizialmente le modalità di prova, successivamente, nel secondo e terzo paragrafo verranno indicati i risultati dei test.

10.1 Modalità di prova

Al fine di simulare un utilizzo industriale dei compound sono stati presi in esame alcuni solventi quali l'Acetato di Etile (o Etere Acetico) e il Cloroformio. È stato utilizzato solamente l'acetato di etile per mancanza di tempo nello svolgimento del presente elaborato. Ci si riserva comunque la possibilità di ripetere il test utilizzando un solvente clorurato.

Scopo ultimo di questo test è quello di osservare la capacità di assorbimento del solvente da parte dei compound considerati, e verificare per confronto l'effettiva capacità del solvente di estrarre il plastificante dal compound.

Per ogni compound esaminato sono stati fustellati 2 dischi dal diametro di 40mm da una lastra spessa circa 5mm stampata a compressione. Successivamente, dopo essere stati pesati e dimensionati singolarmente, sono stati immersi in becker contenenti ognuno 400ml di solvente, ottenendo così due campioni di ogni compound. Inizialmente la presa dati (peso, diametro, spessore) è stata fatta ogni 60 minuti, dilatando progressivamente il tempo di presa man mano che i campioni raggiungevano una plateau dimensionale. Per ogni step di presa dati sono stati calcolati anche la variazione percentuale di volume e peso. Il termine della prova è stato fissato a 172 ore dall'inizio, questo per permettere ai campioni immersi di raggiungere la piena stabilità dimensionale. Finita la prova, i campioni sono stati mantenuti per 48h in un ambiente termostato con umidità controllata (20°C 38-51% U.R.) per consentire al solvente presente al interno di evaporare. Una volta evaporato ogni campione è stato pesato per verificare l'effettiva perdita in peso e su ognuno è stata nuovamente misurata la durezza, per verificare l'incidenza del plastificante su tale valore. Il solvente utilizzato e rimasto nei becker è stato fatto evaporare tramite un agitatore magnetico riscaldante. Il residuo è stato pesato per differenza e analizzato tramite spettroscopia infrarossa.

10.2 Risultato delle analisi sui campioni in Acetato di Etile

Variazioni dimensionali

N°Campione	Pesc (g)														
	0	1	2	3	4	5	21	24	25	28	45	53	72	149	172
20	7,14	9,75	10,55	11,41	12,56	13,59	18,27	18,57	18,32	18,65	19,44	19,48	19,71	19,98	19,31
21	7,34	10,23	10,89	11,65	12,63	13,51	21,11	21,50	21,58	21,76	22,99	22,27	22,17	21,48	21,29
24	7,31	10,23	10,91	11,70	12,70	13,61	21,15	21,57	21,69	21,88	22,67	22,59	22,48	21,83	21,71
28	7,47	10,25	10,89	11,69	12,90	13,77	20,00	20,17	20,43	20,62	21,47	21,47	21,58	21,04	20,90
35	7,35	10,38	10,97	11,72	12,73	13,58	20,93	21,08	21,54	21,46	22,05	21,98	21,91	21,15	21,00

AP/V₀ Percentuale

N°Campione	Ore (h)														
	0	1	2	3	4	5	21	24	25	28	45	53	72	149	172
20	0,00	36,51	47,78	59,76	75,87	87,49	155,88	157,23	159,39	161,27	172,31	172,86	176,09	171,99	173,45
21	0,00	39,24	48,25	58,66	71,97	83,89	187,41	190,03	193,84	196,29	204,86	208,10	201,89	192,49	189,91
24	0,00	39,90	49,29	60,07	73,72	86,14	189,28	192,54	196,63	199,27	210,01	209,02	207,54	198,63	196,83
28	0,00	43,51	51,87	65,03	79,80	92,06	178,80	181,29	184,85	187,44	199,30	199,34	200,91	193,41	191,41
35	0,00	41,25	49,25	59,54	73,27	84,87	184,92	186,90	190,41	192,06	200,12	199,14	198,24	187,82	185,84

Volume (mm³)

N°Campione	Ore (h)														
	0	1	2	3	4	5	21	24	25	28	45	53	72	149	172
20	6074,55	8103,86	9170,77	10302,50	11506,14	13087,76	17154,50	17513,20	17848,73	17972,72	18584,32	18967,44	18987,13	18783,54	18819,09
21	6059,69	8510,90	9360,40	10348,66	11112,96	13339,62	19520,43	19937,24	20313,14	20614,73	21540,71	21512,43	21259,15	20733,26	20598,52
24	6064,29	8810,96	9726,25	10422,75	11046,68	13409,29	20248,86	20587,29	20821,33	21249,14	21836,98	21987,47	22041,04	20976,21	20559,19
28	5885,73	8816,60	9749,77	10244,65	12590,43	13580,65	19377,79	19612,64	19671,10	19860,21	20790,28	20936,84	20624,35	20558,22	20278,45
35	5963,54	8107,57	9586,92	10202,15	11723,41	13369,27	20448,91	20472,49	20350,54	20442,58	20878,92	20850,26	21124,99	20717,40	20069,69

AV/V₀ Percentuale

N°Campione	Ore (h)														
	0	1	2	3	4	5	21	24	25	28	45	53	72	149	172
20	0,00	34,51	52,21	71,00	90,97	117,23	184,72	190,68	196,24	198,30	205,14	214,81	215,14	211,76	212,34
21	0,00	40,45	54,47	70,78	83,39	120,14	222,14	229,01	235,22	240,19	255,48	255,01	250,83	242,15	239,93
24	0,00	45,25	60,39	71,87	82,16	121,12	233,90	238,66	243,54	250,40	260,09	262,57	263,46	245,90	239,02
28	0,00	45,83	65,65	77,06	103,91	150,74	229,23	239,22	234,22	237,73	253,23	255,72	250,71	279,29	241,51
35	0,00	51,95	59,94	70,21	95,55	123,05	241,16	241,55	239,32	241,06	248,33	248,01	252,44	245,64	234,83

Tabella 17

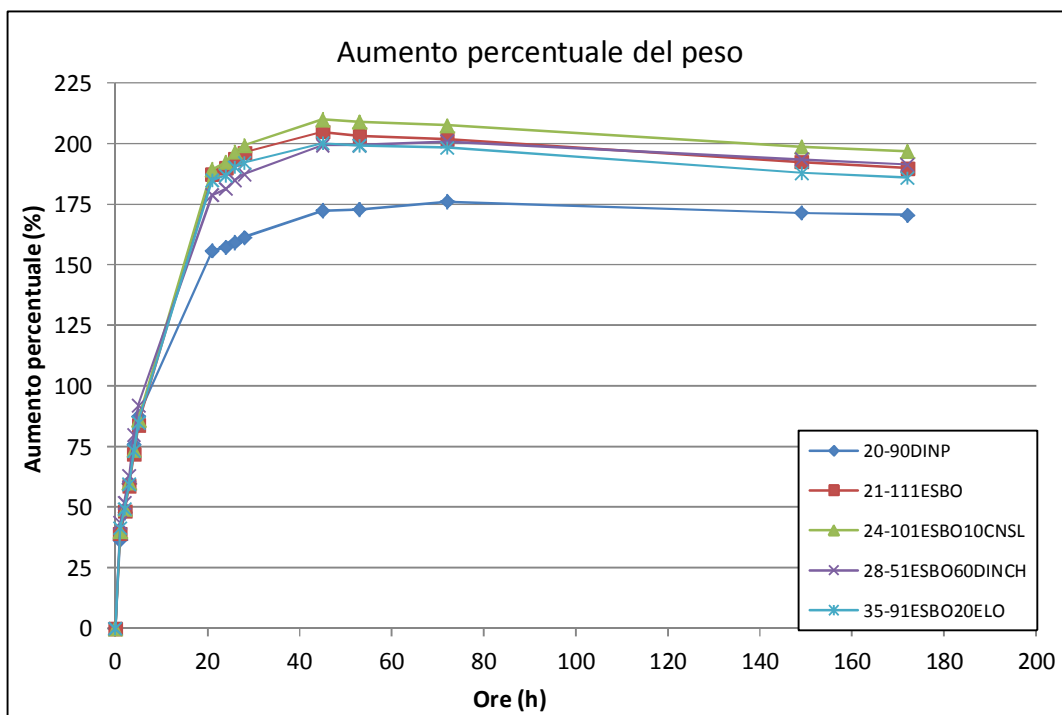


Grafico 9 Variazione percentuale del peso.

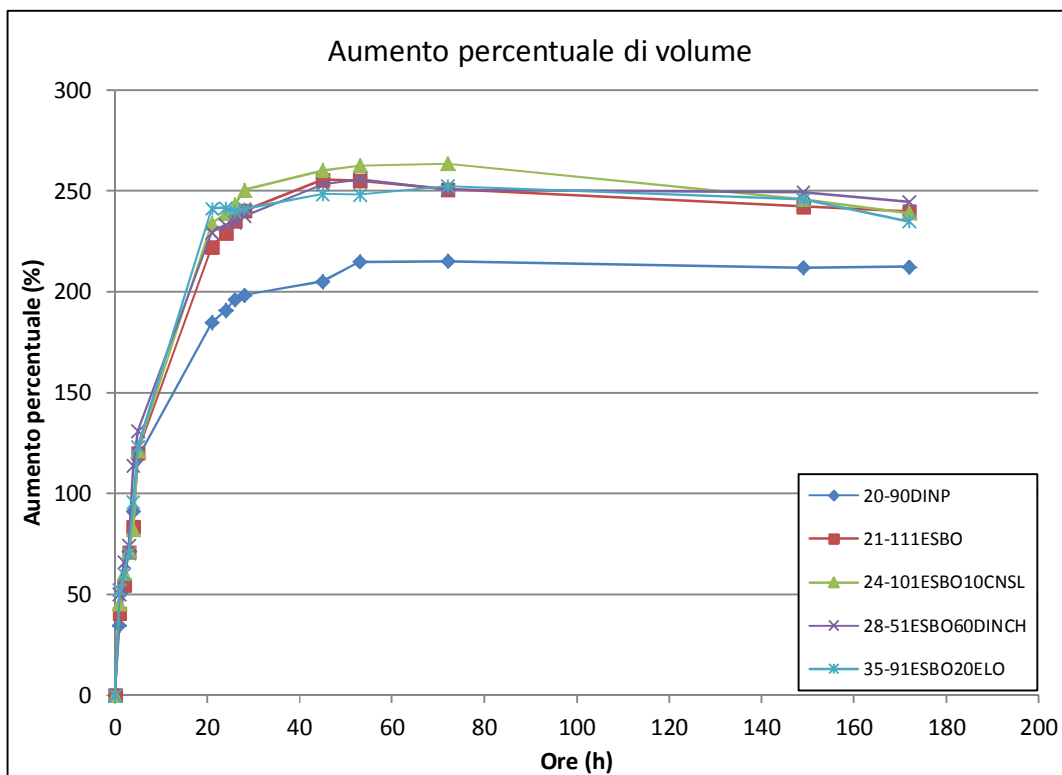


Grafico Variazione percentuale del volume

In tabella 17 sono riportati i valori rilevati per ogni singola presa dati, mentre nei grafici 9 e 10 sono riportati rispettivamente gli incrementi percentuali di peso e di volume normalizzati tenendo come riferimento lo stesso campione non ancora immerso nel solvente.

Tutti i campioni considerati presentano un assorbimento molto rapido e sostanzioso di solvente, fino quadruplicare peso e volume nelle prime 24 ore di immersione. Successivamente tutti i valori tendono ad un plateau lineare costante.

Il campione di riferimento contenente ftalati presenta tuttavia una minore capacità di assorbimento del etere acetico, infatti supera il 200% di aumento di volume solo dopo 45 ore di immersione, mentre tutti gli altri campioni superano tale soglia dopo sole 20 ore circa. Ulteriore dimostrazione di ciò è dato dal incremento percentuale di peso; la soglia del 200% di incremento non è mai superata, attestandosi al massimo a 175%.

Una volta evaporato il solvente, i dischi sono stati pesati assieme (due per ogni compound) in quanto immersi entrambi nello stesso solvente, l'eventuale residuo non sarà imputabile ad un singolo provino, ma ad entrambi. Anche il residuo è stato pesato una volta fatto evaporare il solvente. I risultati vengono schematizzati in tabella 18.

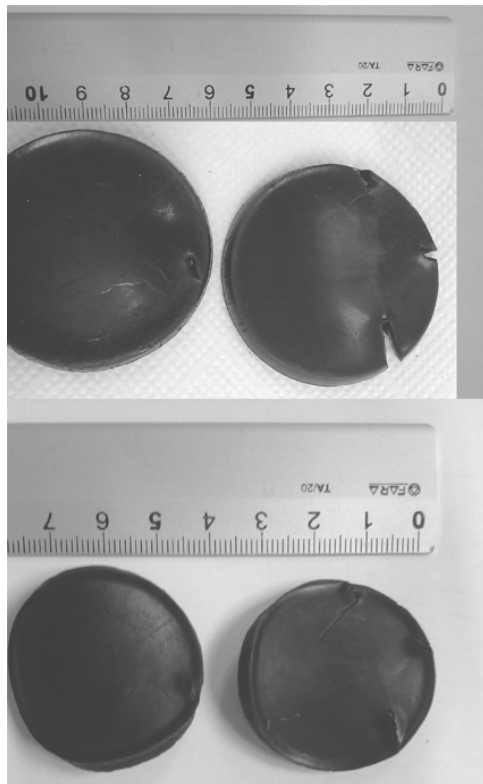


Figura 90 Confronto dischi campione 35-91ESBO20ELO . In Alto i campioni dopo 172h di immersione, in basso dopo asciugatura. Crepe ed intagli sono dovuti sia all'iniziale sistema di staffaggio dei campioni, sia alla rottura dei dischi da parte dell'acetato.

N°Campione	Quantità ESBO	Peso residuo	Peso dischi 0h	Peso dischi 172h asciutti	Perdita in peso dischi	Differenza dischi plastificante	% Estrazione	% Plastificante inserito	Δ%	Durezza
	(phr)	P _R (g)	2P _D 0h (g)	2P _D 172h (g)	Δ2P _D (g)	P _R -Δ2P _D (g)	Es %	PI %	PI %-Es %	Shore A
20	0	6,47	14,28	8,65	5,63	0,84	45,31	46,37	1,06	76
21	111	7,25	14,69	8,15	6,54	0,72	49,39	51,61	2,22	77
24	101	7,28	14,62	8,31	6,31	0,97	49,79	51,61	1,82	68
28	51	6,82	14,34	8,25	6,09	0,73	47,55	51,61	4,06	77
35	91	6,99	14,69	8,33	6,37	0,62	47,57	51,61	4,04	76

Tabella 18 Dati relativi all'estrazione del plastificante sui compound considerati.

Da questi dati possiamo facilmente osservare che il campione 20 con 90phr di DINP pari a circa il 46% del suo peso riporta una percentuale di estrazione del 45%. Ciò indica un'estrazione del plastificante pressoché totale. Risultati analoghi si ottengono anche con gli altri plastificanti, considerando che il loro apporto in peso è di circa il 51% sul peso totale del compound. Si nota un'estrazione inferiore al diminuire della quantità di ESBO nel plastificante. Per verificare questo dato è stata fatta una spettroscopia infrarosso per verificare l'effettiva composizione dei vari residui ricavati.



Figura 91 Residui ricavati dall'evaporazione dell'Acetato di Etilene. Numerati analogamente ai campioni prodotti

Caratterizzazione del residuo tramite FT-IR

Lo spettro di ogni residuo, è stato inizialmente confrontato con lo spettro di tutti i componenti del compound, quindi il residuo è stato identificato come solo plastificante.

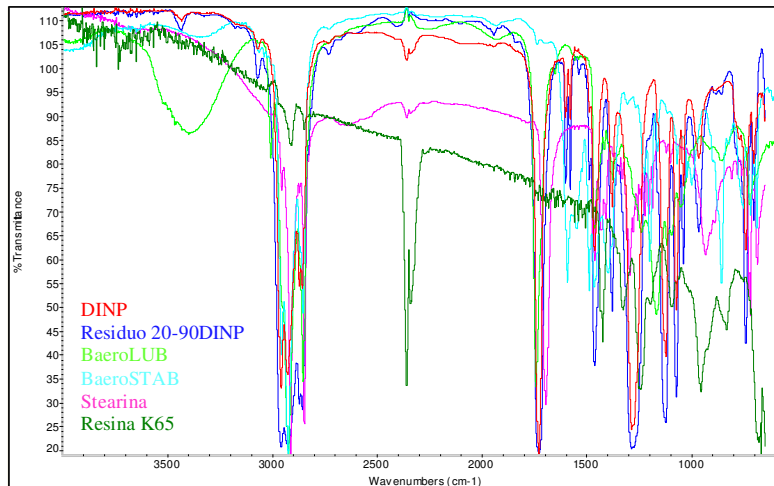


Figura 92 Esempio di confronto di tutte le componenti il campione 20-90DINP

Residuo campione 20-90DINP

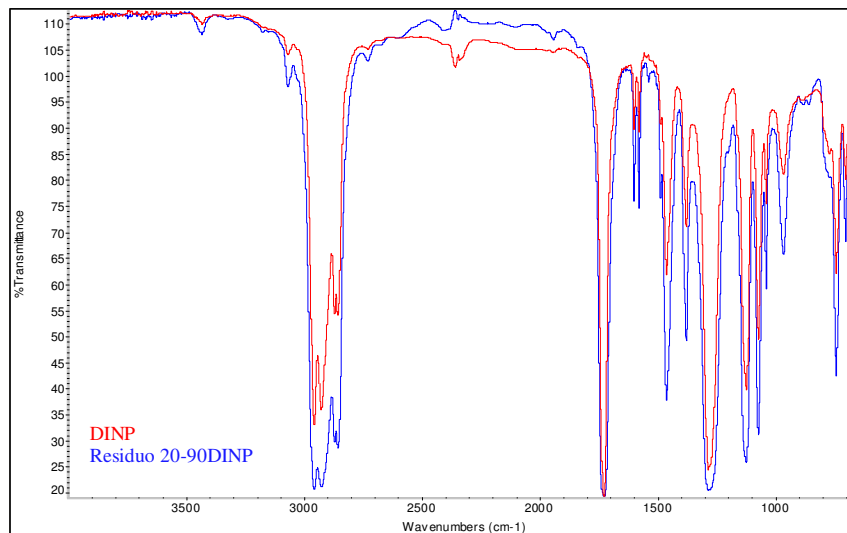
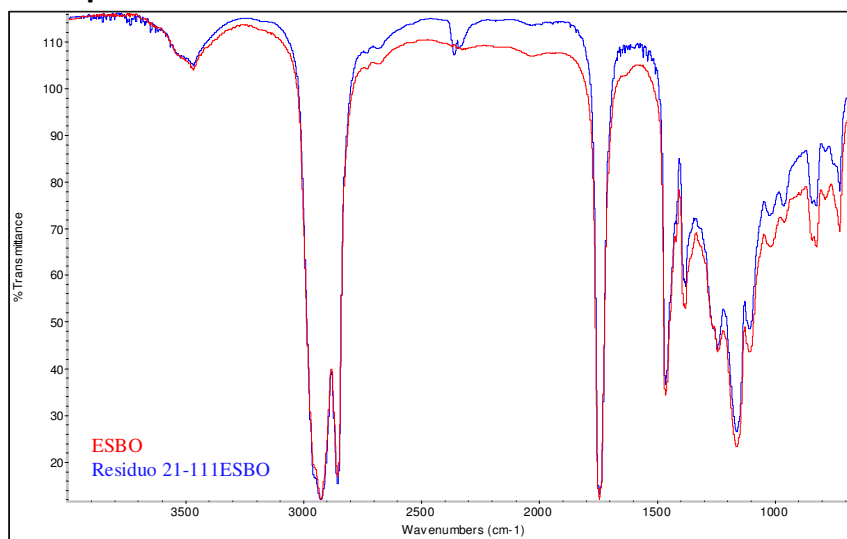
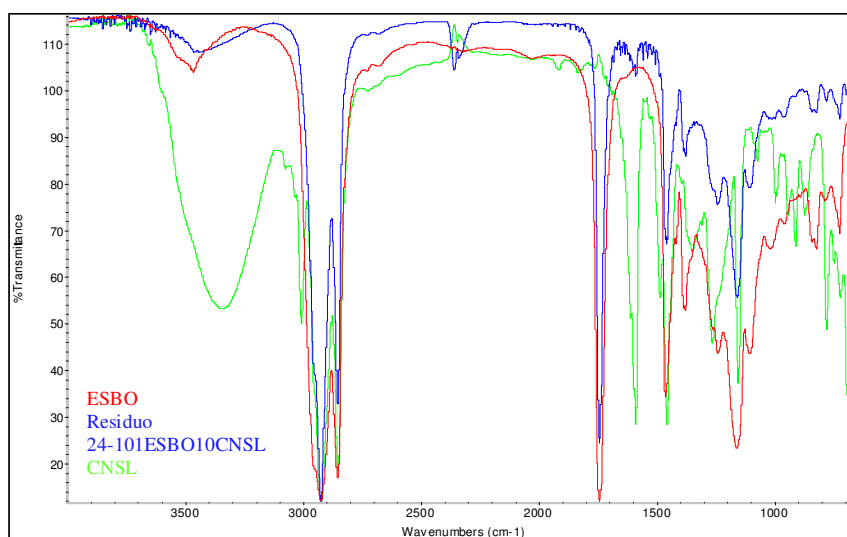


Figura 93 Confronto spettri IR: residuo campione 20-90DINP, plastificante DINP

Come si può facilmente vedere dal confronto tra spettri, lo spettro del residuo ottenuto dopo l'evaporazione dell'etere acetico dalla soluzione, si rivela essere perfettamente sovrapponibile allo spettro del DINP tal quale proposto nel paragrafo 8.1. Ciò conferma quanto supposto nel paragrafo precedente osservando la percentuale di estrazione: l'acetato di etile ha estratto dal compound quasi esclusivamente plastificante, in questo caso DINP.

Residuo campione 21-111ESBO**Figura 94** Confronto spettri IR: residuo campione 21-111ESBO, plastificante ESBO

Analoga considerazione si può fare del campione 21-111ESBO. In questo caso la sovrapposibilità dei picchi caratteristici è ancora più marcata.

Residuo campione 24-101ESBO20CNSL**Figura 95** Confronto spettri IR: residuo campione 24-101ESBO10CNSL, plastificante ESBO e CNSL

Come si può vedere in figura 95 dal confronto tra gli spettri, non si trova traccia di cardanolo nello spettro del residuo, mancando i picchi caratteristici dello stesso. Tuttavia la percentuale di estrazione molto vicina a quella teorica fa supporre l'estrazione di tutto il plastificante dal compound. Si può ipotizzare che il cardanolo non sia effettivamente stato estratto completamente, anche in funzione della durezza minore rilevata sul campione asciutto.

Residuo campione 28-51ESBO60DINCH

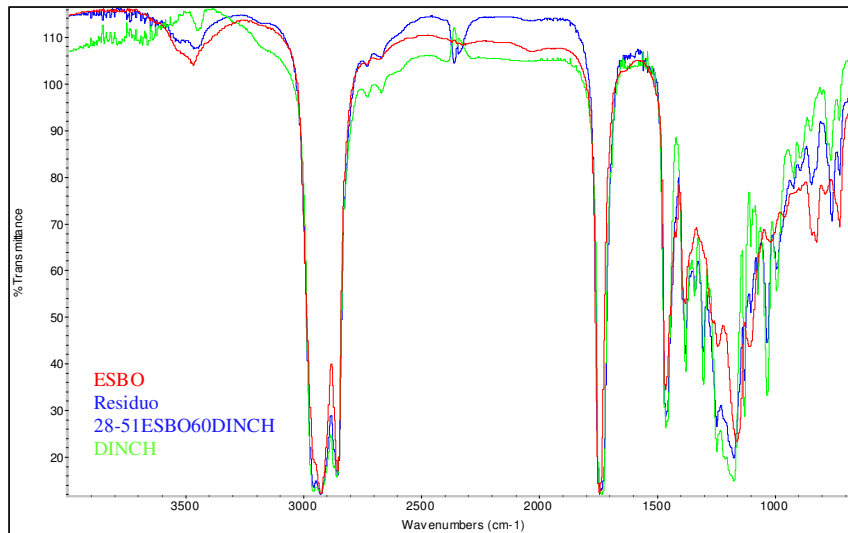


Figura 96 Confronto spettri IR: residuo campione 28-51ESBO60DINCH, plastificante ESBO e DINCH

In questo caso, il residuo ottenuto dal campione 28 immerso in acetato di etile risulta con buona approssimazione una miscela di ESBO e DINCH in quanto sono presenti i picchi caratteristici di entrambi i plastificanti. L'etere acetico ha estratto anche il DINCH e non solo ESBO.

Residuo campione 35-91ESBO20ELO

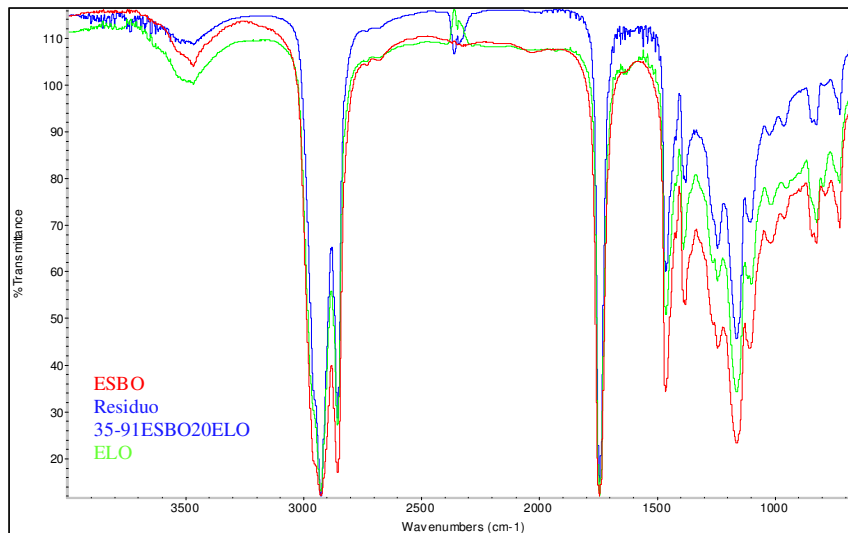


Figura 97 Confronto spettri IR: residuo campione 35-91ESBO20ELO, plastificante ESBO e ELO

Come nel caso del campione 28, il residuo analizzato si rivela una miscela di plastificanti presentando i picchi caratteristici di entrambi.

Variazione di durezza

È stata considerata la variazione di durezza misurata prima di inserire i campioni nell'acetato e dopo l'evaporazione del solvente.

I dati relativi alle misurazioni effettuate sono riportati in tabella 18.

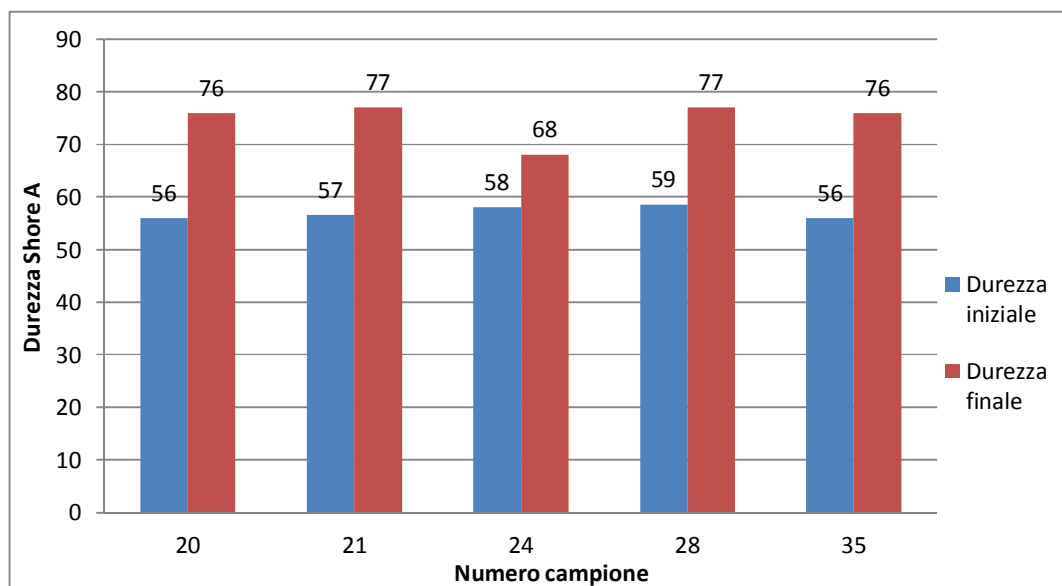


Grafico 13 Confronto tra le durezza rilevate prima e dopo l'immersione dei campioni in etere acetico

Il grafico 13 evidenzia la differenza di durezza rilevate prima e dopo l'immersione dei campioni in etere acetico. Se si riportano invece gli incrementi percentuali, si può notare che il campione 24 contenente cardanolo presenta il minore incremento percentuale di durezza (17%). Ulteriore conferma di una probabile presenza di plastificante residuo all'interno del compound.

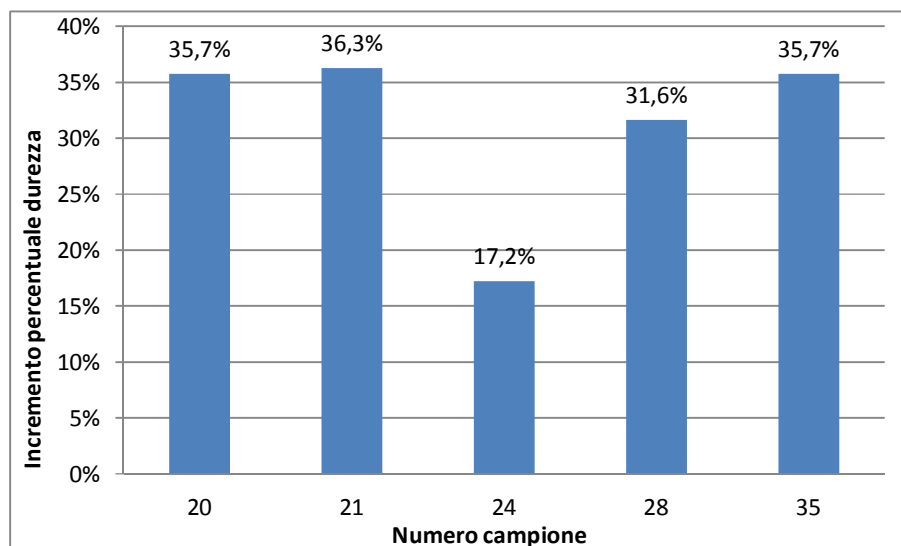


Grafico 14 Incremento percentuale della durezza rilevata

I campioni 28 e 35, contenenti DINCH ed ELO presentano la differenza tra percentuale di estrazione e la quantità di plastificante realmente inserito nel compound più alta. Questo conferma le analisi IR effettuate, tuttavia va in contrasto con le misure di durezza rilevate sui campioni asciutti estratti dal solvente. Infatti i campioni 28 e 35 presentano una durezza analoga a quella dei corrispettivi contenenti solo plastificante ftalato o ESBO, mentre ci si aspetterebbe una durezza inferiore, più in linea con quella presentata dal campione contenente cardanolo, se come supposto una parte di plastificante fosse rimasta all'interno. Prima di proseguire con ulteriori supposizioni ci si riserva di verificare i dati rilevati anche utilizzando il cloroformio come solvente. Nel caso venissero confermati i valori ottenuti con l'etere acetico, si provvederà a effettuare ulteriori analisi per comprendere meglio il meccanismo di estrazione dei plastificanti.

CAPITOLO11

Considerazioni conclusive

Con questo studio si è provato a fornire una valida alternativa naturale ai plastificanti ftalati comunemente usati, in particolare al DINP.

Tuttavia, come visto in più occasioni, le prestazioni globali raggiunte con il compound contenente ftalati non sono facilmente raggiungibili da compound contenenti un solo plastificante naturale come sostituito totale del DINP.

I migliori risultati sono stati ottenuti miscelando più di un plastificante di origine naturale, cercando di mediane le proprietà.

Utilizzando ESBO come plastificante primario, si è cercato di aumentarne le caratteristiche meccaniche tramite tagli con cardanolo ed ELO. È stata verificata la parziale compatibilità del cardanolo come plastificante per PVC, con minime quantità (fino a 20phr) garantisce migliori caratteristiche meccaniche e un abbassamento della T_g . Aumentando le quantità (superiori a 20phr) l'utilizzo del cardanolo porta ad un incremento notevole delle prestazioni meccaniche, un abbassamento significativo della T_g , a tutto discapito della durezza e della malleabilità del prodotto finito, rendendolo inadatto all'utilizzo in un PVC-P. Sempre per piccole concentrazioni, il cardanolo, migliora la resistenza all'estrazione da parte dell'etere. Rimanendo all'interno del compound dopo l'immersione in etere, garantisce una durezza e quindi una rigidità minore in seguito all'estrazione della maggior parte di ESBO.

Punto debole dei compound contenenti cardanolo è la resistenza alle radiazioni UV, che degradano globalmente il materiale in maniera progressiva.

Aggiungendo ELO come plastificante secondario si ottengono a prescindere dalla concentrazione, delle proprietà meccaniche analoghe a quelle dei prodotti ftalati, come pure è analoga la resistenza dell'estrazione con etere. Anche la resistenza alla radiazione UV è del tutto in linea con i valori di riferimento, tuttavia risulta poco probabile un utilizzo di un compound contenente solo ELO come plastificante a meno di trovare una un'applicazione non gravosa, in quanto all'aumentare della quantità di olio di lino rispetto all'ESBO aumenta la T_g , rendendone poco adatto un utilizzo in ambiente freddo.

Alla luce dei risultati ottenuti, il più interessante del lotto di plastificanti testati risulta essere il DINCH. Un rapporto 50/60 di DINCH in miscela con ESBO porta ad un allineamento delle proprietà meccaniche, ma mantiene la T_g di soli 2°C superiore a quella misurata in compound ftalati. Il compound risulta resistente ai raggi UV in maniera analoga al compound contenente DINP, con una minima variazione di T_g e il modulo elastico raddoppiato dopo 1500 ore di esposizione. La resistenza all'estrazione del plastificante tramite etere, tuttavia si allinea a quella riscontrata nei compound contenenti esteri naturali.

L'utilizzo di ELO come plastificante primario può essere considerato solo se la T_g non è considerata parametro fondamentale, infatti risulta essere circa un terzo di quella rilevata sul campione di riferimento siglato 20. Modulo elastico e allungamento sono paragonabili al compound ftalato. Usato in minore quantità, come plastificante secondario, assieme all'ESBO fornisce prestazioni meccaniche allineate a quelle di riferimento se non superiori a quelle riscontrate nel compound contenente solo ESBO, a discapito della T_g che comunque rimane inferiore. La resistenza agli UV come quella all'estrazione del plastificante risulta simile a quella del compound contenente solo ESBO.

CAPITOLO 12

Riferimenti bibliografici e sitografia

1. Pardos Marketing. <http://www.pardos-marketing.com>. [Online] (ultimo accesso 21/11/2011)
2. Il forum Italiano del PVC. www.pvcforum.it. [Online] (ultimo accesso 28/11/2011)
3. European Forum of phthalate plasticizers. <http://www.dehp-facts.com>. [Online] (ultimo accesso 24/11/2011)
4. **H.Saechtling**. *Manuale della materie plastiche*. Milano : Tecniche Nuove, 2008.
5. **al., Abraham et.** *Polyol made from partially hydrogenated, fully epoxidized natural oils*. 2011/0065821 AI US, 2011. Patent.
6. *Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review*. **J.-M. Raquez, M. Deléglise, M.-F. Lacrampe, P.Krawczak**. Progress in polymer science, p. 487-509.
7. **Sethumadhavan Ravichandran, Ryan M. Bouldin et al.** A renewable waste material for the synthesis of a novel non-halogenated flame retardant polymer. *Journal of Cleaner Production*. 2011, p. 454-458.
8. **Cardolite Corporation Inc.** Exposure and Use data for Cashew Nut Shell Liquid.
9. **CimtecLab**. Cimteclab-Products. www.cimteclab.net. [Online] (ultimo accesso 26/01/2012)
10. D.M. n°90 del 18 maggio 1991. *Disciplina igienica degli imballaggi, recipienti, utensili destinati a venire in contatto con le sostanze alimentari e con sostanze d'uso personale*. 1991.
11. **Brent, A.** *Strong Plastics Materials and Processing*. Birmingham University : Pretice-Hall, 1996.
12. **Italiana, Norma.** UNI-EN-ISO 572/2. *Determinazione delle caratteristiche a trazione*. Gennaio 1997.
13. —. UNI-EN-ISO 178. *Determinazione delle caratteristiche a flessione*. Marzo 1998.
14. **J. Foreman, S. R. Sauerbrunn and C. L. Marcozzi**. Exploring the Sensitivity of Thermal Analysis Techniques. s.l. : TA Instruments Inc.
15. **Coates, John**. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. [aut. libro] R.A. Meyers. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester : John Wiley & Sons Ltd, 2000.
16. *Predicting polymer durability*. **Lemaire, Jacques**. 42, s.l. : Chemtech, 1996.

-
17. **Cabot corporation.** UV Weathering and Related Test Methods. *www.cabot-corp.com*. [Online] (ultimo accesso 18/12/2011)
 18. **Q-Lab Corporation.** Q.U.V Accelerated Weathering Tester operation manual. *www.q-lab.com*. [Online] (ultimo accesso 21/12/2011)
 19. **LVM.** *PVC-Marvylan, Safety and Technical datasheet.*
 20. **Intermediates, ECPI – The European Council for Plasticisers and.** *www.dinp-facts.com*. [Online] (ultimo accesso 10/11/2011)
 21. **Mythen.** *ESO260 - Safety and Technical datasheet.*
 22. **CimtecLab.** Cardanol - Technical datasheet and Chemical properties.
 23. **Akcros Chemicals L.t.d.** Lankroflex ELO - Technical datasheet.
 24. **BASF GmbH.** *Hexamol DINCH Technical data sheet.*
 25. **Baerlocher GmbH.** *BAEROSTAB UBZ 170 T RF - Safety and Technical data sheet.*
 26. —. *BAEROLUB L-PL - Safety and Technical data sheet.*
 27. —. *BAEROLUB FTA.*
 28. **Capot Plastics Hong Kong Ltd.** *PLASBLAK UN2014 - Safety and Technical data sheet.*
 29. *BASF Hexamoll DINCH Presentation.* **Goth, Heidrung,** 2008.
 30. **Charles E. Wilkes, Charles A. Daniels, James.** *PVC Handbook.* Vorwort : Hanser.

APPENDICE A

Analisi FT-IR Compound

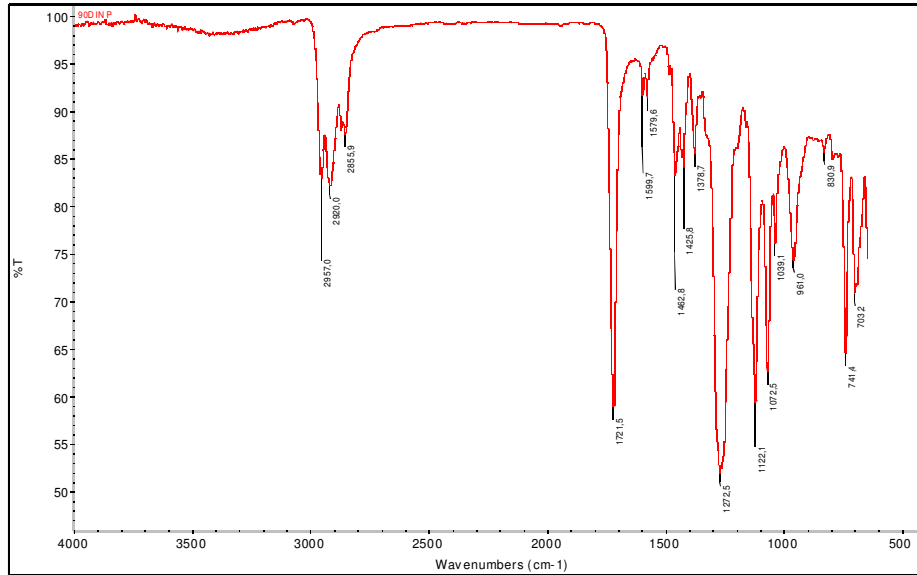


Figura 98 Analisi FT-IR Campione 20-90DINP

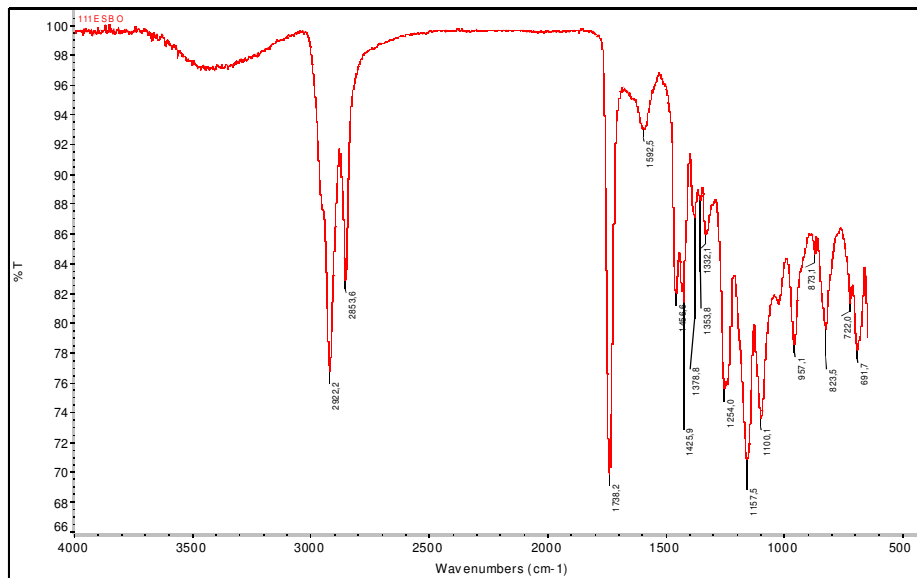


Figura 99 Analisi FT-IR Campione 21-111ESBO

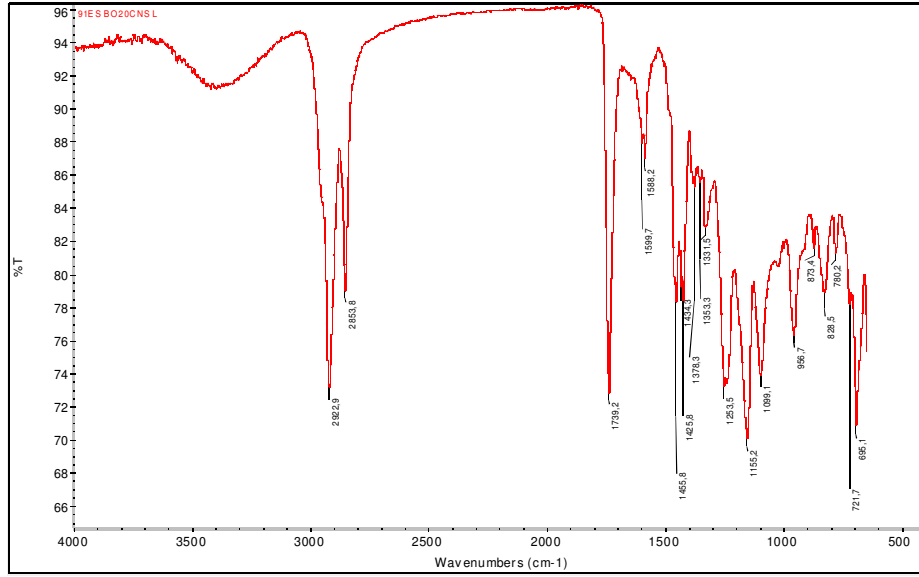


Figura 101 Analisi FT-IR Campione 22-91ESBO20CNSL

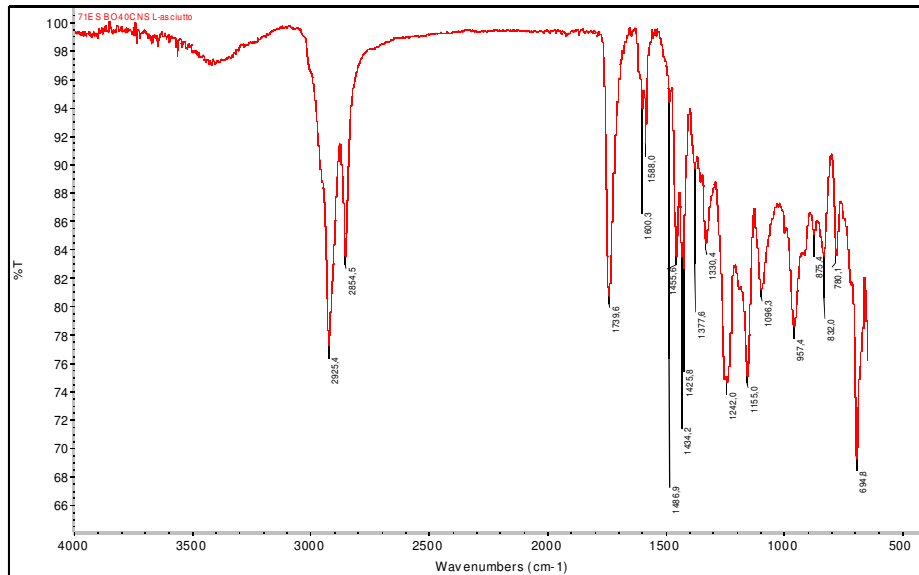


Figura 100 Analisi FT-IR Campione 23-71ESBO40CNSL

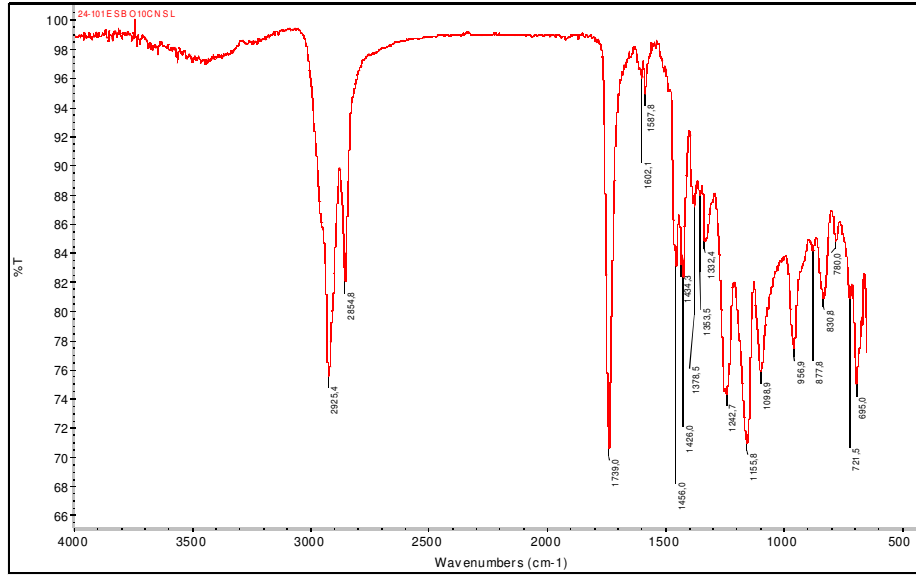


Figura 102 Analisi FT-IR Campione 24-101ESB010CNSL

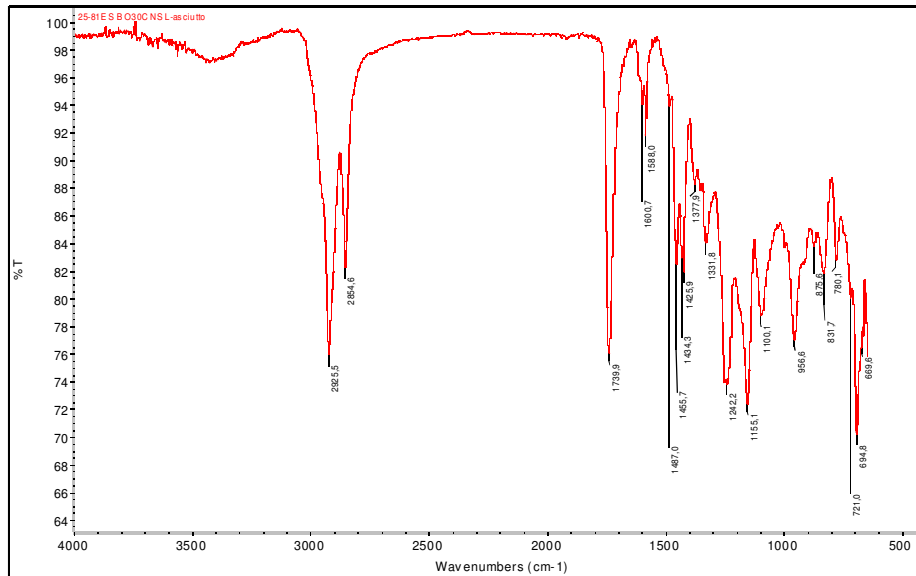


Figura 103 Analisi FT-IR Campione 25-81ESB030ELO

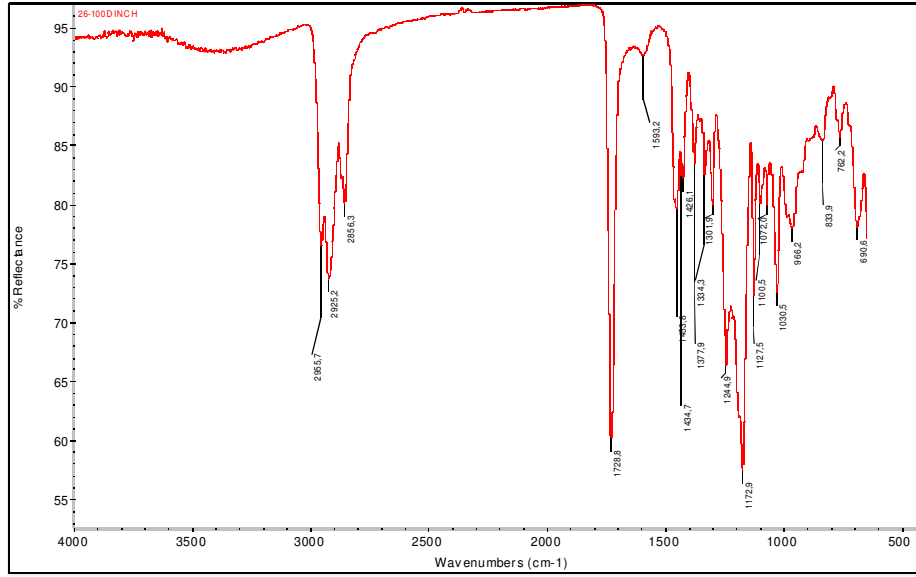


Figura 105 Analisi FT-IR Campione 26-100DINCH

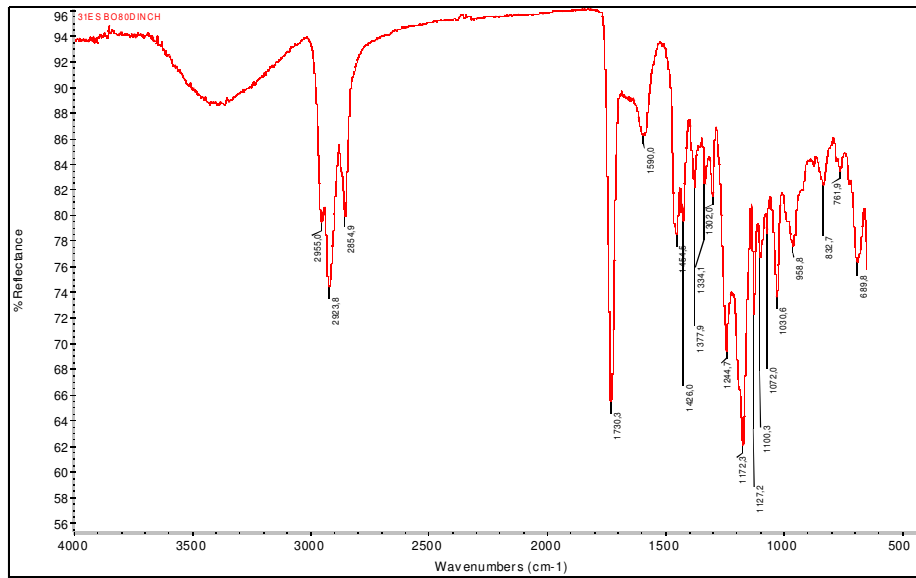


Figura 104 Analisi FT-IR Campione 27-31ESBO80DINCH

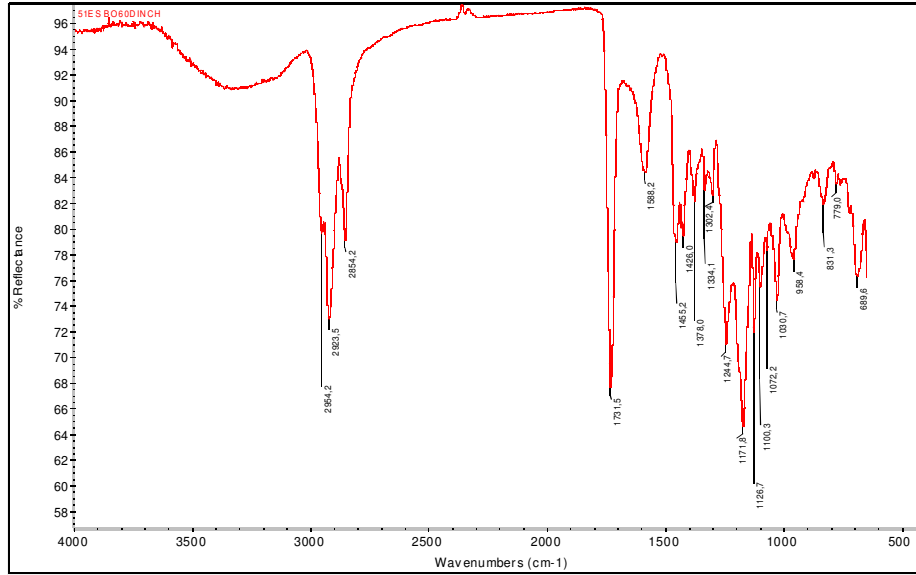


Figura 106 Analisi FT-IR Campione 28-51ESBO60DINCH

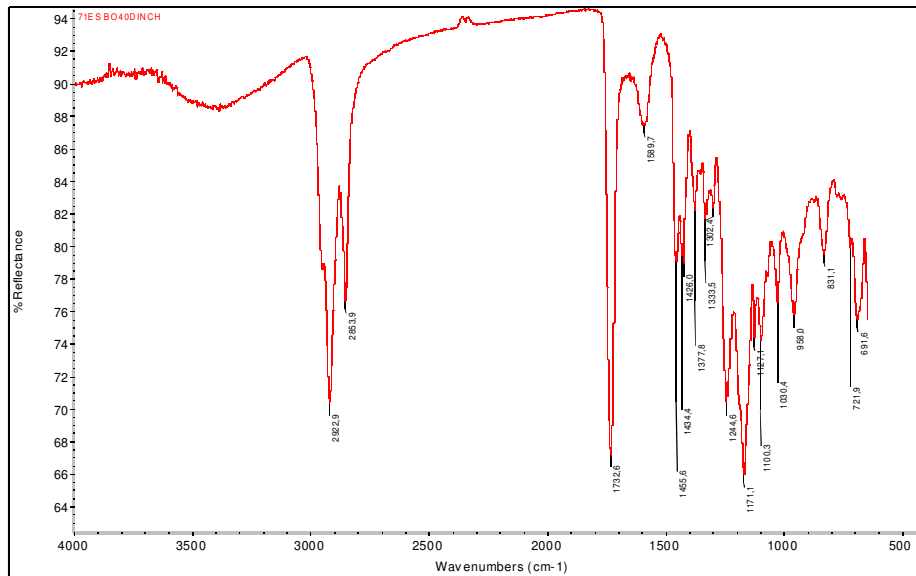


Figura 107 Analisi FT-IR Campione 29-71ESBO40DINCH

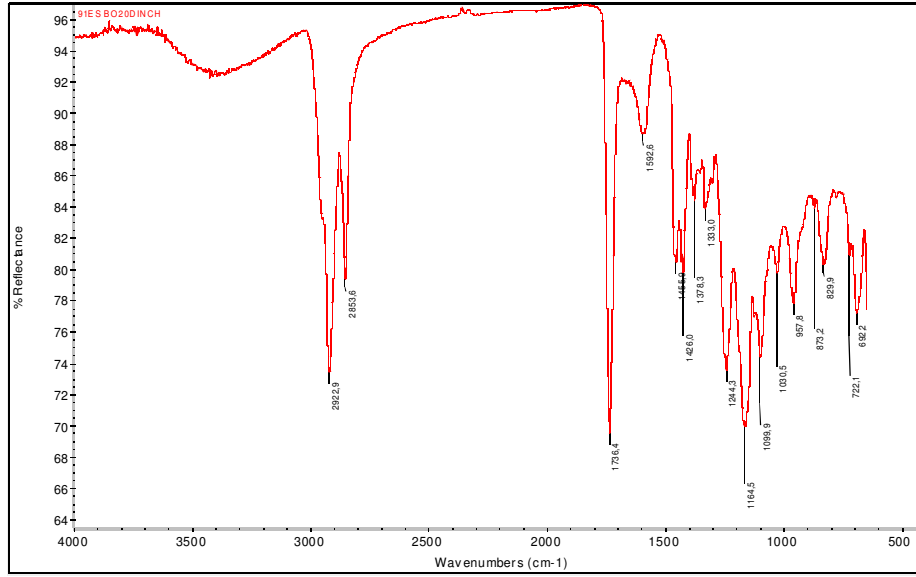


Figura 108 Analisi FT-IR Campione 30-91ESBO20DINCH

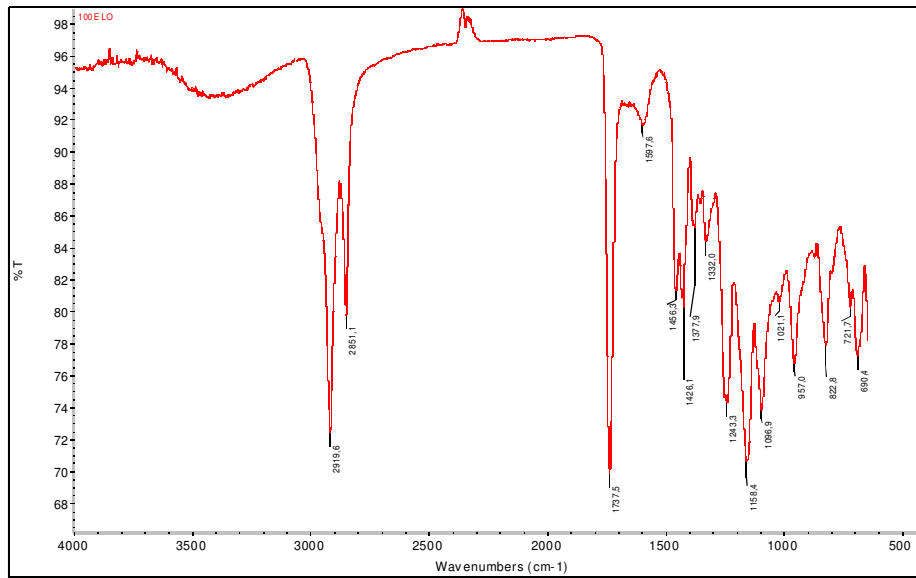


Figura 109 Analisi FT-IR Campione 31-100ELO

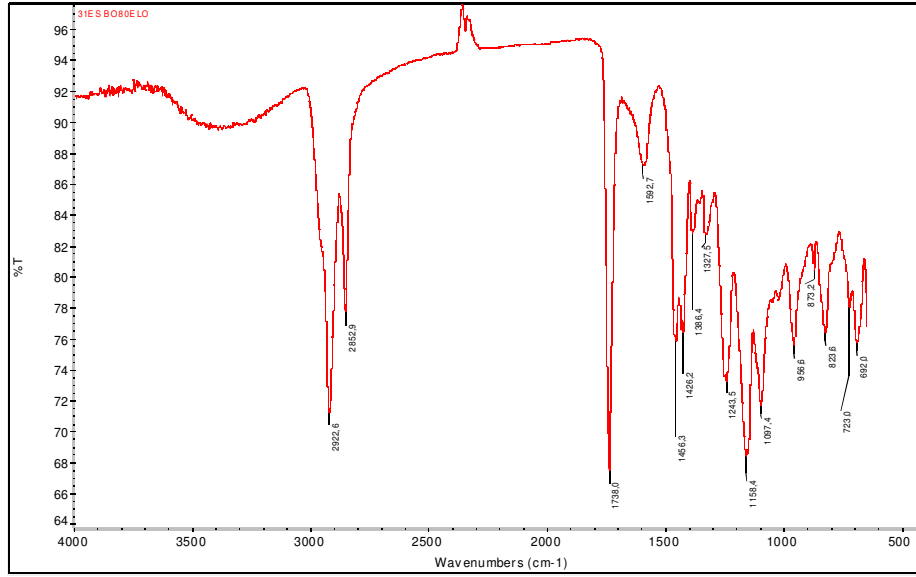


Figura 110 Analisi FT-IR Campione 32-31ESBO80ELO

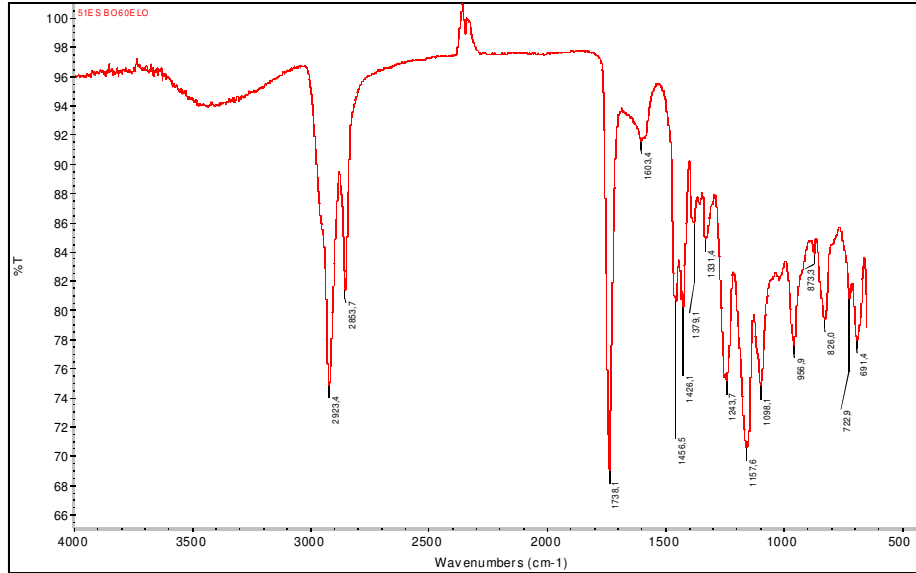


Figura 111 Analisi FT-IR Campione 33-51ESBO60ELO

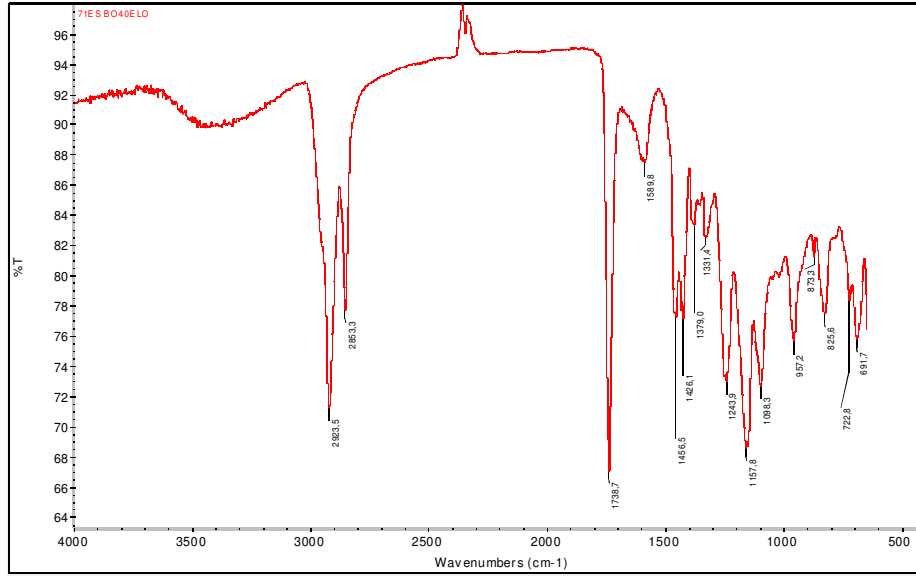


Figura 112 Analisi FT-IR Campione 34-71ESBO40ELO

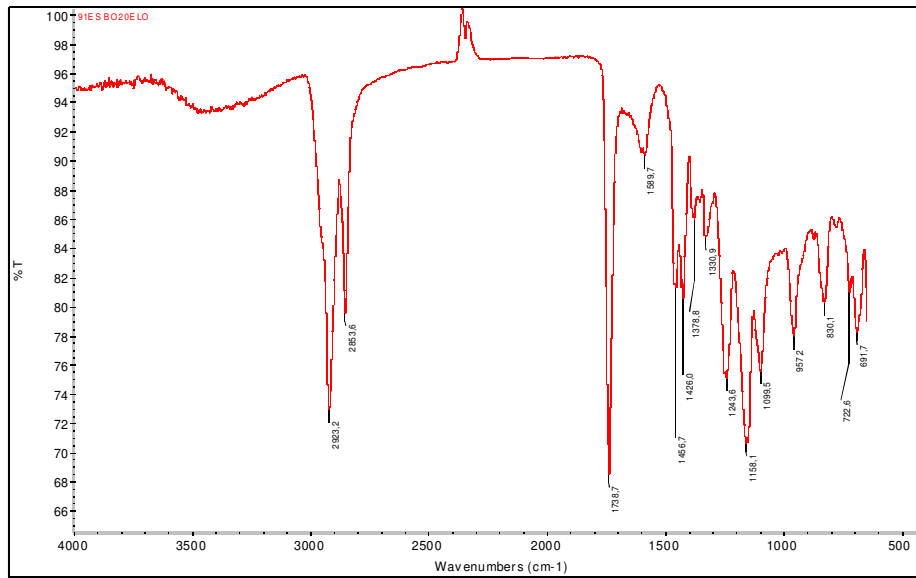
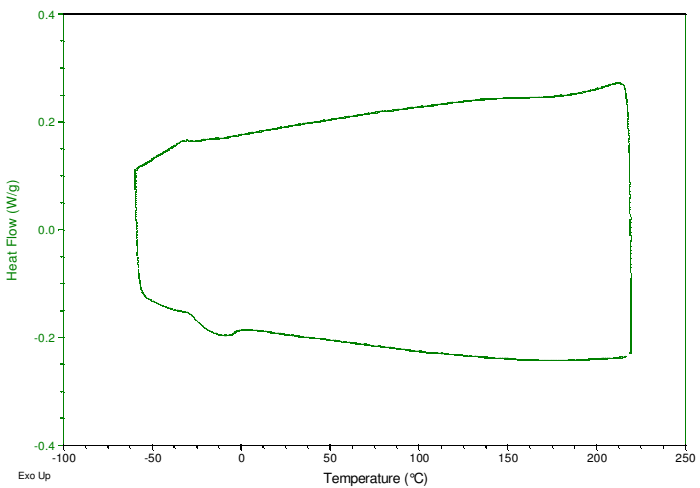


Figura 113 Analisi FT-IR Campione 35-91ESBO20ELO

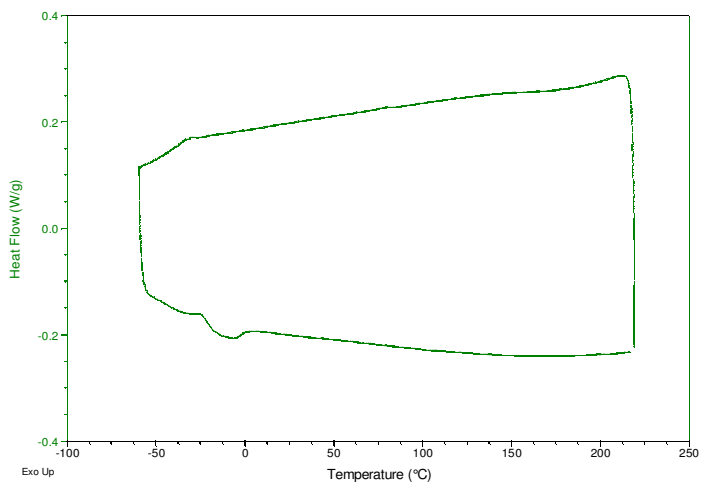
APPENDICE B

Analisi DSC Compound

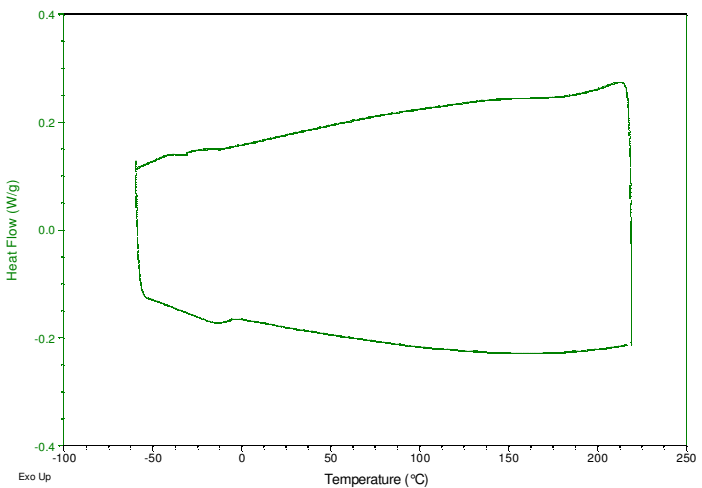
Sample: 91ESBO20CNLSL



Sample: 101ESBO10CNLSL



Sample: 71ESBO40CNLSL-Asciutto



Sample: 81ESBO30CNLSL

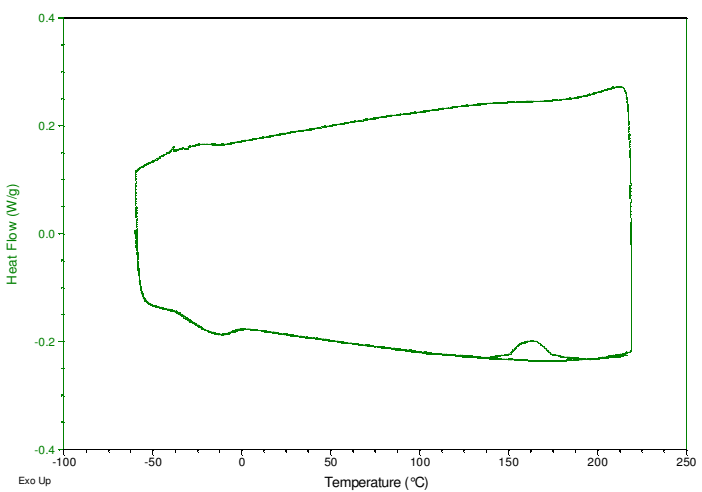
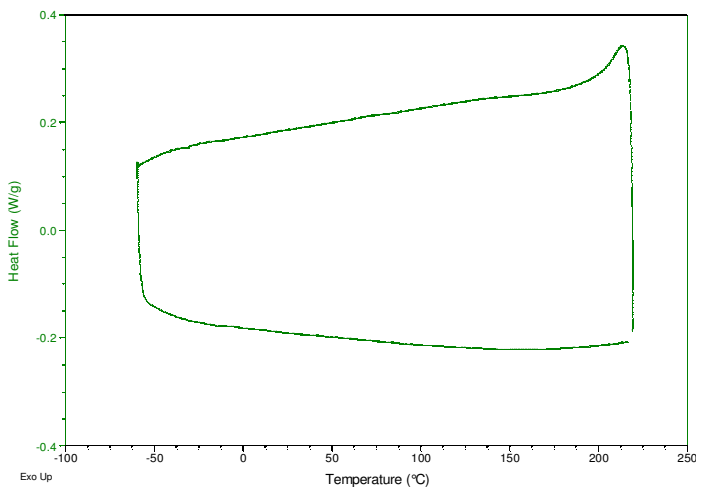
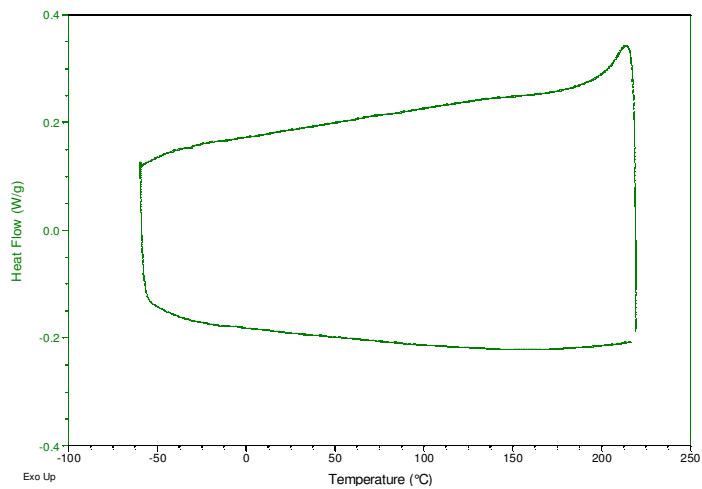


Figura 114 Analisi DSC su campioni 22-25 contenenti tagli di Cardanolo

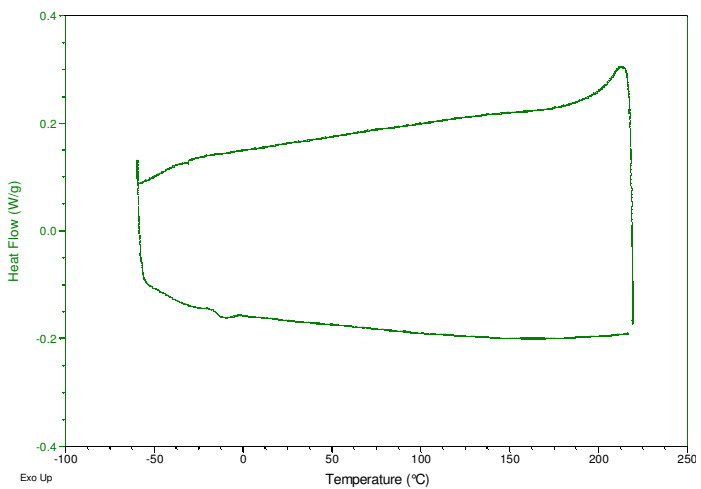
Sample: 80DINCH31ESBO



Sample: 80DINCH31ESBO



Sample: 71ESBO40DINCH



Sample: 91ESBO20DINCH

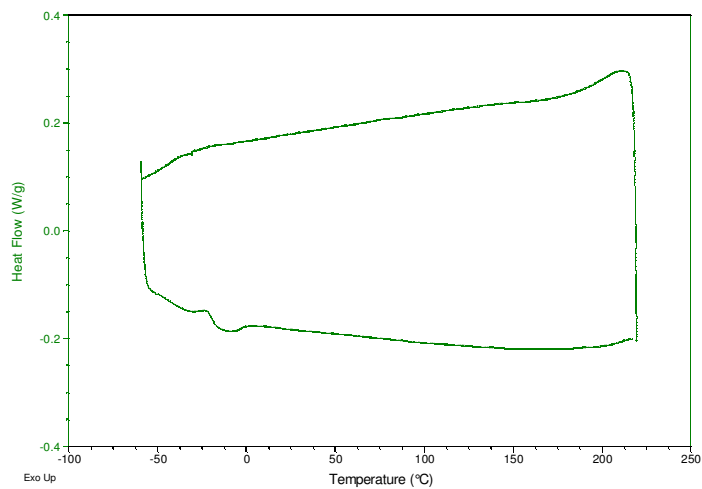


Figura 115 Analisi DSC relativa ai campioni 26-30 contenenti un taglio di DINCH

Figura 116 Analisi DSC relativa ai campioni 32-35 contenenti un taglio di ELO

