



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE**

**TESI DI LAUREA IN**  
**INGEGNERIA DEI MATERIALI**

(Laurea triennale DM 509/99)

**STUDIO E CARATTERIZZAZIONE DI PLASTIFICANTI DI**  
**ORIGINE VEGETALE SU FORMULAZIONI ATTE ALLA**  
**PRODUZIONE DI TUBI MULTISTRATO FLESSIBILI IN PVC**

Relatore: Prof.ssa Giovanna Brusatin

Correlatore: Ing. Rita Mascolo

Laureando: Giovanni Magnabosco

**ANNO ACCADEMICO 2011-2012**



<b>1. INTRODUZIONE .....</b>	<b>5</b>
1.1. GREEN ECONOMY .....	5
1.2. FITT GROUP E TUBO Bios®.....	6
1.3. PROGETTO DI TESI.....	7
<b>2. PVC PLASTIFICATO.....</b>	<b>9</b>
2.1. Il PVC: cenni .....	9
2.2. PVC E ADDITIVI.....	13
2.2.1. STABILIZZANTI .....	14
2.2.2. LUBRIFICANTI.....	15
2.2.3. CARICHE .....	16
2.3. I PLASTIFICANTI.....	17
2.3.1. TIPI DI PLASTIFICANTE.....	20
2.3.2. PLASTIFICANTI VEGETALI.....	22
2.4. PRODOTTO FINITO: IL TUBO DA GIARDINAGGIO .....	26
<b>3. ANALISI SPERIMENTALE .....</b>	<b>27</b>
3.1. PREPARAZIONE DEI CAMPIONI.....	27
3.1.1. DRY BLENDS .....	27
3.1.2. MISCELAZIONE .....	28
3.1.3. CALANDRATURA.....	29
3.2. MISURA DEL PESO SPECIFICO .....	32
3.3. MISURA DELLA DUREZZA .....	33
3.4. ANALISI ALL'X-RITE .....	36
3.5. LOOP TEST .....	38
3.6. PROPRIETÀ TERMICHE.....	40
3.6.1. STABILITÀ TERMICA DINAMICA.....	40
3.6.2. TEST AL QUV .....	44
3.6.3. STABILITÀ TERMICA STATICA .....	48

3.7.	PROPRIETA MECCANICHE .....	53
3.7.1.	PROVA DI TRAZIONE .....	53
3.8.	TEST DI COMPATIBILITÀ .....	58
3.8.1.	MELT FLOW RATE .....	58
3.8.2.	COMPORTAMENTO IN AMBIENTI AD ALTA UMIDITÀ.....	61
3.8.3.	TEST DI VOLATILITÀ .....	63
3.8.4.	PROVE DI ESTRAZIONE.....	66
3.8.4.1.	Estrazione in acqua .....	66
3.8.4.2.	Estrazione in pentano .....	69
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>71</b>
<b>5.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>73</b>

# 1. INTRODUZIONE

## 1.1. GREEN ECONOMY

In tutto il mondo la crescita del mercato dei prodotti eco-sostenibili è la tendenza di riferimento degli ultimi anni, e in misura sempre maggiore lo sarà in futuro: la loro ascesa è infatti costante, a dispetto della crisi economica globale. È questa la risposta alla sempre più diffusa consapevolezza tanto delle aziende quanto dei consumatori secondo cui la crescita economica di per sé oggi non è più sufficiente perché lo sviluppo è reale solo se è in grado di migliorare la qualità della vita in modo duraturo, conciliando gli interessi di economia, società e ambiente.

L'eco-sostenibilità è diventata quindi la nuova sfida a cui la Green Economy è chiamata a dare risposta mediante lo sviluppo di prodotti “virtuosi” perché capaci di assolvere alla propria funzione d'uso rispettando nel contempo l'ambiente e l'etica sociale.

I cambiamenti climatici, il consumo di risorse non rinnovabili, l'aumento dell'inquinamento globale rappresentano le nuove sfide dell'umanità e allo stesso tempo una necessità condivisa che sta rapidamente influenzando la sensibilità collettiva di governi, imprese e consumatori.

Il rapporto tra l'uomo e l'ambiente sta cambiando, e di conseguenza cambiano le sue scelte di consumo, che devono essere – e dovranno esserlo sempre di più in futuro – coerenti con questa nuova, diffusa coscienza ecologica. Il concetto di sviluppo sostenibile rappresenta oggi al tempo stesso una strategia economica, un'esigenza ecologica ed un processo sociale. È la ricerca di un modello di sviluppo industriale che integri l'ambiente, sviluppo economico e contesto sociale secondo la regola delle tre E: Economia, Equità, Ecologia.

E così il concetto di sviluppo sostenibile è diventato un punto focale della discussione tra economisti ed ecologisti, ma ciò che più conta è che oggi il dibattito sta gradualmente uscendo dal mondo accademico per entrare nel linguaggio e nel senso comune, come il segnale di un profondo cambiamento di sensibilità, di una più diffusa e consapevole coscienza ecologica.

Oggi ci troviamo a confrontarci con una filosofia culturale, sociale, economica e politica improntata allo sviluppo sostenibile. È chiaro che dopo il secolo dello sviluppo industriale sfrenato del Novecento, il XXI secolo sarà l'era del progresso equilibrato e sostenibile per far

fronte al graduale impoverimento delle risorse del pianeta. In cosa si traduce ad oggi questo mutuo atteggiamento? Esso si concretizza in un doppio trend che incrocia le direttive emanate dai governi e Istituzioni, cui il mercato è chiamato ad uniformarsi, con una corrente di pensiero “verde” che viene dal “basso” ovvero che si sta formando spontaneamente nel cittadino/consumatore.

E le aziende in questo mutuo scenario come si comportano?

“To be a great company, you have to be a good company” sostiene Jeff Immelt CEO di General Electric, ed un’azienda buona non può prescindere dal manifestare un reale impegno ambientale.

## **1.2. FITT GROUP E TUBO Bios®**

Il gruppo FITT® opera da oltre 35 anni nel settore delle materie plastiche, ad oggi tre sono le aziende che fanno parte di questa “famiglia”:

- FITT®: azienda leader nella produzione di tubo in PVC flessibile da giardino;
- FARAPLAN®: produttrice di tubi rigidi per l’edilizia e fognatura, tubi corrugati in HDPE a doppia parete, film in LDPE, profili grondaia e raccordi in PVC rigido e granuli in PVC plastificato;
- Hi-FITT®: specializzata nella produzione di tubi tecnici e spiralati per usi industriali e professionali.

Anche **FITT Group**®, in linea con le nuove tendenze del mercato, da anni applica una politica ecologica ai processi produttivi e ai prodotti e dimostra questo impegno con la produzione di **Bios**®, una nuova gamma di tubi da giardino brevettata con componenti vegetali. Con **Bios**® il gruppo FITT promuove ed anticipa una nuova visione che è massima espressione dell’amore per la natura e dell’impegno per la sua salvaguardia.

Gli obiettivi che il gruppo si è posto di raggiungere con la realizzazione di un prodotto eco-sostenibile sono:

- Soddisfare nuovi bisogni del consumatore con una gamma di prodotti in linea con i nuovi trend;

- Sviluppare una nuova gamma di tubi da giardinaggio legata ai temi ecologici per sensibilizzare i consumatori nei confronti della problematiche ambientali;
- Creare una rottura tra i materiali usati comunemente per i tubi standard e quelli eco-sostenibili di nuova generazione (utilizzati ad esempio nel Bios).

Il brevetto **Bios®** rende l'intera gamma "Made by Nature" grazie alla presenza di cariche vegetali ottenute tramite un semplice processo meccanico in totale assenza di lavorazione chimiche e derivanti da materiali organici di scarto rapidamente rinnovabili che vengono inserite nella formulazione, ricevendo così nuova vita.

Il tubo **Bios®** è realizzato con PVC di prima scelta e con materiali organici inutilizzabili per l'alimentazione umana il cui inserimento nella composizione sostituisce elementi chimici non rinnovabili riducendo, così, l'impatto ambientale del ciclo di vita del prodotto.

**Bios®** è il primo tubo che coniuga eco-sostenibilità e prestazioni professionali.

Il tubo **Bios®** è eco-sostenibile perché:

il contenuto di sostanza vegetale rapidamente rinnovabile riduce la percentuale di utilizzo di prodotti derivati dal petrolio.

i materiali vegetali di **Bios®**, inutilizzabili per l'alimentazione umana ed animale, vengono inseriti nella composizione senza ricorrere ad alcun procedimento chimico.

Grazie al brevetto **Bios®** il tubo da irrigazione diventa eco-sostenibile: l'innovativa formulazione con materiali organici rapidamente rinnovabili lo rende un prodotto estremamente rispettoso dell'ecosistema.

### **1.3. PROGETTO DI TESI**

Visto il successo di Bios® e vista la filosofia dell'azienda volta verso una continua innovazione tecnologica applicata all'eco-sostenibilità, nasce la volontà del gruppo FITT di ampliare la gamma di prodotti eco-sostenibili, di non accontentarsi dei risultati raggiunti ma di aumentare concretamente la percentuale di componenti vegetali già presenti nel Bios.

Ecco l'idea di trovare un sostituto vegetale anche ai classici plastificanti derivati dal petrolio utilizzati fino ad ora dall'azienda nella produzione dei tubi multistrato flessibili in PVC, magari da applicare allo stesso Bios®.

Sei diversi plastificanti di origine vegetale sono stati oggetto dello studio durante il periodo di tirocinio svolto in FITT Group®, precisamente presso il laboratorio di FARAPLAN a Fara Vic.no: *GRINDSTED*® *SOFT-N-SAFE* prodotto dalla DANISCO, *POLYSORB*® *ID37* prodotto dalla ROQUETTE, il *CARDANOLO ACETATO* spedito dalla Università del Salento e altri 3 plastificanti di diversa origine vegetale.

I risultati dei diversi test effettuati per ogni plastificante saranno confrontati con un plastificante ftalico dalle ottime caratteristiche tecniche e idoneo per tutte le applicazioni.

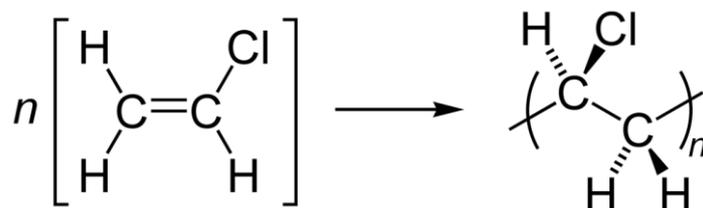
Al termine dell'analisi si valuterà quale dei nuovi plastificanti di origine vegetale ha caratteristiche prestazionali simili ad un prodotto standard.

## 2. PVC PLASTIFICATO

### 2.1. Il PVC: cenni

Il cloruro di polivinile, noto anche come polivinilcloruro o con la corrispondente sigla PVC, è il polimero del cloruro di vinile. È il polimero più importante della serie ottenuta da monomeri vinilici ed è una delle materie plastiche di maggior consumo al mondo.

Il PVC, come tutti i polimeri, è composto da una particolare struttura chimica, detta unità, che si ripete per un certo numero di volte. Nel caso del PVC, questa “unità” presenta un gruppo vinilico (CH<sub>2</sub>=CH-).



*Figura 1 - Monomero cloruro di vinile e PVC*

L'indice n indica il numero di volte che questa struttura si ripete e nel caso del PVC si hanno valori compresi tra 500 e 1.500.

Il peso molecolare è espressione indiretta della lunghezza media delle catene polimeriche e comunemente a livello commerciale lo si ricava da misure viscosimetriche. Molti produttori di PVC sospensione, specialmente in Europa, anziché fornire il peso molecolare del polimero preferiscono, per comodità e rapidità, esprimerlo tramite una grandezza K, che è ad esso correlabile tramite la viscosità. Il valore di K, introdotto da H. Fikentscher negli anni 30, per soluzioni di PVC allo 0,2% in peso in cicloesano a 30 °C (normativa ASTM 1243) oppure allo 0,5% in peso in cicloesano a 25 °C (ISO 174-1974) è dato dalla relazione empirica:

$$\log_{10} \eta_{rel} = \left[ \frac{75K^2 \times 10^{-6}}{1 + (1,5Kc \times 10^{-3})} + K \times 10^{-3} \right] c$$

dove  $\eta_{rel} = \eta_{soluzione} / \eta_{solvente}$  è la viscosità relativa della soluzione e c è la concentrazione (se si usano per la determinazione di K viscosimetri a capillare tipo Ubbelholde o Ostwald il valore di  $\eta_{rel}$  è dato dal rapporto tra i tempi di efflusso della soluzione e del solvente).

In generale si può affermare che se  $K$  aumenta, la viscosità e il peso molecolare del polimero aumentano anch'essi.

Il valore del peso molecolare incide sia sulla possibilità di additivazione del polimero sia sulla lavorabilità del compound. Materiali con valori bassi di  $K$  sono facilmente lavorabili, ma hanno proprietà meccaniche scadenti, mentre quelli con valori elevati di  $K$  sono difficili da processare e solo in poche applicazioni viene usato PVC con valori di  $K$  superiori a 70.

A seconda dell'utilizzo si usano PVC con  $K$  diversi:

- PVC  $K$  70: per compound flessibile per estrusione, in quanto più compatibile con i plastificanti.
- PVC  $65 < K < 67$ : per tubi rigidi o profili vari.
- PVC  $60 < K < 64$ : per tubi spiratati.
- PVC  $50 < K < 60$ : per prodotti rigidi da iniezione, perché è richiesta un'elevata fluidità.

Per la produzione di granulo flessibile possono essere utilizzate resine con  $K$  più alti, di solito  $K$  70, che assorbono bene il plastificante e il carbonato di calcio (più alto è il valore di  $K$ , più il plastificante e il carbonato di calcio vengono assorbiti bene).

Bisogna tener conto, anche, che col crescere del valore di  $K$  aumenta anche il costo della resina.

I principali vantaggi nell'utilizzo del PVC sono:

- Elevata compatibilità con molti additivi.
- Resistenza all'umidità.
- Bassa permeabilità.
- Isolante, termico, acustico, elettrico.
- Versatilità, flessibilità d'impiego.
- Elevata trasparenza.
- Ottimo rapporto prestazioni/prezzo.
- Inerzia chimica.
- Buona resistenza all'UV e all'usura.
- Bassa infiammabilità.

Al contrario, gli svantaggi maggiori sono:

- Il PVC non additivato è molto instabile già a  $100^{\circ}\text{C}$  (così da non essere utilizzabile per l'estrusione).

- Proprietà meccaniche scarse (diventa fragile sotto i 5°C).
- I plasticizzanti migrano facilmente causando una modifica delle proprietà nel tempo.

La polimerizzazione del PVC avviene in un reattore dove viene inserito il monomero e altri composti. La natura del processo di polimerizzazione dà il nome sia al processo stesso che al tipo di resina di PVC prodotto. Si individuano quattro tecniche produttive principali:

- *Polimerizzazione in massa.* Con questo processo si produce circa il 10% delle resine commercializzate. Si basa su due fasi consecutive: nella prima fase sono coinvolti il monomero e un iniziatore che vengono fatti reagire in un primo reattore fino ad ottenere la conversione del 10% del monomero; questa massa viene poi trasferita in un secondo reattore dove viene aggiunto dell'altro monomero, ed eventualmente altro iniziatore, e portato il tutto a conversione fino all'80-85%. Il monomero che non ha reagito viene eliminato. Successivamente viene trasferito il tutto in un silo di stoccaggio. Il fatto che la polimerizzazione non coinvolga acqua permette di eliminare la fase di asciugatura ed evitarne così i costi delle infrastrutture e dell'operazione stessa. I vantaggi della polimerizzazione in massa sono la semplicità, l'uniformità delle dimensioni delle particelle, l'alta porosità, la purezza del prodotto finale (non essendo usati emulsionanti o saponi). Le particelle che si ottengono hanno dimensione compresa tra i 60 e i 300µm. La diffusione limitata del processo in massa è dovuta alla difficoltà di estrazione del polimero dal reattore, dalla maggiore disuniformità nella granulometria delle particelle di polimero e dallo scarso controllo sulla temperatura.
- *Polimerizzazione in emulsione.* Con questa tecnica produttiva si realizza circa il 10-12% della produzione di PVC. Consiste nella polimerizzazione del monomero in un liquido a bassa viscosità contenente saponi o altri agenti emulsionanti. Al termine della reazione si ottiene un lattice dal quale il polimero viene separato per asciugatura con aria calda o per precipitazione. L'emulsione produce particelle di dimensioni pari a 0,1-2,5µm. Il PVC molto fine che si forma viene utilizzato in particolare per applicazioni che richiedono PVC plastificato.
- *Polimerizzazione in sospensione.* E' il metodo per ottenere PVC più usato a livello industriale. Il monomero è disperso per agitazione meccanica in una fase liquida, di solito acqua (fase in cui sia il monomero sia il polimero sono insolubili), in condizioni di pressione elevata e temperature comprese tra 45 e 75°C. E' necessaria la presenza di agenti sospendenti, di stabilizzanti e di un iniziatore. I vantaggi del processo in

sospensione sono l'alta produttività per unità di volume del reattore, la flessibilità nel produrre diversi tipi di PVC, le caratteristiche e granulometria della resina. I granuli prodotti hanno dimensioni relativamente grandi, comprese tra i 50 e i 150 $\mu\text{m}$ . La presenza di particelle di grandi dimensioni dona al polimero ottime proprietà di lavorabilità, come ad esempio l'estrudibilità. Inoltre un PVC ottenuto in sospensione possiede buone caratteristiche meccaniche ed elettriche. Durante la sua lavorazione però bisogna prestare particolare attenzione alla stabilizzazione, poiché i PVC in sospensione sono, rispetto ai tipi ottenuti mediante altre lavorazioni, più sensibili alle influenze del calore, della luce e dell'ossigeno.

- *Polimerizzazione in soluzione.* Con questo processo si realizza solamente il 2% di tutta la produzione di PVC. E' un processo in fase continua dove sono mescolati il monomero, il comonomero, il solvente e l'iniziatore. Le particelle di PVC ottenute sono molto porose, sono sempre di copolimero, non contengono saponi e agenti emulsionanti ed hanno dimensioni medie di circa 75 $\mu\text{m}$ .

Nelle applicazioni di PVC plastificato (ovvero addizionato di additivi plastificanti che ne aumentano la flessibilità, lavorabilità o dilatabilità) e semi-rigido la maggior parte delle resine PVC utilizzate sono sospensioni acquose di omopolimero costituite da particelle aventi una porosità sufficiente per assorbire i plastificanti e raggiungere la flessibilità e la durezza richiesta dal prodotto finito.

La natura semi-cristallina della resina in PVC è molto importante perché è responsabile della resistenza del PVC plastificato al calore, al creep e agli sforzi di compressione. Queste proprietà sono determinate dai microdomini cristallini che sono dispersi nella fase amorfa e che agiscono come i cross-link negli elastomeri; si differenziano da quest'ultimi per la proprietà d'essere termicamente reversibili. Molti di questi cristallini fondono alle temperature di processo e si riformano durante il raffreddamento del fuso polimerico. Il comportamento durante la fusione e la ricristallizzazione è complesso perché il PVC contiene differenti tipi di cristallini che fondono e si riformano durante un vasto range di temperature. La loro fusione e la successiva riformazione è influenzata dal tipo di plastificante presente.

## 2.2. PVC E ADDITIVI

Come già accennato il PVC puro non si presta a quasi nessuna applicazione: per questo motivo nei processi di trasformazione vengono sempre aggiunti al PVC degli additivi che proteggono il polimero durante la lavorazione così da impedirne la degradazione e permettono inoltre di migliorare le caratteristiche del manufatto risultante in funzione della sua destinazione d'uso finale.

La formulazione del materiale è infatti definita considerando tre aspetti fondamentali:

- Tipo di lavorazione: il materiale deve essere in grado di resistere alle sollecitazioni e alle temperature coinvolte nel processo, essere nella forma giusta (dry-blend, granulo, lattice, ecc.), essere sufficientemente stabile e avere proprietà adeguate per il tipo di lavorazione;
- Applicazione finale: bisogna tenere in considerazione l'utilizzo finale del prodotto: le sollecitazioni, ambienti ostili, o anche limitazioni particolari imposte, per esempio, per contatto cibi o in campo medico;
- Costo: aspetto sempre importante; funzione della quantità e del tipo di additivi.

Una formulazione tipica, per il PVC rigido, comprende la resina, lo stabilizzante termico (evita la degradazione), gli aiutanti di processo (migliorano le caratteristiche del fuso e la lavorabilità) e il lubrificante. Per il PVC plastificato si utilizza una base analoga, ma si aggiungono i plastificanti. Altri additivi sono i coloranti e le cariche. Le cariche vengono inserite principalmente per ridurre le quantità di PVC a parità di volume e quindi per ridurre i costi, ma influiscono anche sulle proprietà aumentando la durezza e rigidità del prodotto finito.

Un additivo non deve né volatilizzare durante la trasformazione né essudare verso la superficie nel corso dell'utilizzazione del manufatto. Ciò significa che l'additivo deve avere una bassa tensione di vapore ad alte temperature e non deve precipitare o cristallizzare migrando dalla matrice polimerica durante l'invecchiamento. Mentre gli additivi insolubili, come le cariche e i pigmenti, non danno luogo a questi fenomeni di migrazione, al contrario, gli additivi solubili, come i plastificanti di basso peso molecolare, sono suscettibili di fenomeni di migrazione sia durante la trasformazione che durante l'uso, e possono perfino agire da veicolo per la migrazione di altri additivi presenti in minore quantità.

### 2.2.1. STABILIZZANTI

Com'è già noto il principale svantaggio nell'uso del PVC è la sua instabilità termica; infatti a circa 100°C subisce una degradazione chiamata deidroclorinazione, ovvero rilascia acido cloridrico. Ciò determina un abbassamento delle proprietà meccaniche e una decolorazione.

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

Questi prodotti permettono, inoltre, di migliorare la resistenza alla luce solare, al calore e agli agenti atmosferici del manufatto. Infine, gli stabilizzanti hanno un forte impatto sulle proprietà fisiche della miscela nonché sul costo della formula.

In genere vengono addizionati all'1% al PVC e restano saldamente ancorati alla matrice polimerica.

La scelta dello stabilizzante termico adeguato dipende da diversi fattori: i requisiti tecnici del manufatto, le normative vigenti ed i costi. I più comuni stabilizzanti sono generalmente dispersi in un co-stabilizzante di natura organica che ne aumenta le caratteristiche di stabilizzazione. I principali stabilizzanti sono: stabilizzanti allo stagno, stabilizzanti al cadmio, stabilizzanti al piombo, stabilizzanti bario/zinco, stabilizzanti Ca/Zn, stabilizzanti organici.

Stabilizzanti Ca/Zn. Sviluppatisi di recente e con ottimo successo si stanno proponendo come validi sostituti degli stabilizzanti al piombo sul piano pratico ed anche sul piano economico. Il loro funzionamento si basa sugli stessi principi degli stabilizzanti al piombo, ma, al contrario di questi, non danno problemi ambientali o di salute nell'uomo. Per migliorare l'efficienza di questi sistemi di stabilizzazione talvolta si aggiungono altri elementi come composti a base di alluminio o magnesio. Per alcune applicazioni è necessario l'impiego di co-stabilizzanti come polioli, olio di soia, antiossidanti e fosfati organici. A seconda del tipo di sistema stabilizzante si possono ottenere prodotti finali con elevato grado di trasparenza, buone proprietà meccaniche ed elettriche, eccellenti proprietà organolettiche ed un elevato grado di impermeabilità. Di pari passo agli stabilizzanti Ca/Zn si stanno mettendo a punto sistemi calcio-organici che affianco ai tanti lati positivi: buona processabilità, buona stabilità termica legata all'assenza di Zn (il cui eccesso potrebbe innescare una brusca degradazione del

prodotto) presentano alcuni lati negativi come ad esempio il tono colore della base (tendente al giallo).

Stabilizzanti organici. Gli stabilizzanti organici non sono considerati, a tutt'oggi, degli stabilizzanti primari e, ancora meno, particolarmente potenti. Alcuni sono impiegati a causa della bassa tossicità, altri sono usati come co-stabilizzanti in abbinamento con stabilizzanti primari. Un rappresentante particolarmente importante che rientra in questa famiglia di lubrificanti è l'**olio di soia epossidato**. L'olio di soia epossidato è composto dal 10% di acido stearico e da acido palmitico per il resto da acidi grassi polinsaturi parzialmente epossidati. Esso viene usato nelle formulazioni in quantità che vanno dalle 2 alle 5 phr in base alla funzione che dovrà avere. In quantità minore di 2 phr avrà funzione costabilizzante, in quantità superiore avrà anche funzione lubrificante.

### **2.2.2. LUBRIFICANTI**

I lubrificanti sono essenzialmente aiutanti di processo il cui scopo primario è di influenzare alcuni aspetti del comportamento del PVC al calore e sotto sforzi di taglio, mentre viene trasformato, con l'obiettivo di rendere il processo più semplice e anche di prevenirne la degradazione.

L'azione dei lubrificanti è di due tipi: esterna ed interna. I **lubrificanti esterni** sono incompatibili con il PVC e perciò migrano in superficie fornendo una barriera tra il polimero e le parti metalliche degli strumenti con cui viene in contatto. Di conseguenza il principale effetto della lubrificazione esterna è la riduzione dell'attrito dell'adesività del PVC alle superfici di lavorazione dei macchinari che lo trasformano. Nella pratica questo si traduce in una maggior facilità di movimentazione della massa fusa all'interno dei macchinari ed evita l'adesione sulle superfici interne impedendo così surriscaldamenti e degradazioni locali. I **lubrificanti interni**, invece, s'interpongono tra le catene polimeriche e le fanno scivolare meglio. Il principale effetto della lubrificazione interna è la riduzione, a livello molecolare, dell'attrito tra le catene polimeriche e a volte anche tra le particelle polimeriche dei dryblend. L'effetto pratico che si ha è una riduzione del calore che si forma per l'attrito interno durante la lavorazione e una riduzione della viscosità del fuso.

La struttura chimica di un lubrificante spiega sia la compatibilità col polimero sia il modo di agire. Dagli esperimenti fatti si è visto che il fattore fondamentale da tenere in considerazione è la presenza e il tipo di catene alifatiche presenti nella struttura del lubrificante. Se, infatti, le catene sono corte e ad alta polarità si avrà un'alta compatibilità e quindi un lubrificante

interno, se invece le catene sono lunghe si ha scarsa compatibilità e un'azione da lubrificante esterno.

Un lubrificante, inoltre, deve essere solo parzialmente solubile nel PVC; se la solubilità è zero, questi migrerà in superficie. Al contrario, se la compatibilità è troppo elevata, svolgerà un'azione di plastificazione e avrà effetti su flessibilità, durezza e rigidità del prodotto finito.

Nel campo d'applicazione del PVC si distingue l'uso dei lubrificanti tra rigido e plastificato. In generale con il rigido si usano sia lubrificanti interni che esterni, mentre per il plastificato si usano solo lubrificanti interni e vengono in genere addizionati allo 0,1% alla miscela.

### **2.2.3. CARICHE**

Le cariche possono essere sommariamente definite come delle particelle solide o materiale fibroso, sostanzialmente inerti, che sono aggiunti nella composizione dei polimeri.

L'aggiunta di cariche serve anzitutto per ridurre il costo delle mescole. Pertanto si ricorre a materiali poco costosi.

Una carica deve soddisfare numerose esigenze: deve essere chimicamente inerte nei confronti del PVC e delle influenze esterne, incorporarsi facilmente e non avere alcun effetto sfavorevole sugli altri componenti della miscela. Alcune cariche, dette funzionali, possono anche aumentare il costo del prodotto finito e vanno a realizzare una funzione ben specifica, per esempio le fibre di vetro che sono utilizzate a scopo di rinforzo.

Normalmente la carica più usata è il carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) rivestito o non rivestito con acido stearico. Il rivestimento serve a proteggere la particella perché non adsorba il plastificante facilitando la sua fuoriuscita dal polimero durante l'uso. Il carbonato viene impiegato nel PVC come un economico agente di irrigidimento per aumentare la resistenza alla temperatura, la resistenza all'urto e le qualità superficiali (effetto opaco); inoltre l'aggiunta di carica migliora la stabilità dimensionale, la durezza e la resistenza agli agenti chimici.

Gli svantaggi nell'usare alte quantità di cariche sono: la riduzione dello sforzo a trazione, dell'allungamento a rottura, della tenacità a bassa temperatura, della resistenza all'abrasione e della resistenza all'attacco di reagenti chimici e all'umidità. Inoltre elevati livelli di carica compromettono la processabilità aumentando la viscosità del fuso.

## 2.3. I PLASTIFICANTI

“Plastificazione” è il termine usato per descrivere la riduzione della temperatura di transizione vetrosa del polimero. La plastificazione può essere effettuata sia in fase di polimerizzazione, introducendo lungo la catena delle unità monomeriche “flessibilizzanti”, che diminuiscono l’energia necessaria per la rotazione di segmenti della catena (plastificazione interna) o con l’aggiunta di quantità notevoli di additivi chiamati “**plastificanti**” che diminuiscono le forze di interazione tra le catene facilitando le rotazioni di segmenti molecolari (plastificazione esterna).

La definizione generale di plastificante adottata dalla IUPAC (The Council of the International Union of Pure and Applied Chemistry) nel 1951 è: “Un plastificante è una sostanza o un materiale incorporato in un materiale (generalmente plastica o elastomero) allo scopo di accrescerne la flessibilità, lavorabilità o dilatabilità. Un plastificante può ridurre la viscosità di rammollimento, abbassare la temperatura di transizione del secondo ordine o ridurre il modulo elastico del prodotto”. Questo è dovuto al fatto che le molecole di plastificante si inseriscono tra le catene polimeriche riducendone le forze attrattive intramolecolari e permettendo il mutuo spostamento delle catene del polimero: la loro presenza trasforma così un polimero duro e rigido in un materiale morbido e flessibile.

Il PVC deve la sua versatilità applicativa alla possibilità di essere miscelato anche in proporzioni elevate a prodotti plastificanti: per questo motivo il 90% di tutto il plastificante prodotto è usato per l’industria del PVC.

Un buon plastificante deve essere compatibile con il polimero con cui è messo a contatto, cioè non deve tendere a demiscelarsi e a migrare verso la superficie (fenomeno della essudazione). In termini generali un plastificante di successo deve avere buona compatibilità con il PVC, bassa volatilità per non evaporare durante la vita in opera del manufatto con conseguente infragilimento, bassa solubilità nei mezzi con i quali viene a contatto il prodotto finito e non deve essere un prodotto tossico; deve inoltre essere dotato di una buona stabilità alla luce e al calore, non deve presentare odore o colore, non deve avere interazioni dannose con gli altri componenti della miscela o compromettere le proprietà di utilizzo finale del prodotto all’interno del quale viene impiegato e deve possedere un basso costo.

Aggiunto alla miscela si ottiene così un composto che presenta delle caratteristiche di lavorabilità più spiccate rispetto al materiale originario con delle importanti differenze nelle

grandezze che lo caratterizzano e nelle proprietà meccaniche. Si evidenziano, infatti, una temperatura di transizione vetrosa,  $T_g$ , molto più bassa assieme ad una riduzione di durezza e resistenza nonché un aumento della resistenza ad impatto. È consuetudine comunque fare un mix di plastificanti diversi per poter ottenere le prestazioni volute.

I plastificanti possono essere classificati in base alla loro solubilità nel polimero come “**Plastificanti Primari**” quando la solubilità è totale, cioè in tutte le concentrazioni, e come “**Plastificanti Secondari**” quando la solubilità è parziale, cioè fino a concentrazioni di circa 20-30% nel polimero. Quando la solubilità è invece molto bassa, circa il 5%, il plastificante viene chiamato “**diluente**”. I plastificanti primari sono gli additivi principali responsabili della flessibilità del PVC: si tratta di liquidi alto bollenti a bassa volatilità la cui polarità e le altre caratteristiche sono tali che essi sono sufficientemente compatibili con il PVC da non essere facilmente espulsi provocando una pressione moderata. Un plastificante secondario e diluente invece non potranno essere usati da soli in quanto si separerebbero dal polimero ed essuderebbero verso la superficie. Vengono quindi utilizzati insieme ad un plastificante primario in quantità tali da non superare i limiti della solubilità globale. I plastificanti secondari sono più efficaci nel ridurre la  $T_g$  del polimero dei plastificanti primari a causa della più bassa solubilità che permette di separare le catene del polimero come semiaggregati e non come una vera e propria soluzione. Le paraffine clorurate sono esempi comuni di plastificanti secondari e vengono utilizzate perché hanno un basso costo e sono meno infiammabili rispetto alla maggior parte dei plastificanti primari.

Si è definita una linea generale per quanto riguarda il legame tra la struttura chimica del plastificante e la capacità di plastificazione. Tra le caratteristiche che influenzano questa capacità ci sono:

- Peso molecolare. Volatilità, migrazione e capacità plastificante diminuiscono all'aumento del peso molecolare del plastificante.
- Polarità. Aumentare la polarità con l'inserimento di gruppi polari sostitutivi di gruppi residenti diminuisce la capacità plastificante, peggiorano le proprietà a bassa temperatura del compound, migliora la resistenza all'estrazione.
- Lunghezza catene alchiliche. A parità di concentrazione l'aumento della lunghezza delle catene migliora l'efficienza.
- Linearità catene alchiliche. Aumentare la linearità delle catene migliora l'efficienza del plastificante e la flessibilità a bassa temperatura del compound plastificato.

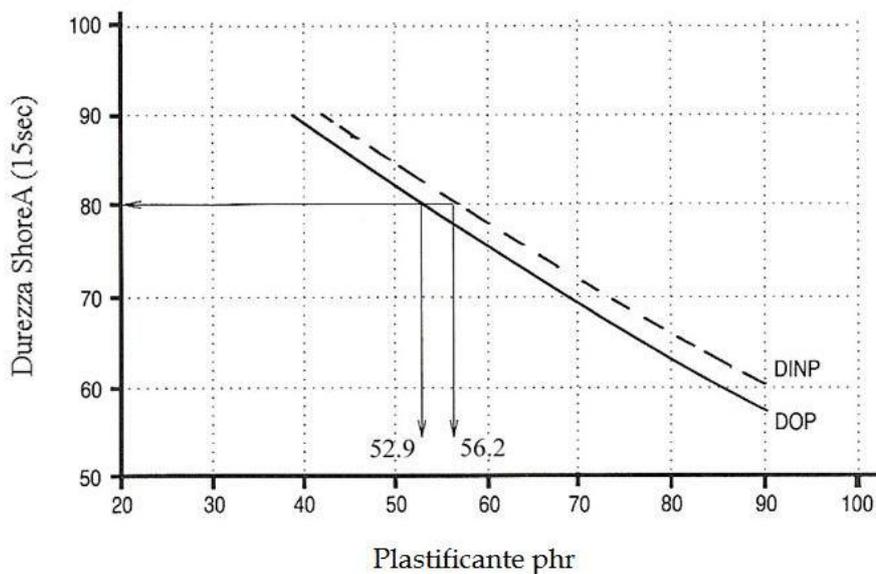
### **Fattore di sostituzione**

L'efficienza di un plastificante può essere quantificata in funzione della durezza Shore A di un compound di PVC. Essa viene espressa attraverso il "fattore di sostituzione": l'esempio riportato mostra il confronto con il DOP (plastificante utilizzato in passato e considerato come standard) avente per definizione fattore pari a 1.

Dunque per calcolare il fattore si andrà a verificare su due campioni di PVC-P, contenenti uno DOP e l'altro il plastificante in esame, quante parti di plastificante siano necessari per ottenere la stessa durezza ottenuta col DOP.

$$\text{FATTORE DI SOSTITUZIONE (SF)} = (\text{PHR PLASTIFICANTE} \div \text{PHR DOP})$$

Esempio: una durezza di 80 Shore A è fornita da 52.9phr di DOP, mentre per mantenere la stessa durezza con il DINP sono necessari 56.2phr. La *Figura 2* ritrae graficamente la determinazione quantitativa dell'efficienza del plastificante, espressa come "fattore della sostituzione" (SF); in questo esempio, i valori di durezza sono confrontati tra DINP e DOP utilizzati in un compound di PVC plastificato.



**Figura 2** - Confronto tra DINP e DOP nel diagramma Durezza ShA/phr di plastificante

Quindi, il fattore di sostituzione (SF) per DINP contro il DOP è 1.06, secondo le indicazioni della seguente equazione:

$$\text{Fattore di sostituzione (SF)} = \frac{\text{phr plastificante per } 80\text{Sh}}{\text{phr DOP per } 80\text{Sh}} = \frac{56,2 \text{ phr DINP}}{52,9 \text{ phr DOP}} = 1.06$$

Il fattore di sostituzione SF indica che DINP è del 6% meno efficiente del DOP, cioè DINP deve essere aggiunto in una quantità del 6% superiore a quella del DOP per realizzare la

stessa durezza. L'equazione sopra indicata e la teoria del fattore SF sono validi per livelli di plastificante compresi tra 20 e 90phr. Queste prove di durezza sono eseguite a temperatura ambiente e dopo un certo periodo di tempo dalla preparazione del compound. Il tempo trascorso dalla preparazione del materiale polimerico alla misura serve a far raffreddare il materiale e a far assestare i valori della durezza.

### 2.3.1. TIPI DI PLASTIFICANTE

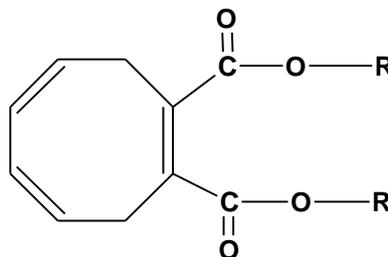
La molteplicità di applicazioni implica la necessità di utilizzare una vasta gamma di plastificanti per soddisfare i diversi requisiti di compatibilità e prestazioni.

Nella pratica sono fondamentalmente due i parametri da considerare per prevedere il comportamento dei plastificanti: i costituenti e il grado di polimerizzazione (peso molecolare). In generale all'aumento del peso molecolare si ha un aumento della viscosità, della resistenza a trazione, della durezza del compound; viceversa diminuisce l'estrazione da parte di fluidi esterni e le prestazioni a bassa temperatura.

Per quanto riguarda i costituenti, esistono diverse classificazioni possibili dei plastificanti. Considerando la diffusione e l'utilizzo pratico, le classi in cui i plastificanti si possono suddividere sono:

- Ftalati (esteri dell'acido ftalico)
- Adipati (esteri dell'acido adipico)
- Citrati (derivano dall'acido citrico)
- Trimellitati (resistenti all'estrazione)
- Polimerici (poliesteri saturi)

#### *Plastificanti ftalici*



*Figura 3 - Generica struttura degli ftalati*

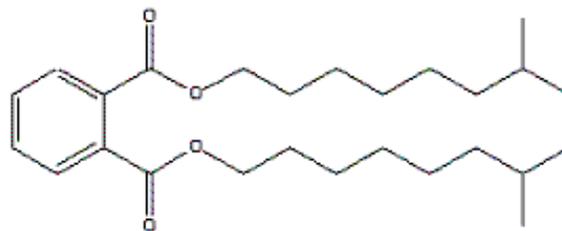
I prodotti della famiglia degli ftalati sono di gran lunga i più diffusi; infatti in commercio esistono approssimativamente 70 diversi tipi di plastificante ma l'80% del consumo di tutti i

plastificanti ruota intorno a soltanto 3 di questi (tutti e 3 ftalati): il DOP (di-2-etilesilftalato), il DINP (diisononilftalato) e il DIDP (diisodecilftalato).

I plastificanti ftalici sono prodotti a partire da un alcool tramite un processo di carbonilazione da cui si ottiene un additivo con catene di C di lunghezza pari a quelle dell'alcool. Sebbene gli ftalati possano essere preparati a partire da differenti tipi di alcool, il range generalmente usato per le applicazioni con il PVC comprende alcool aventi catena composta dai 4 atomi di carbonio fino agli 8 atomi di carbonio (che si indicano rispettivamente con C4 e C8). Ftalati prodotti a partire da alcool al di sotto di C4 sono, di solito, troppo volatili, mentre quelli preparati da alcool più grandi di C13 hanno compatibilità limitata col polimero.

Il DINP è una miscela di esteri dell'acido ftalico e di alcoli aventi catene alchiliche composte da 8 a 10 atomi di carbonio (la maggior parte delle catene, tuttavia, è formata da 9 atomi di carbonio). Gli alcoli possono essere ottenuti tramite processi diversi, con differenti rapporti tra lunghezza e distribuzione delle catene, dando luogo a diversi tipi di DINP.

Circa il 95% di DINP è utilizzato come plastificante per il PVC. Più della metà del restante 5% è utilizzato nella produzione di polimeri diversi dal PVC (ad esempio gomme). E' un liquido oleoso, solubile nei grassi, poco solubile in acqua e a bassa volatilità. Il DINP è un plastificante spesso utilizzato in combinazione con altri plastificanti ftalici di più alto peso molecolare.



**Figura 4** - *Struttura molecolare del DINP*

L'uso degli ftalati è messo in discussione per la loro capacità di migrare al di fuori del prodotto e per la loro potenziale tossicità verso l'uomo e l'ambiente.

È stato infatti dimostrato in topi e ratti che gli ftalati sono responsabili della proliferazione del cancro; anche se il rischio per gli esseri umani non è stato valutato, diverse Associazioni dei Consumatori e gruppi di ecologisti hanno chiesto l'eliminazione degli ftalati, soprattutto in quelle applicazioni dove gli oggetti in PVC sono progettati per essere utilizzati per via orale. Così i giocattoli e le applicazioni per l'infanzia, specialmente quegli oggetti il cui scopo

è essere masticati o succhiati dai bambini, hanno cominciato ad essere seriamente messe in discussione.

Nel 1998, il Comitato Scientifico della Tossicità, Ecotossicità e Ambiente (CSTEE) dell'Unione Europea ha suggerito diversi valori guida per l'estrazione degli ftalati nei giocattoli, che dovrebbero essere rispettati. Ma in assenza di un test standard in grado di determinare i livelli di migrazione degli ftalati dalla matrice polimerica, è stata bandita nella Comunità Europea nel 1999 la messa sul mercato di prodotti per la puericoltura che contengano concentrazioni di ftalati maggiori dello 0.1%.

Un categoria di plastificanti ancora di nicchia ma che negli ultimi anni sta prendendo sempre più piede è quella dei plastificanti vegetali (di origine vegetale): numerose aziende produttrici di plastificanti stanno intraprendendo la strada della produzione di plastificanti vegetali partendo da prodotti come l'olio di ricino, l'olio di soia ecc per soddisfare il mercato sempre più attento alla questione ambientali e alla green economy.

### **2.3.2. PLASTIFICANTI VEGETALI**

I plastificanti vegetali fanno parte della grande famiglia dei plastificanti ma si distinguono nettamente da tutti gli altri in quanto la loro origine è vegetale e non petrolchimica: infatti questi plastificanti derivano da sostanze vegetali facilmente rigenerabili inutilizzabili per lo più dall'alimentazione sia umana che animale. Sono ancora tutti utilizzati a livello sperimentale ma non c'è da sorprendersi se in un futuro non troppo lontano inizieranno ad essere prodotti su larga scala viste le loro sorprendenti proprietà e l'attuale trend del mercato mondiale.

Fra i plastificanti vegetali più conosciuti in quanto già prodotto a livello industriale è il *GRINDSTED® SOFT-N-SAFE* prodotto dalla società danese DANISCO. L'ingrediente principale del nuovo plastificante è l'olio di ricino (privato delle proprietà lassative) già utilizzato in alimenti come cioccolato e margarina. Il prodotto non ha effetti ormonali, è completamente biodegradabile e viene metabolizzato dall'organismo come un olio vegetale. L'olio di ricino idrogenato è esterificato con un eccesso di glicerina e la miscela risultante viene distillata per creare un prodotto che contiene in genere 95-96% di monogliceride. I gruppi idrossilici liberi sul monogliceride vengono poi esterificati con acido acetico. I due principali componenti di Grindsted ® SOFT-N-SAFE rappresentano circa il 95% della composizione totale.

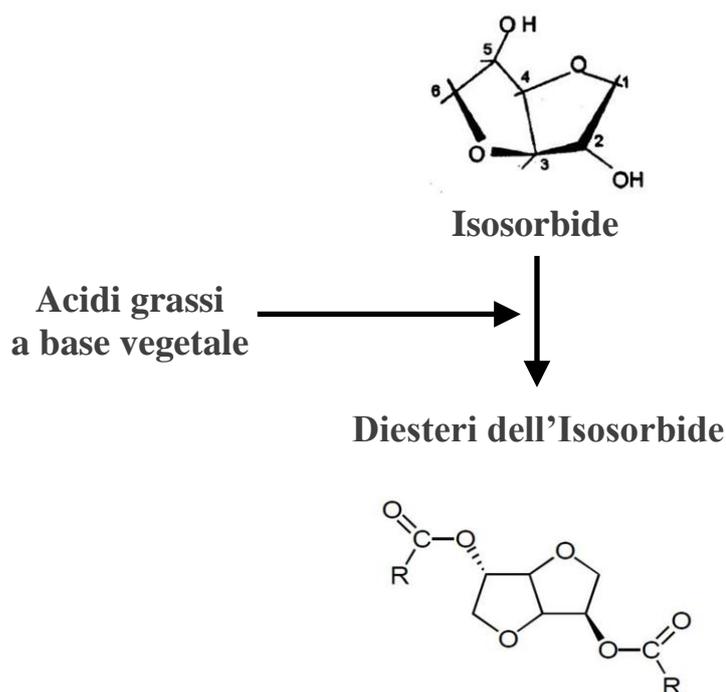


di analisi è stato possibile inoltre individuati i gruppi caratteristici e peculiari che distinguono ogni tipo di plastificante.

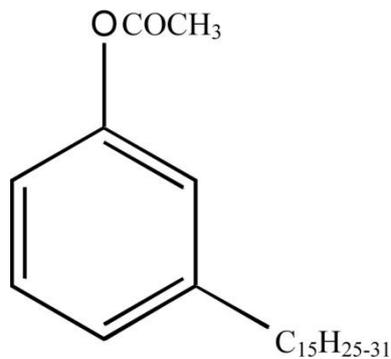
Un altro plastificante vegetale ormai prossimo alla diffusione sul mercato è il *POLYSORB*<sup>®</sup> *ID37* prodotto dalla ROQUETTE: questo è un mix di diesteri ottenuti da esterificazione di Isosorbide (composto eterociclico derivato dal glucosio) con acidi grassi.

Già nel 2007 l'azienda presentò un progetto di investimento al fine di ottenere l'autorizzazione europea per produrre volumi significativi di *POLYSORB*<sup>®</sup> *ID37*, a cui fece seguito, nel 2008, l'inizio della produzione del plastificante a livello industriale.

Dal 2011 è stato inserito ufficialmente nelle liste positive del REACH (Registration, Evaluation, Authorization of Chemicals), regolamento che definisce l'utilizzo e la gestione delle sostanze chimiche in Europa.



Un altro plastificante sperimentale è il *CARDANOLO ACETATO*: questo è stato prodotto in laboratorio dalla Università del Salento. Il cardanolo è un alchil fenolo ricavato dagli scarti inquinanti (acido anacardico) della lavorazione delle noccioline di anacardo. I prodotti ottenuti, a differenza di altri prodotti derivanti da fonti vegetali, sono in grado di sostituire efficacemente e senza alcun impatto sulla catena alimentare, molecole funzionalmente simili, derivate dal petrolio, in numerose applicazioni tipiche dell'industria delle materie plastiche.



Il cardanolo tecnico distillato di fresco è di solito un olio giallo pallido tendente a scurirsi rapidamente se non appropriatamente stabilizzato, a causa di specie chinoniche derivate dall'ossidazione di derivati del cardolo contenuti nel cardanolo distillato. La tendenza del cardanolo distillato a scurire costituisce chiaramente un fattore limitante per alcune applicazioni nel campo della chimica fine, quindi la conservazione di un buon grado di colore è molto importante per questo prodotto.

Nell'analisi sperimentale si è deciso di utilizzarlo come plastificante secondario in taglio al 50% con il *GRINDSTED® SOFT-N-SAFE* secondo indicazioni della stessa Università del Salento (**50% CARDANOLO ACETATO - 50% GRINDSTED® SOFT-N-SAFE**).

Inoltre durante il periodo di stage sono stati considerati altri tre tipi di plastificanti vegetali proposti da altrettante aziende che stanno cercando di sviluppare questi nuovi prodotti ma allo stesso tempo si riservano di divulgare alcune informazioni quali ad esempio derivazione, normative applicate, prezzo...

Questi si differenziano per la loro derivazione vegetale:

- Un poliestere dell'acido grasso dell'olio vegetale e più precisamente un metil-estere dell'olio di colza acetilato (risorsa altamente rinnovabile);
- Un plastificante considerato secondario costituito da monogliceridi acetilati;
- Un altro plastificante è stato fornito da un'azienda americana del quale non è stato possibile risalire alla derivazione vegetale a causa della riservatezza del produttore. Si può ipotizzare che derivi da materie prime vegetali, quali mais e semi di piante oleose visto il trend dell'azienda.

Questi plastificanti di cui non si conoscono tutte le caratteristiche tecniche e chimiche, ma si possono definire non pericolosi sia per l'uomo che per l'ambiente e sicuramente biodegradabili per la loro derivazione vegetale. Inoltre alcuni di essi potrebbero rientrare nelle liste di prodotti *Food Approved*.

## 2.4. PRODOTTO FINITO: IL TUBO DA GIARDINAGGIO

Uno dei prodotti principali di FITT Group® è il tubo da giardinaggio flessibile in PVC.

L'universo dei tubi da giardino può, ad un'analisi superficiale, sembrare un mondo semplice, dove innovazione e tecnologia non giocano un ruolo determinante. Il processo produttivo di un tubo, invece, risulta estremamente articolato, dalla scelta delle materie prime impiegate fino allo studio di impianti produttivi altamente specializzati, passando per uno studio approfondito del rinforzo tessile applicato, anima e struttura del tubo.

Un classico tubo da giardino è il tubo multistrato strato in PVC flessibile; questo viene prodotto estrudendo un primo tubo definito sottostrato sul quale avviene una magliatura (di solito in PET) che serve a dare maggiore flessibilità e malleabilità o una retinatura (sempre in fibre di PET) che serve a dare maggiore resistenza alla pressione interna, ed è poi ricoperto da un altro strato detto copertura. In alcuni prodotti gli strati possono diventare anche 5 se ad esempio è prevista una pellicola interna al sottostrato (skin interno) e una pellicola protettiva esterna.

I due strati differiscono principalmente per spessore, composizione, durezza e colore. Solitamente il sottostrato è più duro, sia per resistere alla strozzatura determinata dalla magliatura e sia per evitare disomogeneità dello spessore dovute ad un intervallo ampio tra l'uscita dell'estrusore e la magliatura.



**Figura 9** - Sezione NTS Bios (esempio di tubo a 5 strati)

## 3. ANALISI SPERIMENTALE

La caratterizzazione di un plastificante in laboratorio prevede una serie di test stabiliti in passato dai tecnici in azienda, che permettono un'analisi molto dettagliata del nuovo prodotto (in questo caso i plastificanti vegetali) dal punto di vista tecnico-meccanico e il confronto di questo con un plastificante standard comunemente utilizzato che possiede tutte le caratteristiche necessarie per considerarlo un prodotto adatto alla lavorazione per estrusione.

### 3.1. PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

L'analisi inizia con la preparazione del dry blend: nel caso di un plastificante mai provato prima, dev'essere calcolato il coefficiente di plastificazione del prodotto. In questo modo, una volta determinato, sarà possibile simulare in modo abbastanza preciso la durezza e il peso specifico desiderato per proseguire la caratterizzazione.

Il **coefficiente di plastificazione** fornisce un'indicazione dell'efficienza di un plastificante, considerando pari a 1 il coefficiente di riferimento; il plastificante si considererà "più efficace" se avrà un coefficiente maggiore di 1, ovvero servirà una quantità inferiore di plastificante per ottenere la medesima durezza.

Per calcolarlo si preparano due miscele: una con il plastificante noto e una con il nuovo plastificante additivandone la stessa quantità per entrambe. Dopo aver realizzato la sfoglia, si calcola la durezza (norma ASTM D 2240) e in base al valore ottenuto si ricalcola il coefficiente di plastificazione posto inizialmente pari a 1.

#### 3.1.1. DRY BLENDS

Si definisce "dry blend" una miscela polverosa di PVC, plastificante e altri additivi ottenuta mediante un processo termico di miscelazione all'interno di un mixer. Durante il processo la temperatura aumenta per effetto dell'attrito e del frizionamento fra i vari componenti: questo agevola l'assorbimento del plastificante da parte della resina e la fusione degli additivi.

La preparazione del dry blend è definita da una precisa ricetta o formulazione che soddisfa le caratteristiche richieste al prodotto. Nel campo del PVC le formulazioni sono pensate considerando le quantità dei componenti in confronto alle 100 parti di resina, cioè in phr (parts per hundred resin).

Un esempio di ricetta è la seguente:

DESCRIZIONE					
<b>TIPOLOGIA PROVA</b>		<input type="checkbox"/>	Industriale	<b>COD SAP</b>	
		<input type="checkbox"/>	laboratorio	<b>RIF PROVA</b>	-
		<input type="checkbox"/>	val. economica	<b>RIF PROGETTO</b>	-
				<b>DATA</b>	-
<b>cod.</b>	<b>Prodotto</b>	<b>Parti phr</b>	<b>%</b>	<b>Mescola kg</b>	
0	PVC S K 70	100,000	56,022	350,000	
0	Plastificante	75,000	42,017	262,500	
0	Stabilizzante	3,500	1,961	12,250	
0		0,000	0,000	0,000	
0		0,000	0,000	0,000	
0		0,000	0,000	0,000	
0		0,000	0,000	0,000	
0		0,000	0,000	0,000	
0		0,000	0,000	0,000	
0		0,000	0,000	0,000	
0		0,000	0,000	0,000	
0		0,000	0,000	0,000	
0		0,000	0,000	0,000	
0		0,000	0,000	0,000	
0		0,000	0,000	0,000	
0		0,000	0,000	0,000	
		178,500			
		<b>totale mescola kg</b>		<b>624,750</b>	
<b>CARATT. TEORICHE SIMULATE</b>			<b>SPECIFICHE DI RIFERIMENTO</b>		
<b>DUREZZA</b>	<b>0,0</b>	<b>Sh'A'</b>	<b>± 2</b>	Sh'A'	
<b>P.S.</b>	<b>0,000</b>	<b>gr/cc</b>	<b>± 0,02</b>	gr/cc	

Figura 10 - Esempio di ricetta

Noto il valore del coefficiente di plastificazione di tutti i plastificanti vegetali considerati per il progetto di tesi, lo step successivo prevede la realizzazione di sfoglie con le medesime specifiche tecniche, in particolare si cercherà di simulare le caratteristiche dei 2 principali strati del tubo giardinaggio: il sottostrato caricato con durezza pari a 80 ShA e peso specifico  $1.40 \text{ g/cm}^3$  e la copertura trasparente, 65 ShA. In quest'ultimo caso il peso specifico è determinato solo dalla densità del plastificante considerato e quindi dalla quantità prevista dalla formula, non essendoci il carbonato di calcio per definire un valore preciso.

### 3.1.2. MISCELAZIONE

La miscelazione è il primo passo per ottenere i campioni e provini sui quali eseguire i test di laboratorio. La miscelazione a secco attraverso un turbomiscelatore è il metodo più efficiente per produrre un dry blend.

La procedura base per la preparazione di un dry blend di PVC plastificato è la seguente:

- Pesare tutti i componenti secondo indicazioni di ricetta;
- A mixer spento aggiungere, a temperatura ambiente, prima tutti i solidi (resina, stabilizzante, carica se richiesto);
- Azionare il mixer aumentando in modo graduale la velocità di rotazione delle lame da zero alla velocità massima;
- Monitorare la temperatura attraverso a un termometro laser;
- Quando la miscela all'interno del mixer raggiunge circa 45-50°C aggiungere i componenti liquidi (nel mio caso l'olio di soia epossidato);
- Quando la miscela all'interno del mixer raggiunge circa 60°C aggiungere il plastificante (o la miscela di plastificanti);
- Attendere che il tutto raggiunga i 95-100°C, spegnere il mixer e attendere il raffreddamento del dry blend prima di procedere con altre analisi.

Un aspetto importante da considerare è la precisione delle pesate iniziali dei vari componenti: infatti una pesata precisa permette una maggiore attendibilità nel confronto tra dati simulati e quelli reali.

Inoltre bisogna prestare particolare attenzione all'inserimento dei liquidi nel miscelatore: infatti oltre a doverli versare molto lentamente e dal bordo del mixer bisogna evitare di far cadere gocce sul bordo del coperchio del mixer per non falsare la misura finale.

Le mescole prodotte presentano un aspetto polveroso ed asciutto. Si nota che in generale i dry blend contenenti quantità abbondante di plastificante (e non caricati) presentano difficoltà allo scarico perché le polveri tendono a rimanere adese alle pareti del mixer e inoltre formano dei grumi addensati anche di notevoli dimensioni all'interno dei sacchetti forse a causa di un leggero anticipo di gelificazione.

Per quanto riguarda le mescole caricate durante la fase di miscelazione si è evidenziata una particolare lentezza nel raggiungimento delle temperature utili, però il dry blend prodotto non presenta il problema dei grumi riscontrato con le mescole non caricate.

### **3.1.3. CALANDRATURA**

La lavorazione di una miscela di PVC ed additivi per la creazione del prodotto finito comprende la disgregazione dei granuli-particelle di PVC con loro successiva fusione parziale

e ricompattazione. Questo processo, usualmente definito *gelificazione*, ha luogo nelle macchine trasformatrici (estrusori, calandre, presse ad iniezione) che forniscono alla miscela lavorata energia termica e meccanica (la portano ad elevate temperature localizzate superiori anche a 200°C). La gelificazione ottimale della miscela, che non corrisponde alla sua fusione completa, è essenziale per il raggiungimento delle massime caratteristiche fisico-meccaniche del manufatto in PVC prodotto e chiaramente le condizioni (tempi, temperature, energia termica-meccanica fornite) di lavorazione per realizzare la gelificazione ottimale variano con il peso molecolare (valore K) e con le caratteristiche chimico-fisiche (densità, porosità e distribuzione dimensionale ecc) dei componenti utilizzati.

In generale intorno ai 150°C si ha la migliore omogeneizzazione tra PVC e plastificante.



*Figura 11 - Calandra*

Per la realizzazione delle sfoglie di PVC plastificato simulanti sottostrato e copertura dei tubi da giardino su cui effettuare le prove di laboratorio si è utilizzata una calandra riscaldata ad olio. La calandra è costituita da due cilindri paralleli riscaldati controrotanti la cui distanza relativa può essere regolata per ottenere spessori specifici della sfoglia che si intende realizzare. Dopo aver impostato la temperatura di calandra e quindi dei rulli (145°C si utilizzata come Temperatura standard), 200g di dry blend vengono inseriti dalla sommità della calandra con i cilindri nella posizione zero (spessore minimo), man mano che il dry blend si riscalda questo passa attraverso la fessura e l'operatore lo lavora aumentando un po' alla volta anche la distanza tra i cilindri fino allo spessore richiesto.

Per poter confrontare le sfoglie tra loro bisogna stabilire un tempo medio di lavorazione da rispettare (in quanto il tempo di lavorazione potrebbe influire sui risultati dei test successivi) e soprattutto devono avere tutte lo stesso spessore. Si sono realizzate così sfoglie per ogni tipo di mescola tutte dello spessore di 1mm.

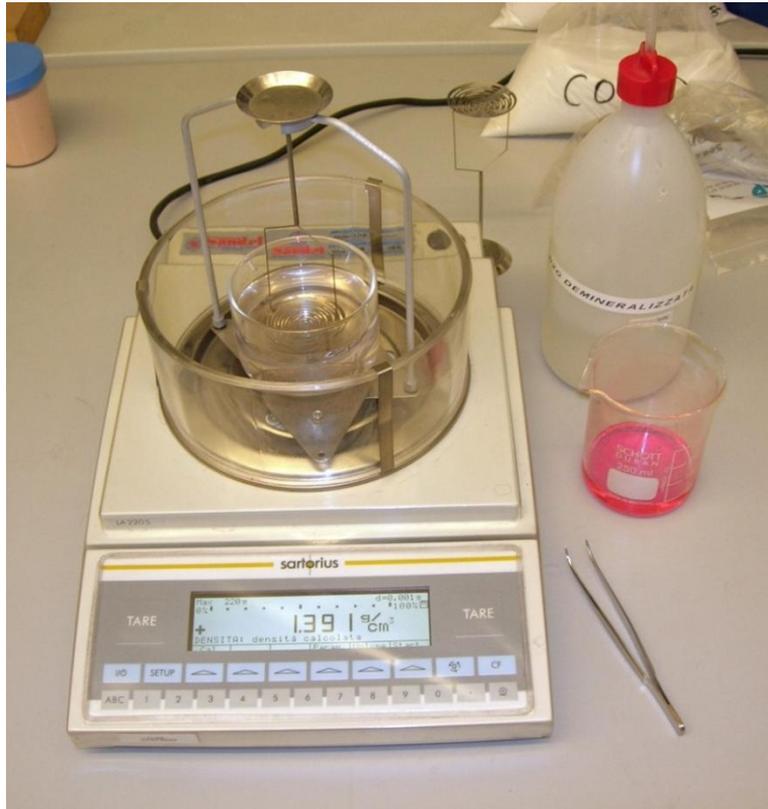
In generale il tempo medio necessario e sufficiente per realizzare una sfoglia va dai 2 ai 3 minuti: in questo tempo l'operatore riesce a rimescolare il materiale fino a raggiungere una completa fusione delle polveri ed una discreta omogeneità. Si è visto che i dry blend caricati ci mettono più tempo a raggiungere una buona omogeneizzazione; è importante comunque non superare i tempi indicati poiché si incorre nel rischio di surriscaldare il materiale e quindi di comprometterne le caratteristiche finali.

La temperatura dei rulli della calandra viene impostata in base alla specifica formulazione che si sta per lavorare. I fattori che influenzano maggiormente la temperatura dei rulli della calandra sono: il valore di K del PVC in uso e il potere solubilizzante dei plastificanti presenti. Se la sfoglia ottenuta dalla calandratura presenterà una superficie non uniforme con delle ondulazioni, questo sarà sintomo di un surriscaldamento del materiale (o di un tempo di lavorazione eccessivo); se invece il materiale si lavora difficilmente, non aderisce ai rulli della calandra, rimane sotto forma di polvere o se la sfoglia presenta varie aree dove il materiale è bianco e secco (sintomo di mancata gelificazione) la temperatura sarà troppo bassa (o un tempo di lavorazione troppo basso).

Un altro fattore che può influenzare le caratteristiche della sfoglia ottenuta è il materiale caricato sulla calandra, se questo dovesse essere scarso la superficie presenterebbe delle ondulazioni simili a quelle prodotte dal surriscaldamento.

Non si sono riscontrati particolari problemi nella lavorazione in calandra fatta eccezione per il *plastificante USA* per il quale si nota un rilascio eccessivo di fumi durante la lavorazione e un principio di surriscaldamento: si è quindi deciso di processarlo a 140°C.

### 3.2. MISURA DEL PESO SPECIFICO



*Figura 12 - Bilancia idrostatica*

Il peso specifico delle sfoglie è stato calcolato con una bilancia idrostatica che misura il peso in aria del campione e il peso in acqua in condizioni di completa immersione. Il peso specifico si ottiene sfruttando la teoria del principio d'Archimede dividendo cioè il peso in aria per la diminuzione di peso del corpo immerso.

Per la misura si appoggia un quadrato di sfoglia sul piatto metallico in alto e si registra il peso in aria. Successivamente si bagna il materiale con alcol denaturato allo scopo di evitare che nella successiva immersione in acqua restino intrappolate delle bolle sulla superficie del pezzo. Quindi si immerge il pezzo nella vaschetta d'acqua demineralizzata e si registra il peso in acqua. Lo strumento visualizza sul display il valore di densità in  $\text{g/cm}^3$  con una precisione del millesimo.

Questa procedura è stata effettuata per 3 campioni per ogni tipo di sfoglia e si è calcolata la media dei valori di peso specifico ottenuti.

La misura di peso specifico è un'indicazione di buona riuscita della sfoglia: se il peso specifico reale è identico o molto vicino a quello simulato vuol dire che la sfoglia è stata fatta

correttamente, se invece i 2 valori non corrispondono si deve verificare se i dosaggi sono corretti oppure se è esatta la densità considerata per quel plastificante.

Si riportano sotto i dati raccolti:

*Tabella 1 - Pesi specifici dei diversi Plastificanti*

<b>Plastificante</b>	<b>Peso specifico simulato (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Peso specifico reale (g/cm<sup>3</sup>)</b>
DINP 65 ShA	1,171	1,176
DINP 80 ShA	1,401	1,399
GRINDSTED® SOFT-N-SAFE 65 ShA	1,201	1,199
GRINDSTED® SOFT-N-SAFE 80 ShA	1,400	1,398
OLIO DI COLZA 65 ShA	1,192	1,201
OLIO DI COLZA 80 ShA	1,400	1,406
MONOGLICERIDE ACETILATO 65 ShA	1,196	1,206
MONOGLICERIDE ACETILATO 80 ShA	1,399	1,407
POLYSORB® ID 37 65 ShA	1,209	1,213
POLYSORB® ID 37 80 ShA	1,400	1,406
CARDANOLO ACETATO 65 ShA	1,190	1,190
CARDANOLO ACETATO 80 ShA	1,400	1,397
Plastificante USA 65 ShA	1,190	1,202
Plastificante USA 80 ShA	1,400	1,408

### 3.3. MISURA DELLA 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*).

Il principio di funzionamento dei durometri è pressoché identico per le varie tipologie: una punta (detta **penetratore**) di forma varia, viene spinta con una forza nota contro il materiale da testare, a seconda della durezza del materiale e inversamente proporzionale ad essa, questo penetrerà per una certa profondità. Misurando la profondità di penetrazione o la dimensione dell'impronta (testimone) si ha l'indicazione della durezza del materiale.

È importante notare che la prova non può essere ripetuta nella stessa posizione (o anche in prossimità di altri testimoni): infatti la superficie in prossimità di un testimone viene

geometricamente e strutturalmente modificata e la ripetizione della prova comporterebbe grossi errori di misura.

La scala **Shore A** è pensata per testare la durezza degli elastomeri o dei plastomeri (esempio gomma o plastica). Il penetratore esercita relativamente poca forza, in quanto basta poco per ottenere una penetrazione rilevabile. Il valore di durezza è inversamente proporzionale alla profondità di penetrazione.

I durometri assomigliano a delle pressette manuali, dotate di una struttura a "C", dove il materiale da testare viene poggiato su un piattello di carico, mentre dall'alto, agendo su una leva (per la tipologia di macchine meccaniche) o tramite un motore (per le macchine automatiche di ultima generazione), cala il penetratore.

Nel caso di PVC plastificato, la durezza, espressa in Shore A, è un fattore che dipende essenzialmente dal tipo e dalla quantità di plastificante. La durezza è un fattore determinante soprattutto ai fini della lavorabilità dei granuli, in quanto più un materiale è duro meno sarà lavorabile; la sua misura nel campo del PVC quantifica quindi l'efficienza del plastificante.

Il metodo di calcolo è regolato dalla norma ASTM D 2240 la quale prevede che i provini rimangano a 23°C per almeno 48 ore dalla loro realizzazione prima di effettuare la misura. Il valore di durezza da considerare è quello letto dopo 15 secondi dall'inizio della penetrazione da parte del penetratore. Questo accorgimento viene utilizzato perché nei primi secondi dopo il contatto campione-ago la durezza cambia velocemente. Il periodo di condizionamento alla temperatura di prova è un parametro da tenere in gran conto perché i cristalliti, dopo la lavorazione, impiegano del tempo per riformarsi. La durezza che si rileva, quindi, è influenzata dal periodo intercorso tra la lavorazione e la misurazione. Anche lo spessore dei provini è importante: la norma prevede uno spessore di circa 0,64cm.

Il calcolo della durezza delle sfoglie contenenti la stessa quantità di plastificante è stato indispensabile per poter calcolare il coefficiente di plastificazione dei plastificanti vegetali. Si riportano qui di seguito i valori di durezza ottenuti e dei coefficienti calcolati:

*Tabella 2 - Durezza e coefficiente di plastificazione per i diversi plastificanti*

<b>Plastificante</b>	<b>Phr</b>	<b>Durezza Simulata</b>	<b>Durezza Reale</b>	<b>Coeff. di Plast.</b>
DINP	67,5	70,0	70,0	0,95
GRINDSTED® SOFT-N-SAFE	67,5	67,9	67,8	1,00
OLIO DI COLZA	67,5	67,9	65,8	1,05
MONOGLICERIDE ACETILATO	67,5	67,9	64,7	1,08
POLYSORB® ID 37	67,5	67,9	67,9	1,00
CARDANOLO ACETATO	67,5	67,9	66,5	1,06
Plastificante USA	67,5	67,9	57,3	1,30

E' utile osservare come i coefficienti di plastificazione si assomiglino e sono solo leggermente superiori a quello del DINP (maggiori di 1), fatta eccezione per il *Plastificante USA* il cui coefficiente di plastificazione è superiore del 37% rispetto allo standard DINP. Questo significa che in una miscela ci vuole meno *Plastificante USA* rispetto alla quantità di DINP per ottenere quella stessa durezza.

Conoscendo il coefficiente di plastificazione, la misura di durezza e il suo confronto con quella simulata risulta essere come nel caso del peso specifico una verifica di corretta realizzazione della sfoglia.

*Tabella 3 - Misure di durezza per i vari plastificanti*

<b>Plastificante</b>	<b>Durezza Simulata</b>	<b>Durezza Reale</b>
DINP	65	63,0
DINP	80	80,0
GRINDSTED® SOFT-N-SAFE	65	64,2
GRINDSTED® SOFT-N-SAFE	80	80,2
OLIO DI COLZA	65	66,8
OLIO DI COLZA	80	82,3
MONOGLICERIDE ACETILATO	65	65,8
MONOGLICERIDE ACETILATO	80	79,7
POLYSORB® ID 37	65	65,5
POLYSORB® ID 37	80	80,3
CARDANOLO ACETATO	65	65,7
CARDANOLO ACETATO	80	80,8
Plastificante USA	65	64,7
Plastificante USA	80	79,6

### 3.4. ANALISI ALL'X-RITE

L'obiettivo di questa prova è vedere la differenza per quanto riguarda la colorazione tra il sotto strato standard (DINP) e quelli con i vari plastificanti vegetali.

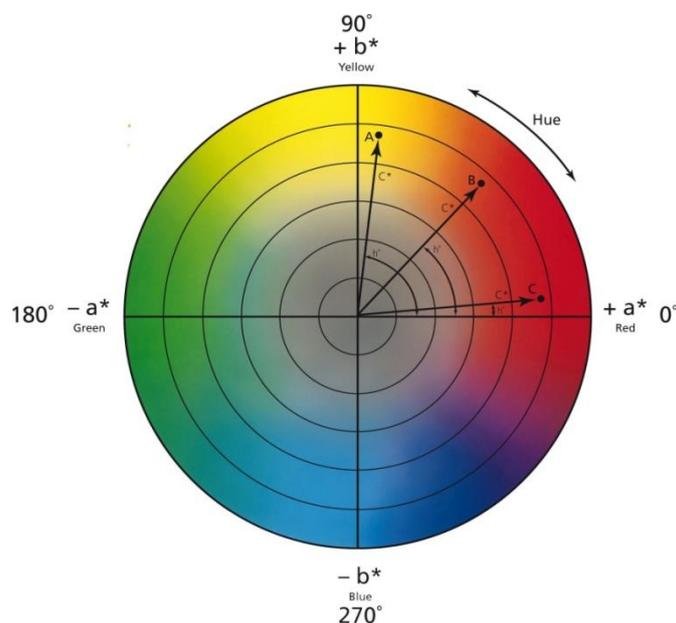
La prova viene eseguita solamente sulle sfoglie caricate (opache), le trasparenti non permettono la lettura del colore.

Lo strumento utilizzato è l'X-RiteColor®Master, che si basa sul modello di colore CIE L\* a\* b\*.



CIELAB o CIE L\* a\* b\* è uno spazio di colore in cui i valori L\*, a\*, e b\* formano un sistema tridimensionale di coordinate. Distanze uguali nello spazio approssimativamente rappresentano differenze di colori uguali. La struttura dello spazio di colore L\*a\*b\* è basata sulla teoria che un colore non può essere né verde e rosso allo stesso tempo, né blu e giallo contemporaneamente. Quando un colore è espresso in CIE L\*a\*b\*, il valore L\* rappresenta la luminosità, il valore a\* rappresenta l'asse Rosso/Verde; e il valore b\* rappresenta l'asse Giallo/Azzurro.

Essendo lo spazio di colore CIE L\* a\* b\* tridimensionale, quando poniamo un colore standard dentro questo spazio, possiamo tracciare una "casella di tolleranza" attorno al colore. Questa casella rappresenta la differenza accettabile (si decide a priori la tolleranza da utilizzare) tra il colore standard e tutti gli altri campioni misurati. I colori dei campioni posti all'interno della casella di tolleranza sono approssimazioni accettabili; quelli che non combaciano con la casella sono inaccettabili.

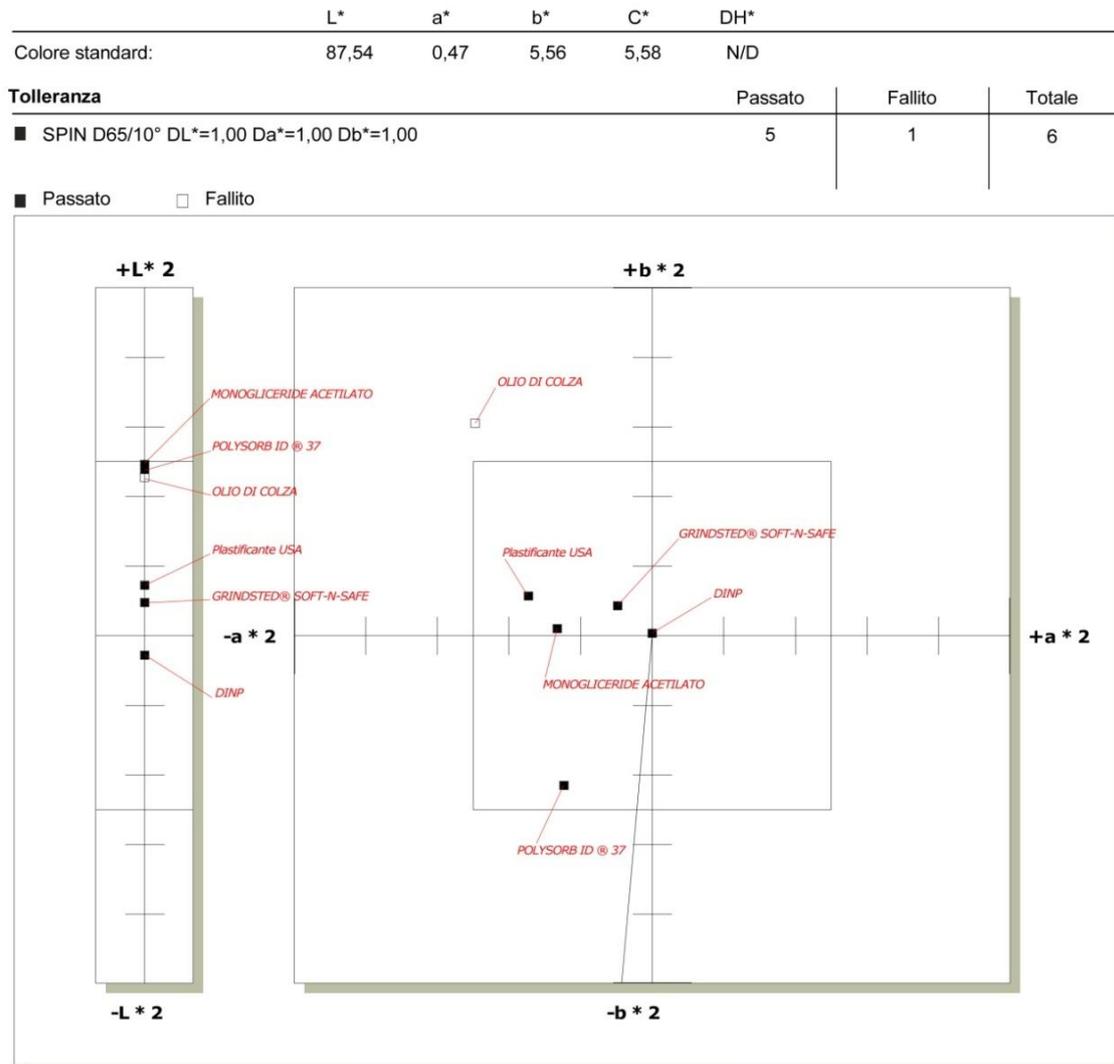


La dimensione della casella di tolleranza è controllata dalla quantità DE: con DE si intende la distanza tra due colori in uno spazio di colori. La differenza di colore generalmente è calcolata come la radice quadrata del quadrato delle differenze di cromaticità,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$ , e la differenza di luminosità,  $\Delta L^*$ . Maggiore il valore DE, maggiore sarà il "margine di errore" nel centrare i colori. I numeri in *Tabella 4* sono indicazioni per stabilire un valore di tolleranza DE tra due colori:

**Tabella 4 - Corrispondenza tra tolleranza e percezione visiva**

Tolleranza DE	Differenza percettibile
0 - 0.25 DE	Molto esile o nulla
0.25 - 0.50 DE	Esile
0.50 - 1.00 DE	Da esile a moderata
1.00 - 2.00 DE	Moderata
2.00 - 4.00 DE	Sostanziale
Più di 4.0 DE	Molto diversa

Le variazioni, rispetto lo standard, dei parametri che descrivono il modello di colore assunto sono i seguenti:



Come si può osservare il *GRINDSTED® SOFT-N-SAFE* è il plastificante che più fa avvicinare il colore della sfoglia a quello standard. In linea di massima gli altri plastificanti fanno tendere il valore di colore della sfoglia verso il verde rispetto allo standard ma comunque fino a valori accettabili, fatta eccezione per il *OLIO DI COLZA* il cui punto nello spazio tridimensionale cade al di fuori della casella di tolleranza. Il *CARDANOLO ACETATO* non è nemmeno stato preso in considerazione perché, al contrario degli altri plastificanti non è trasparente: infatti presenta già di per sé una intensa colorazione rossastra (come la tintura di iodio) che da alla sfoglia una colorazione rosso mattone. Questo crea un forte limite nell'utilizzo commerciale del plastificante perché potrebbe compromettere la colorazione del prodotto finale.

### 3.5. LOOP TEST

Questo test segue la norma ASTM D 3291 per la verifica dell'essudazione, ovvero la fuoriuscita di plastificante dal provino posto sotto stress meccanico.

Il processo di migrazione del plastificante, e quindi il problema dell'essudazione dipende dalle proprietà del polimero (una su tutte il peso molecolare), la natura e l'importo del plastificante, il processo di plastificazione, l'omogeneità e l'incompatibilità del plastificante in esame con la matrice di PVC e tutti gli additivi.

Dalla la sfoglia ottenuta in calandra si sono ricavati quadrati 4x4 cm circa che vengono piegati su loro stessi fino ad assumere la forma di un cilindro, i provini vengono cioè sottoposti ad uno stress di 180°. Vengono preparati tanti provini quanti sono gli step di controllo che s'intende effettuare: dopo 2, 4, 6, 8 e 24 ore dall'inizio del test i provini vengono aperti e viene appoggiata la superficie interna del cilindro su un vetro attuando una leggera pressione per una decina di secondi in modo tale da imprimere sulla superficie del vetro l'eventuale traccia di plastificante fuoriuscito dal campione. In base alla presenza o meno di aloni/gocce sul vetro si misura l'essudazione.

La norma inoltre per descrivere il grado di essudazione definisce una scala numerica come segue:

0	nessuna essudazione	2	moderata essudazione
1	leggera essudazione	3	pesante essudazione

Per un miglior confronto fra i diversi campioni, si predilige una descrizione più dettagliata dei singoli casi. Le osservazioni riscontrate sono riportate nella *Tabella 5*.

Tabella 5 - Esiti Loop Test

	giorno 1				giorno 2
	2 ore	4 ore	6 ore	8 ore	24 ore
<b>DINP 65ShA</b>	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione
<b>DINP 75ShA</b>	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione
<b>DINP 80ShA</b>	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione
<b>DINP 85ShA</b>	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione
<b>GRINDSTED® SOFT-N-SAFE 65ShA</b>	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione
<b>GRINDSTED® SOFT-N-SAFE 75ShA</b>	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione
<b>GRINDSTED® SOFT-N-SAFE 80ShA</b>	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione
<b>GRINDSTED® SOFT-N-SAFE 85ShA</b>	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione
<b>OLIO DI COLZA 65ShA</b>	Leggerissima essudazione	Leggerissima essudazione	Leggerissima essudazione	Leggerissima essudazione	Leggerissima essudazione
<b>OLIO DI COLZA 80ShA</b>	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione
<b>MONOGLICERIDE ACETILATO 65ShA</b>	Leggera essudazione	Leggera essudazione	Leggera essudazione	Leggera essudazione	Leggera essudazione
<b>MONOGLICERIDE ACETILATO 80ShA</b>	Leggerissima essudazione	Leggerissima essudazione	Leggerissima essudazione	Leggerissima essudazione	Leggerissima essudazione
<b>POLYSORB ID® 37 65ShA</b>	Leggerissima essudazione (via di mezzo tra 03 e 04)	Leggerissima essudazione (via di mezzo tra 03 e 04)	Leggerissima essudazione (via di mezzo tra 03 e 04)	Leggera essudazione (via di mezzo tra 03 e 04)	Leggera essudazione (poco meno della 67504)
<b>POLYSORB ID® 37 80ShA</b>	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione
<b>CARDANOLO ACETATO 65ShA</b>	Leggera essudazione (poco meno del Radia)	Leggera essudazione (come Radia)			
<b>CARDANOLO ACETATO 80ShA</b>	Leggerissima essudazione, quasi invisibile	Leggerissima essudazione (poco meno del Novanplast)	Leggerissima essudazione (poco meno del Novanplast)	Leggerissima essudazione (poco meno del Novanplast)	Leggerissima essudazione, quasi invisibile
<b>Plastificante USA 65ShA</b>	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione
<b>Plastificante USA 80ShA</b>	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione
<b>DINP 67,5phr</b>	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione
<b>GRINDSTED® SOFT-N-SAFE 67,5phr</b>	Leggerissima essudazione (meno della 67503)	Leggerissima essudazione (meno della 67503)	Leggerissima essudazione	Leggerissima essudazione	Leggerissima essudazione (poco più della 67503)
<b>OLIO DI COLZA 67,5phr</b>	Leggerissima essudazione	Leggerissima essudazione	Leggerissima essudazione	Leggerissima essudazione	Leggerissima essudazione
<b>MONOGLICERIDE ACETILATO 67,5phr</b>	Leggera essudazione	Leggera essudazione	Leggera essudazione	Leggera essudazione	Leggera essudazione
<b>CARDANOLO ACETATO 67,5phr</b>	Leggera essudazione	Leggera essudazione (poco meno del Radia)	Leggera essudazione (poco meno del Radia)	Leggera essudazione (poco meno del Radia)	Leggera essudazione (come Radia)
<b>Plastificante USA 67,5phr</b>	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione	No essudazione

Si può osservare come DINP, GRINDSTED® SOFT-N-SAFE e Plastificante USA sono i plastificanti più affini con la matrice polimerica e che essudano meno (o non essudano proprio). Non si è evidenziata essudazione nemmeno nel OLIO DI COLZA caricato e nel POLYSORB ID ® 37 caricato, ma nei corrispondenti trasparenti si ha una leggera essudazione così come nel MONOGLICERIDE ACETILATO (sia caricato che non caricato) e nel CARDANOLO (sia caricato che non caricato). Si parla in ogni caso di leggere essudazioni, in nessun caso si è trovato il vetro bagnato (segno di una notevole essudazione e quindi di una incompatibilità tra plastificante e PVC).

## **3.6. PROPRIETÀ TERMICHE**

### **3.6.1. STABILITÀ TERMICA DINAMICA**

Il test necessario per appurare l'effetto "fast-fusing" è la stabilità termica dinamica. Questo test viene eseguito con un plastografo o meglio detto "Brabender" che simula il processo di fusione e di gelificazione del dry blend all'interno della vite di un estrusore, monitorando per tutto l'intervallo di tempo della prova sia la temperatura del fuso sia il momento torcente applicato alle due viti rotanti secondo la norma ASTM D 2396.



*Figura 14 - Brabender*

In base al materiale che si sta testando si dovranno individuare dei parametri adatti alla prova quali la temperatura, il numero dei giri delle viti, la durata del test e la quantità di materiale caricato (si usa il dry blend, non sfoglie calandrate).

Dal test si otterrà in seguito una curva dell'andamento del momento torcente in funzione del tempo, dalla quale si potrà determinare il punto di inizio gelificazione e il punto di fine gelificazione utili per poter ipotizzare il comportamento di tale materiale in fase di produzione.

Inoltre dall'aspetto finale del materiale, alla fine della prova, si può avere una conferma o una spiegazione dei dati rilevati dallo strumento: infatti il materiale può presentare delle bruciature oppure può non essere ben gelificato.

I parametri di esecuzione della prova sono:

Temperatura = 90°C

Velocità di rotazione rotori = 60 rpm

Durata prova = 15 minuti

Quantità di materiale da inserire: si ottiene moltiplicando il peso specifico del dry blend per 50.

Come output otteniamo grafici che mettono in evidenza il valore del momento torcente in relazione al tempo, e quindi il punto di inizio gelificazione:

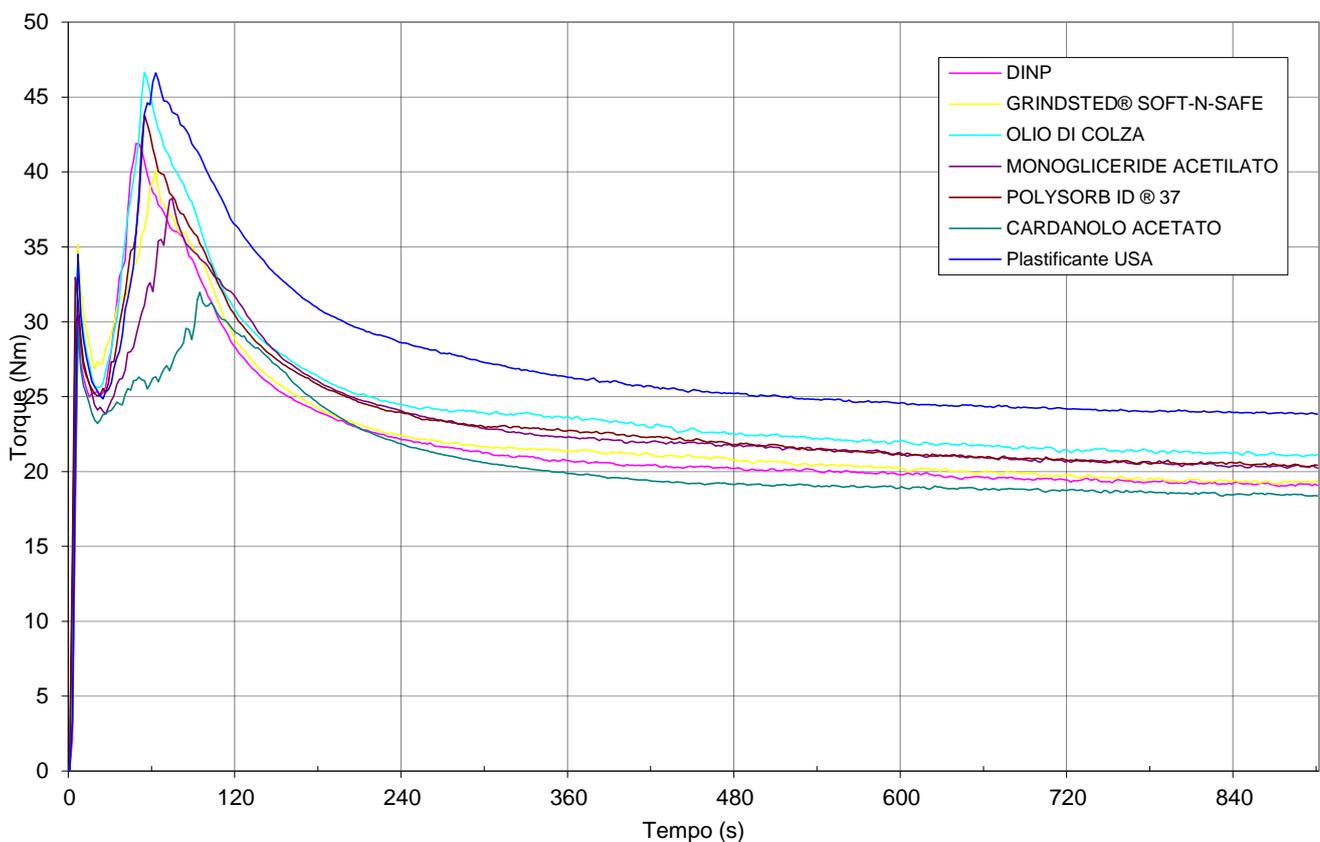
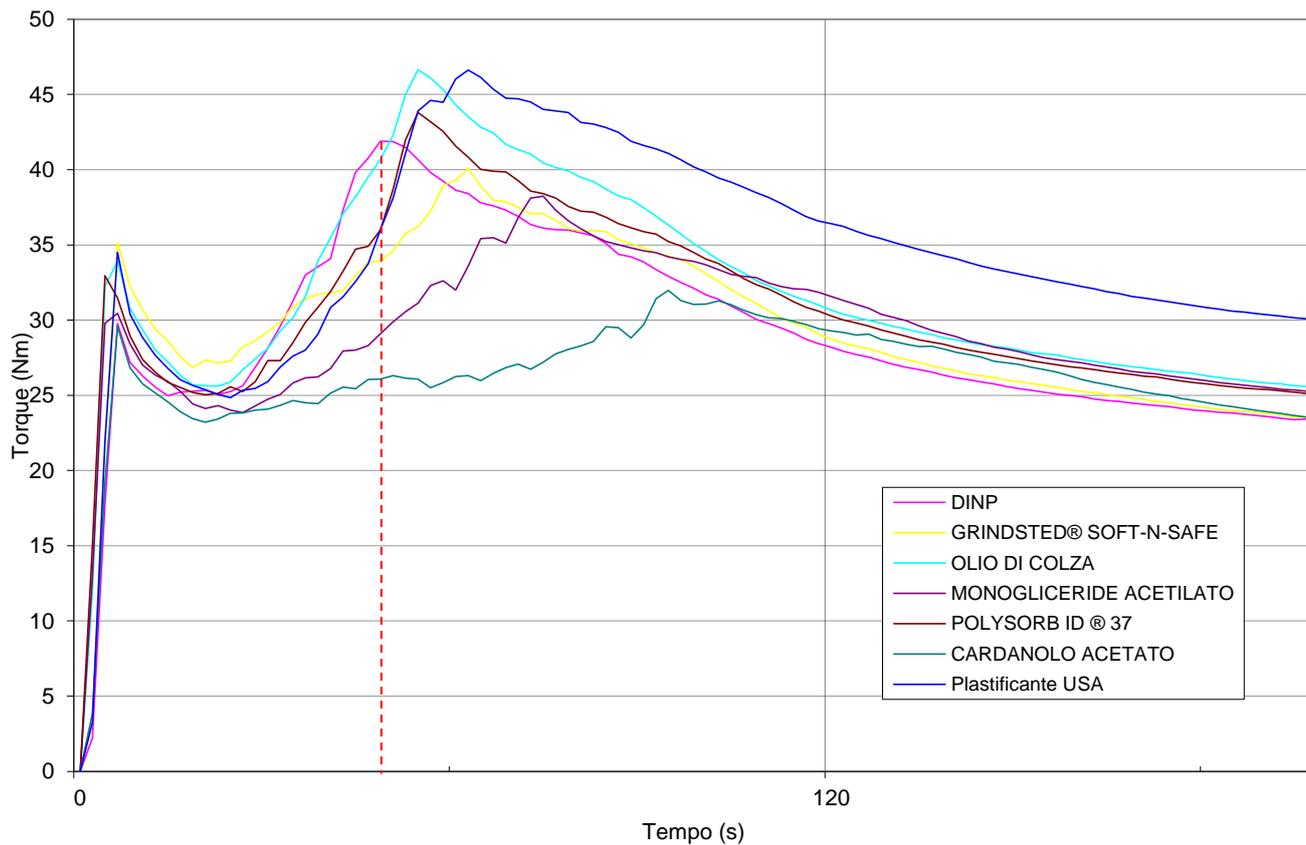
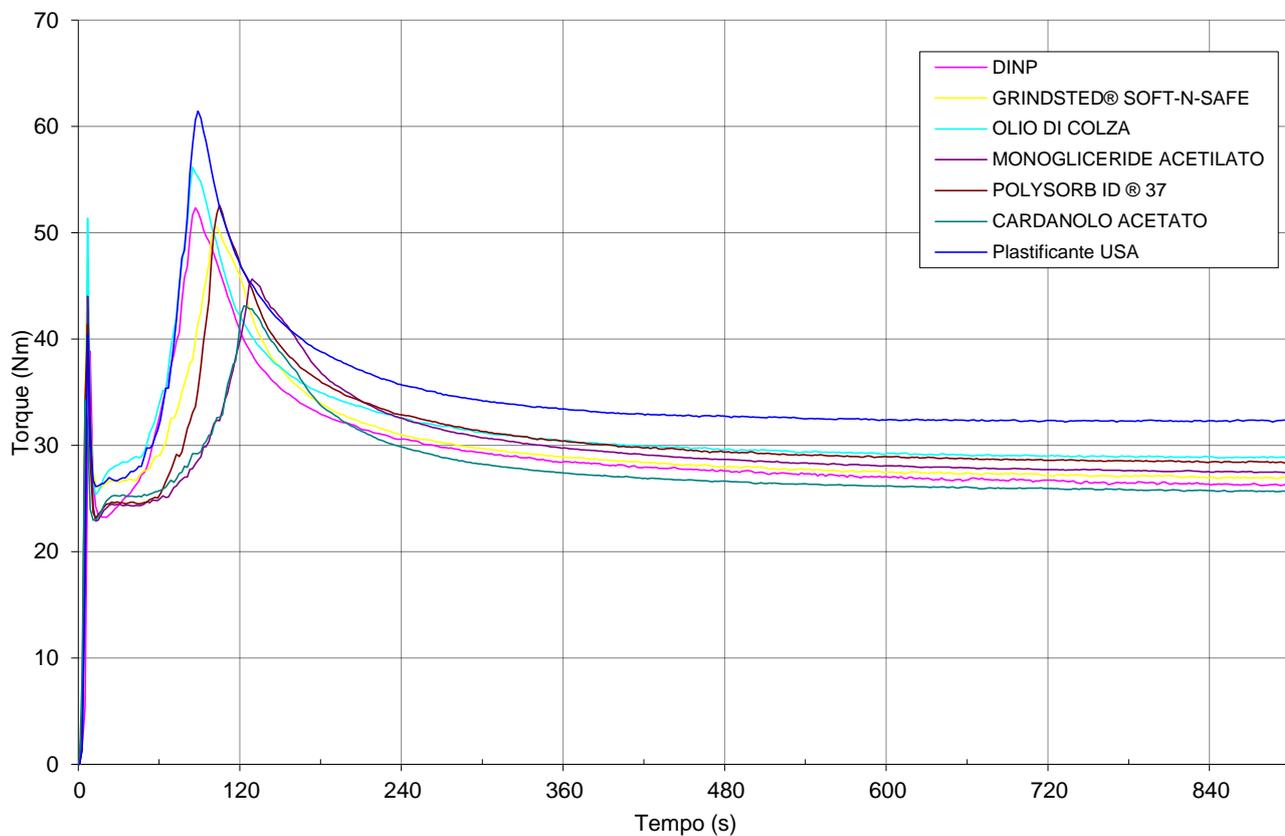


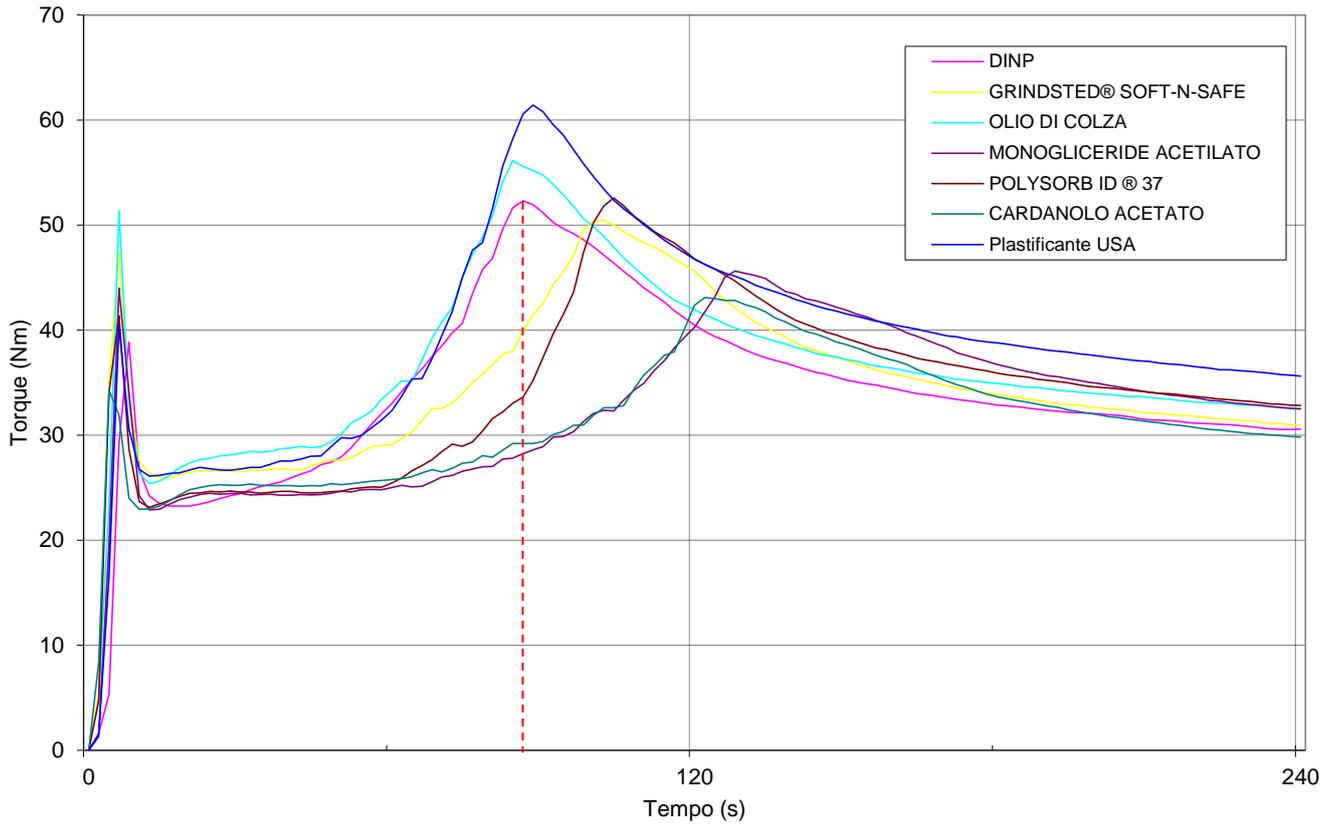
Figura 15 - COPERTURA



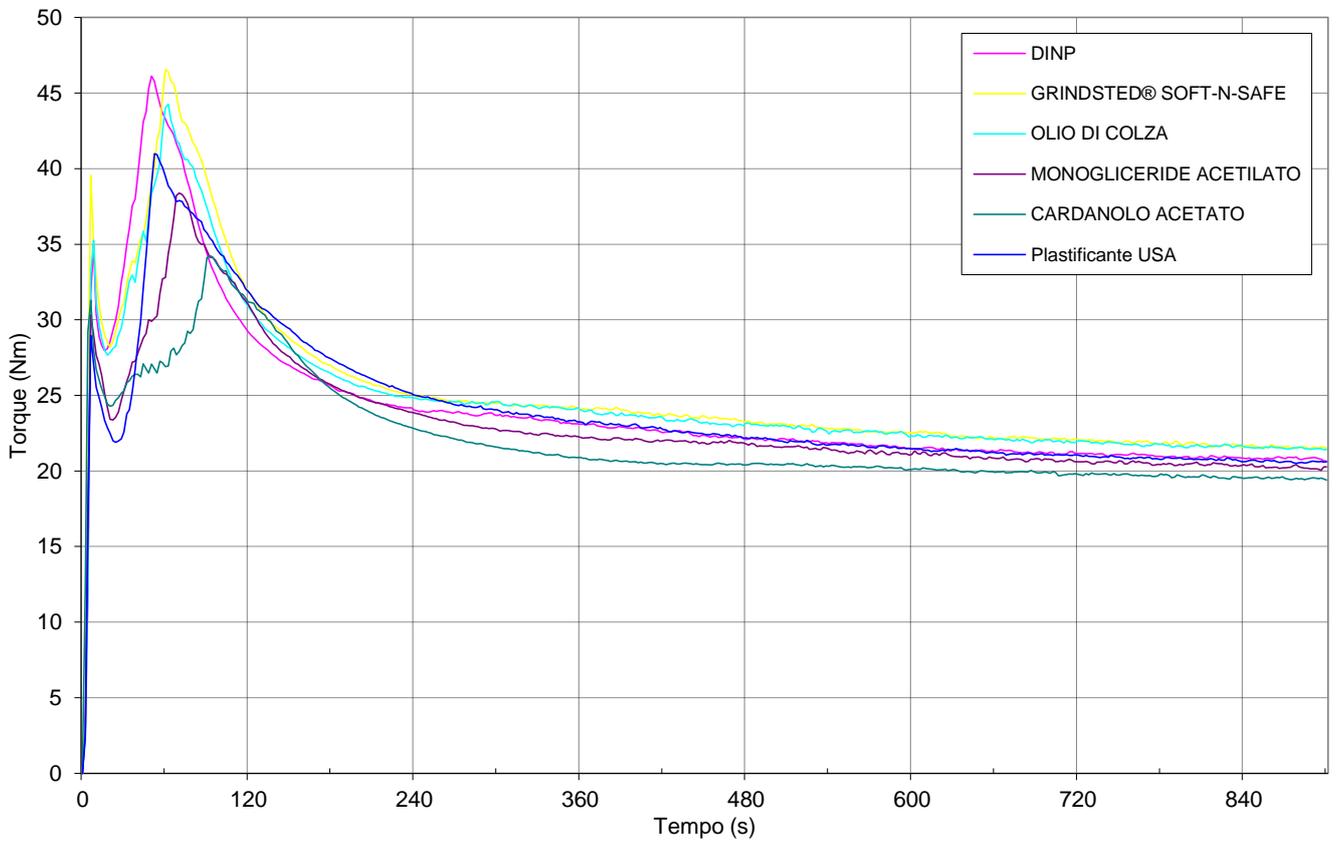
**Figura 16 - Zoom COPERTURA**



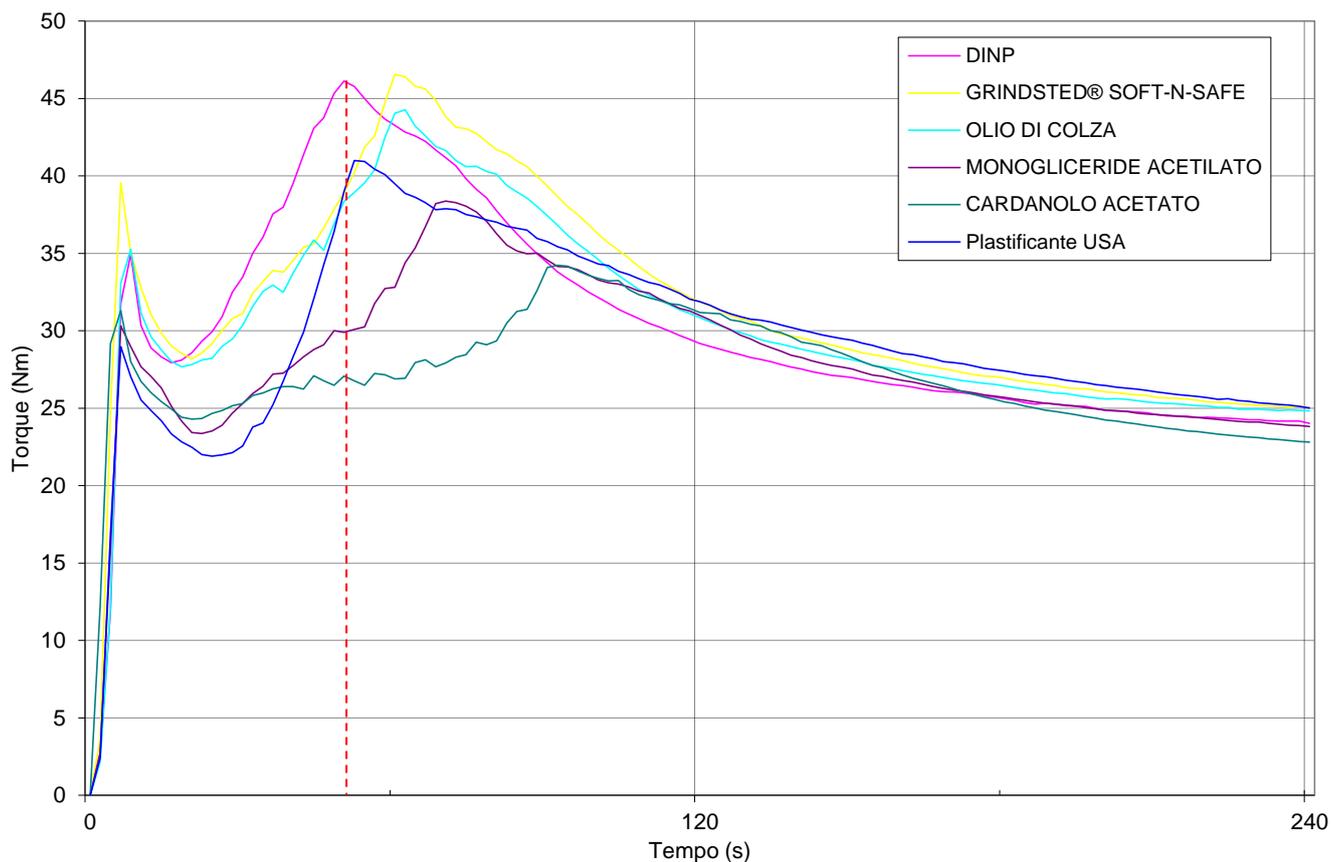
**Figura 17 - SOTTOSTRATO**



**Figura 18 - Zoom SOTTOSTRATO**



**Figura 19 - Formulazioni a 67.5 phr**



**Figura 20** - Zoom formulazioni a 67.5 phr

È interessante notare come lo standard DINP sia sempre il primo a raggiungere il picco di gelificazione (anticipa la gelificazione rispetto agli altri).

Particolare è il plastificante USA che con 55,7 phr (copertura) ha il picco del torque più alto e spostato in avanti rispetto allo standard mentre con 67,5 phr il picco è sulla stessa linea temporale dello standard ma è sotto in termini di torque.

### 3.6.2. TEST AL QUV

L'invecchiamento è definito come il processo di deterioramento dei materiali dovuto agli effetti combinati di radiazioni solari, calore, ossigeno, acqua, micro-organismi e inquinanti atmosferici. Nonostante i meccanismi di degradazione possano variare da un polimero all'altro, il risultato finale è sempre lo stesso: discolorazione, infragilimento, aumento delle perdite dielettriche.

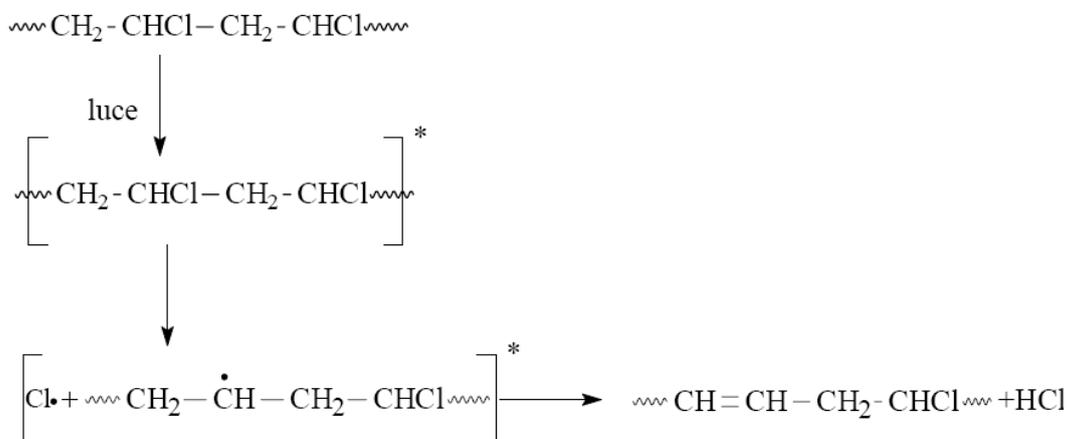
Il PVC contiene solo legami singoli (C-C, C-H, e C-Cl), che assorbono nel lontano ultravioletto, ossia a lunghezze d'onda inferiori a 200nm, quindi non dovrebbe degradarsi ad opera della radiazione solare. In realtà, se lastre di PVC vengono esposte alla luce del sole,

esse si deteriorano in poche settimane ed il materiale diventa fragile ed intensamente colorato, a causa della formazione di sequenze di doppi legami coniugati che, avendo un marcato potere cromoforo, provocano appunto lo svilupparsi progressivo della colorazione.

In presenza di aria, seguono comunque alla formazione delle catene polieniche, fenomeni secondari ossidativi a carico principalmente del doppio legame, con formazione di radicali liberi e gruppi carbossilici, i quali ultimi concorrono anch'essi allo sviluppo del colore. L'ossidazione provoca dapprima sia la depolimerizzazione che la parziale reticolazione delle catene polimeriche. Quest'ultima in particolare diminuisce la compatibilità dei plastificanti con il PVC che quindi essudano e il prodotto appiccica.

La presenza di imperfezioni è responsabile del processo di assorbimento della radiazione luminosa nel visibile e di conseguenza del processo di degradazione fotochimica con eliminazione di cloruro di idrogeno e formazione di sequenze di doppi legami coniugati. Anche nel caso della degradazione fotochimica, il cloruro di idrogeno ha un effetto catalitico.

Il processo è quindi simile a quello della degradazione termica e differisce da esso per lo stadio di inizio:



**Figura 21** - Processo di degradazione ad opera della radiazione solare

La stabilizzazione del PVC alla luce può essere ottenuta in diversi modi: bloccando il cloruro di idrogeno o ricorrendo ad un composto in grado di assorbire e dissipare l'energia della radiazione luminosa.

Con il test al QUV si simula, in modo accelerato, l'irraggiamento solare.

Le prove sono atte a riprodurre gli effetti causati dalla luce (nello spettro dell'ultravioletto) e dall'umidità condensata. Si usano lampade fluorescenti che forniscono radiazioni con

lunghezze d'onda centrate nello spettro dell'ultravioletto. Sebbene le radiazioni UV costituiscano solamente il 5% della normale luce irraggiata dal sole che colpisce la superficie terrestre, il loro effetto è considerevole alla lunga sulla vita del manufatto in PVC.

Bisogna però considerare che ad oggi non si può fare nessuna correlazione diretta tra la durata del condizionamento accelerato e l'esposizione effettiva in ambiente esterno, possiamo solo fare delle ipotesi e delle considerazioni sullo stato dei provini e sul loro confronto.

La permanenza dei provini all'interno del QUV può determinare vari tipi di effetti: cambiamenti del colore, perdita di lucentezza, perdita di plastificante, screpolature, rotture...

I campioni simulanti copertura sono alloggiati in apposite postazioni all'interno dello strumento e sottoposti ad un ciclo di 6 ore di esposizione ai raggi UVA (50°C) seguite da 2 ore di condensa per un totale di 1176 ore (7 settimane); ogni settimana si sono prelevati i campioni dallo strumento.

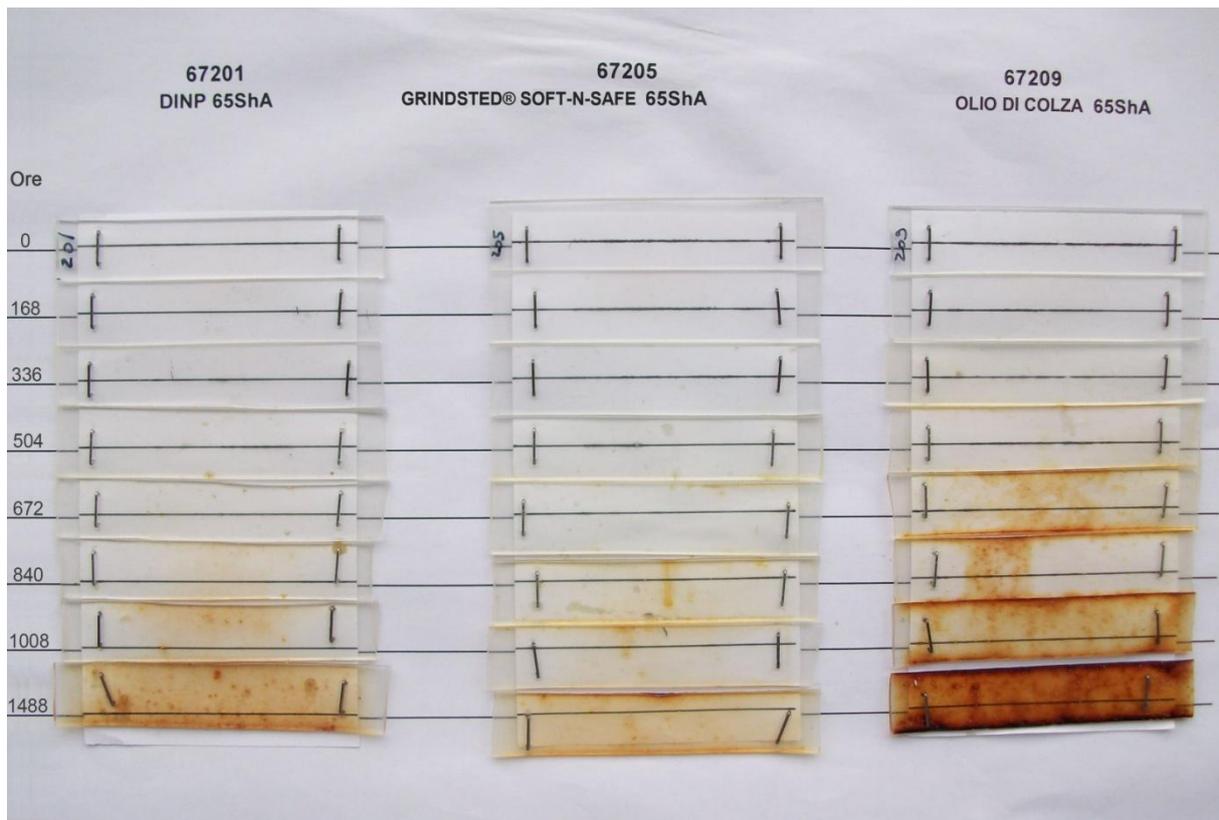
Gli effetti riscontrati sono riportati nella *Tabella 6* e nelle *Figure 23, 24 e 25*.



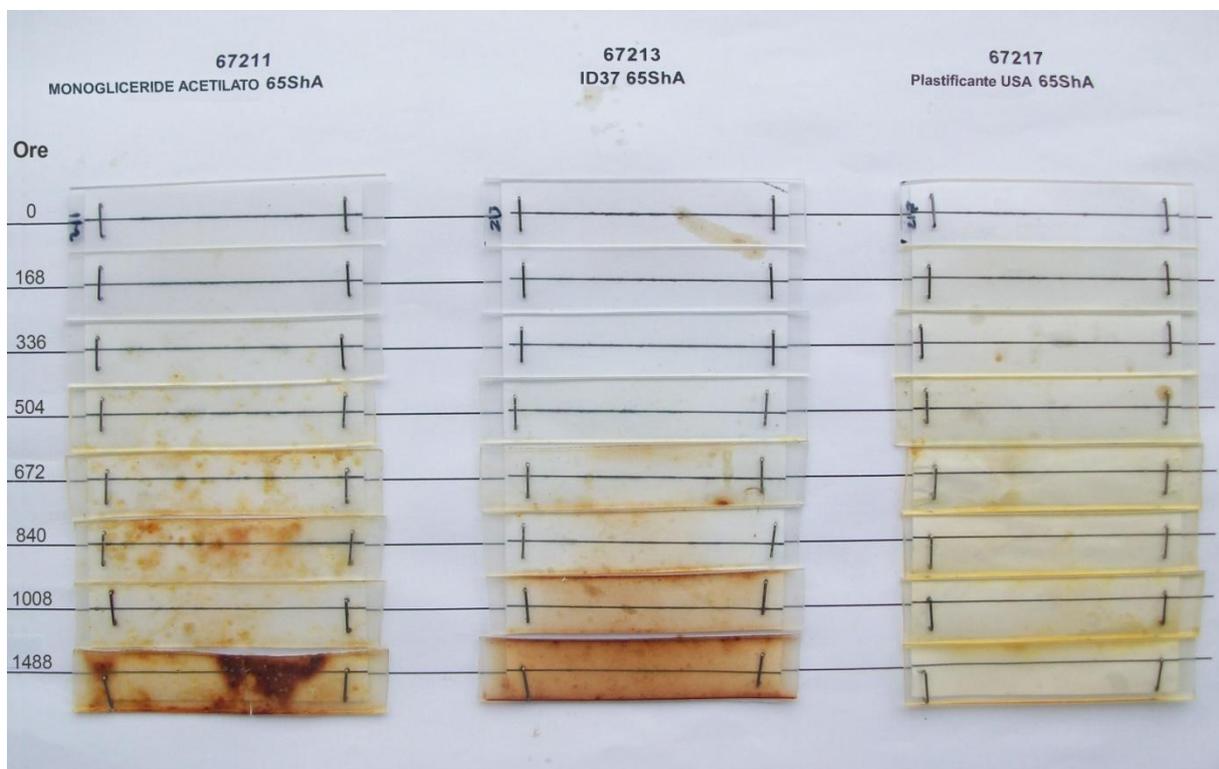
**Figura 22 - Particolare del QUV**

**Tabella 6 - Esito estrazioni dei campioni nel test al QUV**

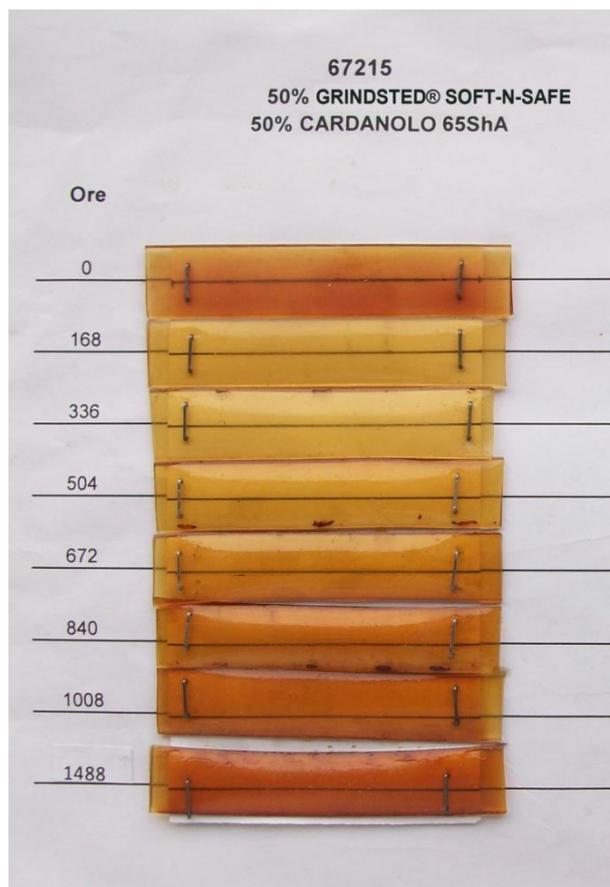
	168 h	336 h	504 h	672 h	840 h	1008 h	1488 h
<b>DINP</b>	ok	opacità quasi impercettibile	opacità quasi impercettibile	opacità ed campione diventa appiccicoso, notevolmente più che nelle estrazioni precedenti	Comparsa alone giallastro, appiccicoso con puntinature giallo intenso	Aumento dell'alone giallo e delle puntinature, appiccicoso	Aumento considerevole dell'alone giallo e delle puntinature, appiccicoso
<b>GRINDSTED® SOFT-N-SAFE</b>	ok	opacità quasi impercettibile	opacità quasi impercettibile	campione leggermente appiccicoso e manifesta una leggera opacità	leggermente appiccicoso, alone giallastro con puntini gialli	alone giallastro e puntinature più scure, appiccicoso	alone giallastro più esteso e puntinature più scure, appiccicoso
<b>OLIO DI COLZA</b>	opacizza leggermente	opacizza e ingiallisce leggermente e forma puntini gialli	opacizza e ingiallisce leggermente e forma puntini gialli	campione molto appiccicoso, ingiallito a zone	molto appiccicoso con puntini aranciati e zone con ingillimento	il campione ha un alone molto intenso di colore arancio scuro con zone più intense, appiccicoso	campione quasi completamente di colore marrone, appiccicoso
<b>MONOGLICERIDE ACETILATO</b>	opacizza leggermente	opacizza e ingiallisce leggermente e forma puntini gialli	opacizza e ingiallisce leggermente e forma puntini gialli	campione appiccicoso con accrescimento dei puntini gialli già presenti nelle estrazione precedenti	essudazione molto abbondante con aumento delle puntinature gialle rispetto precedenti estrazioni	abbondante essudazione, con alone puntinato	abbondante essudazione, campione irrigidito, presenta una macchia marrone molto estesa
<b>ID37</b>	ok	opacità quasi impercettibile	opacità e leggero ingiallimento	campione appiccicoso con probabile essudazione ingiallito a zone	campione appiccicoso (essudazione) con leggero ingiallimento	alone aranciato più intenso della volta precedente, abbondante essudazione	alone aranciato/marrone molto più intenso, abbondante essudazione
<b>CARDANOLO ACETATO</b>	forte essudazione, perde colore, appiccica	forte essudazione, perde colore, appiccica molto	forte essudazione, perde colore, appiccica molto, si incurva e trattiene acqua	campione ingiallito e leggermente appiccicoso	campione molto appiccicoso, irrigidito ha assunto una colorazione più scura, notevole essudazione	campione irrigidito appiccicoso e della colorazione più scura del campione precedente	campione irrigidito appiccicoso e della colorazione più scura del campione precedente
<b>Plastificante USA</b>	impercettibile essudazione, ingiallito leggermente	non è peggiorato rispetto a prima, forma puntini trasparenti	opacità e leggero ingiallimento	il campione suda plastificante, appiccicoso, irrigidito rispetto alle estrazioni precedenti	campione appiccicoso, leggero ingiallimento	leggero ingiallimento generalizzato, poco appiccicoso	leggero ingiallimento generalizzato, poco appiccicoso



**Figura 23** - Campioni con DINP, GRINDSTED SOFT-N-SAFE e OLIO DI COLZA dopo prova al QUV



**Figura 24** - Campioni con MONOGLICERIDE ACETILATO, ID37 e Plastificante USA dopo prova al QUV



**Figura 25** - Campioni di CARDANOLO ACETATO dopo prova al QUV

Da quanto è possibile vedere dalle foto, il comportamento del *GRINDSTED® SOFT-N-SAFE* è paragonabile se non addirittura migliore rispetto al comportamento del DINP: infatti il viraggio del colore e le condizioni superficiali dei campioni sono migliori rispetto lo standard. Gli altri plastificanti invece presentano una sensibile variazione già a 672 ore di esposizione. Fa eccezione il *Plastificante USA* che ingiallisce per primo (già a 168 ore di esposizione) ma poi degrada molto più lentamente rispetto agli altri risultando il migliore a 1488 ore di esposizione, mantiene cioè alla lunga le caratteristiche invariate.

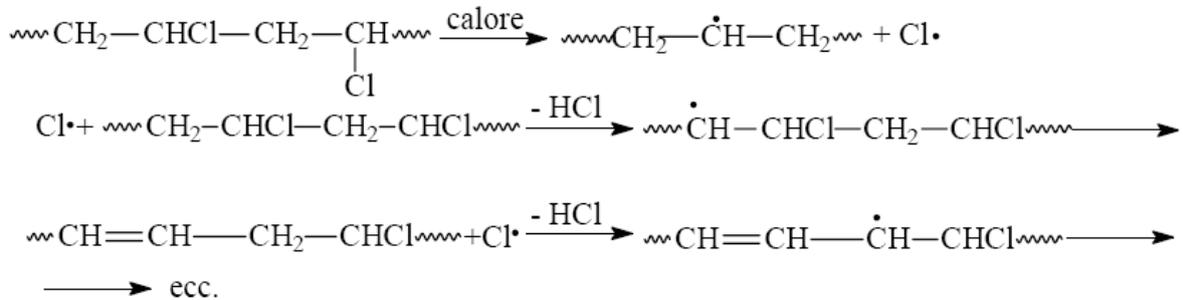
### 3.6.3. STABILITÀ TERMICA STATICA

Il maggior svantaggio nell'uso del PVC è la sua instabilità termica; infatti, a temperature di processo (circa 100°C) subisce una reazione di degradazione chiamata deidroclorinazione; in altre parole avviene la liberazione di acido cloridrico (HCl). Ciò determina un abbassamento delle proprietà meccaniche e una decolorazione, sebbene la perdita in peso dovuta a questo processo sia trascurabile.

I legami C-Cl sono i primi a rompersi, data la loro minore energia. Successivamente avviene l'eliminazione di cloruro di idrogeno e la formazione di un sistema di doppi legami coniugati.

La deidroclorinazione avviene seguendo questi step:

- Perdita di molecole di HCl.
- Formazione di un nuovo doppio legame nella struttura del PVC.
- Perdita di un'altra molecola di HCl.



*Figura 26 - Meccanismo di deidroclorinazione*

La reazione di deidroclorinazione può essere fermata o rallentata inserendo nella miscela sostanze, chiamate stabilizzanti. La stabilizzazione del PVC alla temperatura può essere ottenuta in due modi:

1. Conducendo il processo di polimerizzazione in modo tale da ottenere un materiale avente il minor numero possibile di imperfezioni in catena, ma nella realtà è impossibile attuare ciò, perché non si possono evitare le reazioni di trasferimento al monomero, che sono responsabili della formazione di ramificazioni.
2. Cercando di eliminare l'HCl man mano che si forma in quanto esso agisce da catalizzatore della reazione di deidroclorurazione.

Ci sono vari metodi per verificare la stabilità termica ad alte temperature di una formulazione di PVC-P. La norma di riferimento, UNI EN ISO 305-2002, determina la stabilità termica statica con il test in stufa.

Con questo metodo la stabilità termica viene misurata ponendo campioni di sfoglia di stessa forma dei diversi plastificanti (10 campioni per tipo di plastificante) in una stufa a 180°C e togliendoli ad intervalli di tempo regolari (in questo caso 5 minuti). I campioni tolti dalla stufa e ordinati secondo il tempo di permanenza a 180°C mostreranno uno sviluppo della loro degradazione. Sintomo di una cattiva stabilità termica sarà l'incurimento dei campioni, o addirittura la presenza di bruciature o bolle dovute alla degradazione termica.

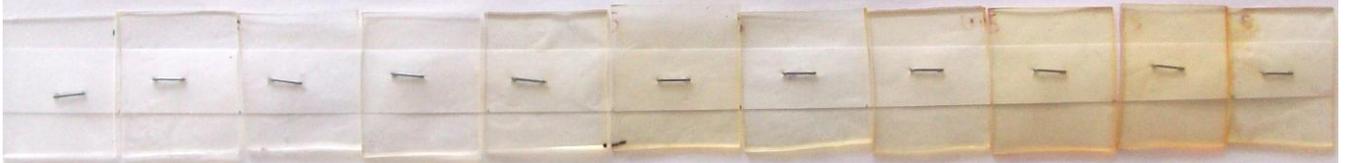
Le modifiche che i campioni hanno subito nei vari step sono riportate nelle *Figure 27 e 28*.

PROVA DI STABILITÀ TERMICA STATICA IN STUFA A 180°C PER 50 MINUTI (UNI-EN ISO 305-2002)

67201 – DINP 65 ShA



67205 – DANISCO GRINDSTED® SOFT-N-SAFE 65 ShA



67209 – OLIO DI COLZA 65 ShA



67211 – MONOGLICERIDE ACETILATO 65 ShA



67213 – ROQUETTE POLYSORB® ID37 65 ShA



67215 – CARDANOLO 65 ShA



67217 – Polimero USA 65 ShA

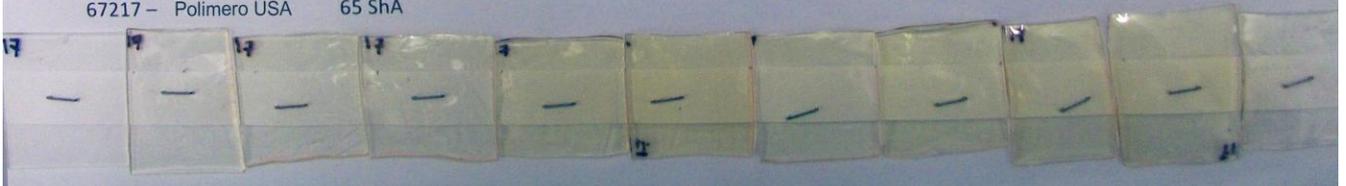


Figura 27 - Campioni simulanti copertura dopo la prova di stabilità termica statica

PROVA DI STABILITÀ TERMICA STATICA IN STUFA A 180°C PER 50 MINUTI (UNI-EN ISO 305-2002)

67203 – DINP *caricato* 80 ShA



67207 – DANISCO GRINDSTED® SOFT-N-SAFE *caricato* 80 ShA



67210 – OLIO DI COLZA *caricato* 80 ShA



67212 – MONOGLICERIDE ACETILATO 80 ShA



67214 – ROQUETTE POLYSORB® ID37 *caricato* 80 ShA



67216 – CARDANOLO *caricato* 80 ShA



67218 – Polimero USA *caricato* 80 ShA



Dalle foto si nota come negli ultimi 3 step del *DINP copertura* vi sia un considerevole degrado improvviso non evidenziato negli altri plastificanti; inoltre nel *plastificante USA copertura* si evidenzia un degrado iniziale già al secondo step che poi però rimane costante e non peggiora nel corso della prova.

Per quanto riguarda i sottostrati non si evidenziano particolari differenze dallo standard (tranne per l'ultimo step che per lo standard è molto degradato). Solito discorso per il *plastificante USA* che ha un degrado iniziale già al secondo step ma che poi si mantiene costante per tutto il test e non peggiora.

Caso particolare per il *CARDANOLO ACETATO* (sia copertura che sottostrato) che essendo già di per sé scuro non si riesce a evidenziare cambiamenti di colore e quindi un eventuale degrado termico.

## 3.7. PROPRIETA MECCANICHE

### 3.7.1. PROVA DI TRAZIONE

Lo sforzo a trazione nei manufatti in PVC plastificato è influenzato sia dal peso molecolare della resina che dalla quantità e dal tipo di plastificante.

Al termine della lavorazione alla calandra si ottengono sfoglie con la tipica struttura orientata causata dalla lavorazione (rotazione dei rulli). Questo è un problema sia per i plastificati sia per i rigidi nel caso debbano essere sottoposti a prove meccaniche (si dovrà, infatti, valutare la resistenza meccanica in entrambe le direzioni, parallela e trasversale, rispetto l'orientazione data dalla calandratura).

Per ogni sfoglia si sono ricavati tre provini longitudinali (di dimensioni predefinite secondo la norma UNI EN ISO 527-1) rispetto la direzione di calandratura e tre provini trasversali. Lo spessore e la larghezza del tratto utile di ogni provino sono stati misurati con un micrometro digitale per poter calcolare l'area della sezione del provino.



Figura 29 - Pressa manuale per produrre i provini

Il provino, posto tra le ganasce del dinamometro, viene allungato lungo il suo asse maggiore a velocità costante finché non si rompe o finché il carico unitario o la deformazione (allungamento) non hanno raggiunto un valore predeterminato. Per tutto il tempo dell'esecuzione dell'esperimento la macchina di prova misura il carico sostenuto dal provino e l'allungamento.

Il carico unitario sostenuto dal provino è:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

$\sigma$  è il valore del carico unitario a trazione in questione, espresso in MPa,  $F$  è la forza applicata, misurata in N,  $A$  è l'area della sezione iniziale (prima del test) del provino, espressa in  $\text{mm}^2$ .



Figura 30 - Dinamometro

La deformazione  $\varepsilon$  che il provino subisce è definita come:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

$\varepsilon$  è il valore di deformazione in questione, espresso come rapporto dimensionale o in percentuale,  $L_0$  è la lunghezza di misurazione sulla provetta espresso in mm,  $\Delta L$  è l'aumento della lunghezza della provetta tra i segni di misurazione, espresso in mm.

I risultati ottenuti sono riportati nelle *Tablelle 7 e 8*.

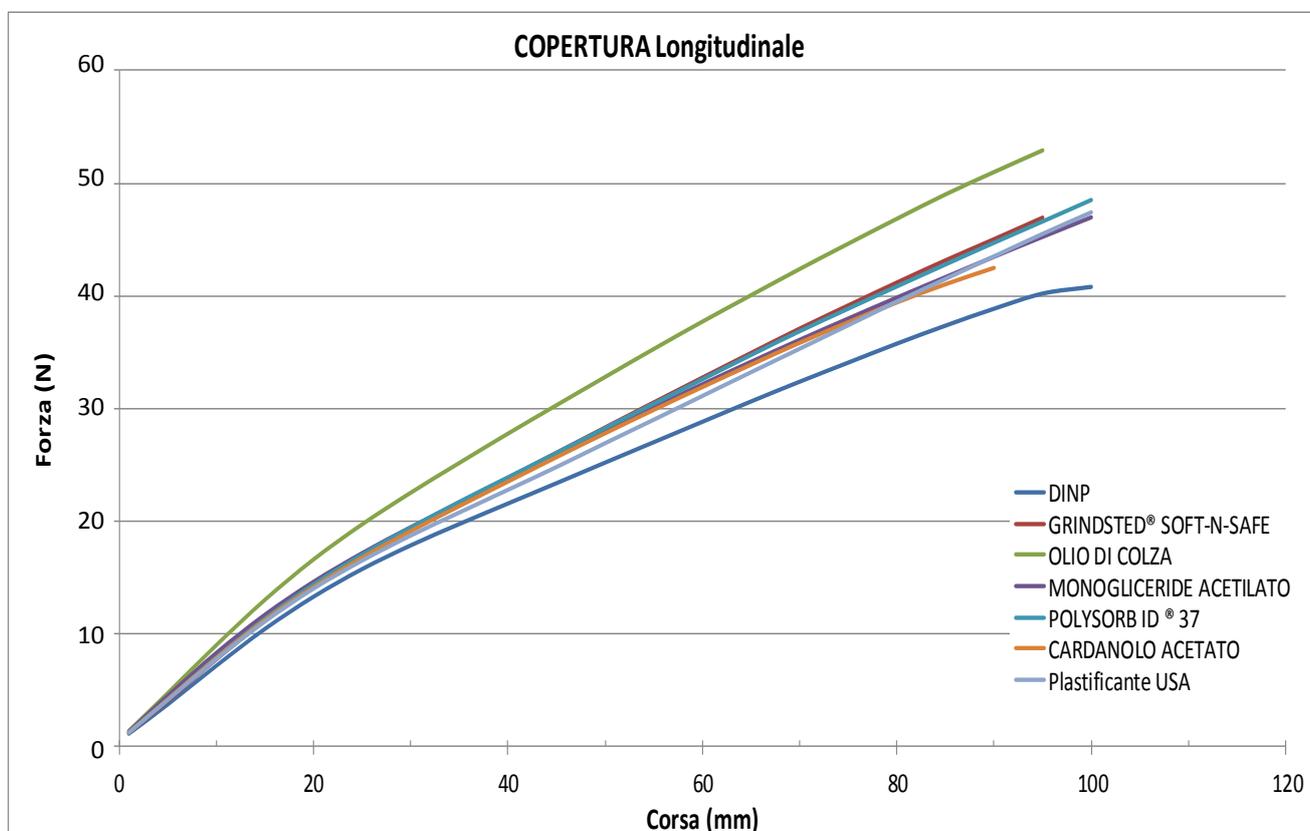
*Tabella 7 - Sforzo e allungamento a carico max per i campioni simulanti copertura*

<b>COPERTURA</b>	Sforzo L (MPa)	Allungamento al Carico Massimo L (%)	Sforzo T (MPa)	Allungamento al Carico Massimo T (%)
DINP	11,055	320,772	10,284	316,376
GRINDSTED® SOFT-N-SAFE	12,105	308,781	11,893	332,055
OLIO DI COLZA	14,307	318,676	14,023	323,238
MONOGLICERIDE ACETILATO	14,363	394,821	13,850	406,899
POLYSORB ID ® 37	15,117	390,279	14,478	405,625
CARDANOLO ACETATO	11,315	290,261	9,719	257,910
Plasticante USA	14,352	426,221	14,487	476,846

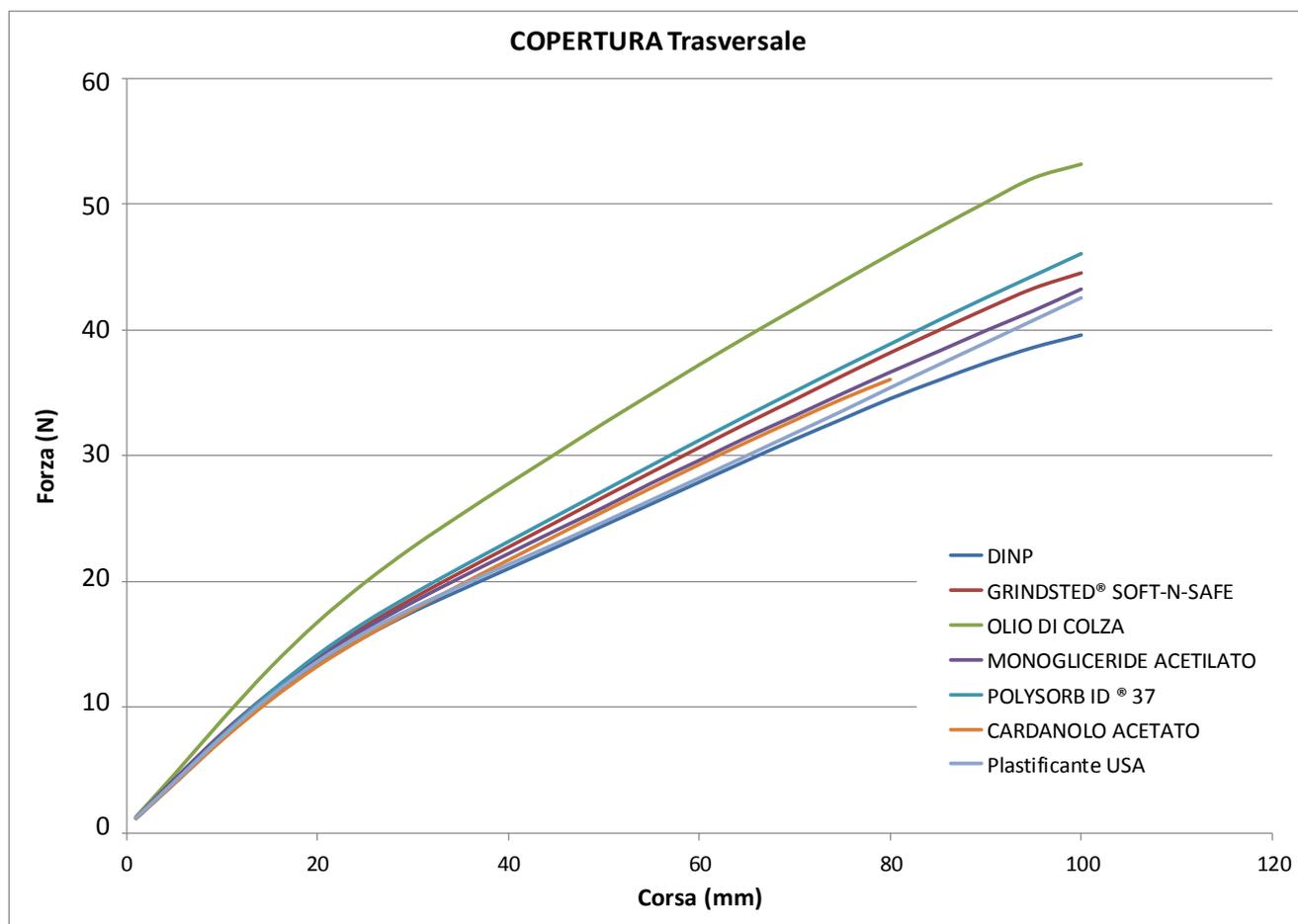
*Tabella 8 - Sforzo e allungamento a carico max per i campioni simulanti sottostrato*

<b>SOTTOSTRATO</b>	Sforzo L (MPa)	Allungamento al Carico Massimo L (%)	Sforzo T (MPa)	Allungamento al Carico Massimo T (%)
DINP	11,371	217,098	10,679	223,784
GRINDSTED® SOFT-N-SAFE	13,668	224,947	12,309	229,883
OLIO DI COLZA	16,546	231,925	14,563	236,432
MONOGLICERIDE ACETILATO	15,102	246,415	13,997	262,225
POLYSORB ID ® 37	17,028	269,015	15,661	275,192
CARDANOLO ACETATO	12,618	200,468	11,015	208,738
Plasticante USA	14,448	241,511	12,510	278,338

I grafici in *Figura 31, 32, 33, 34, 35 e 36* descrivono l'andamento della forza in funzione della corsa delle ganasce della macchina di prova per ogni campione sia in direzione longitudinale sia in quella trasversale.



**Figura 31** - Grafico Forza/Corsa per i campioni longitudinali simulanti copertura



**Figura 32** - Grafico Forza/Corsa per i campioni trasversali simulanti copertura

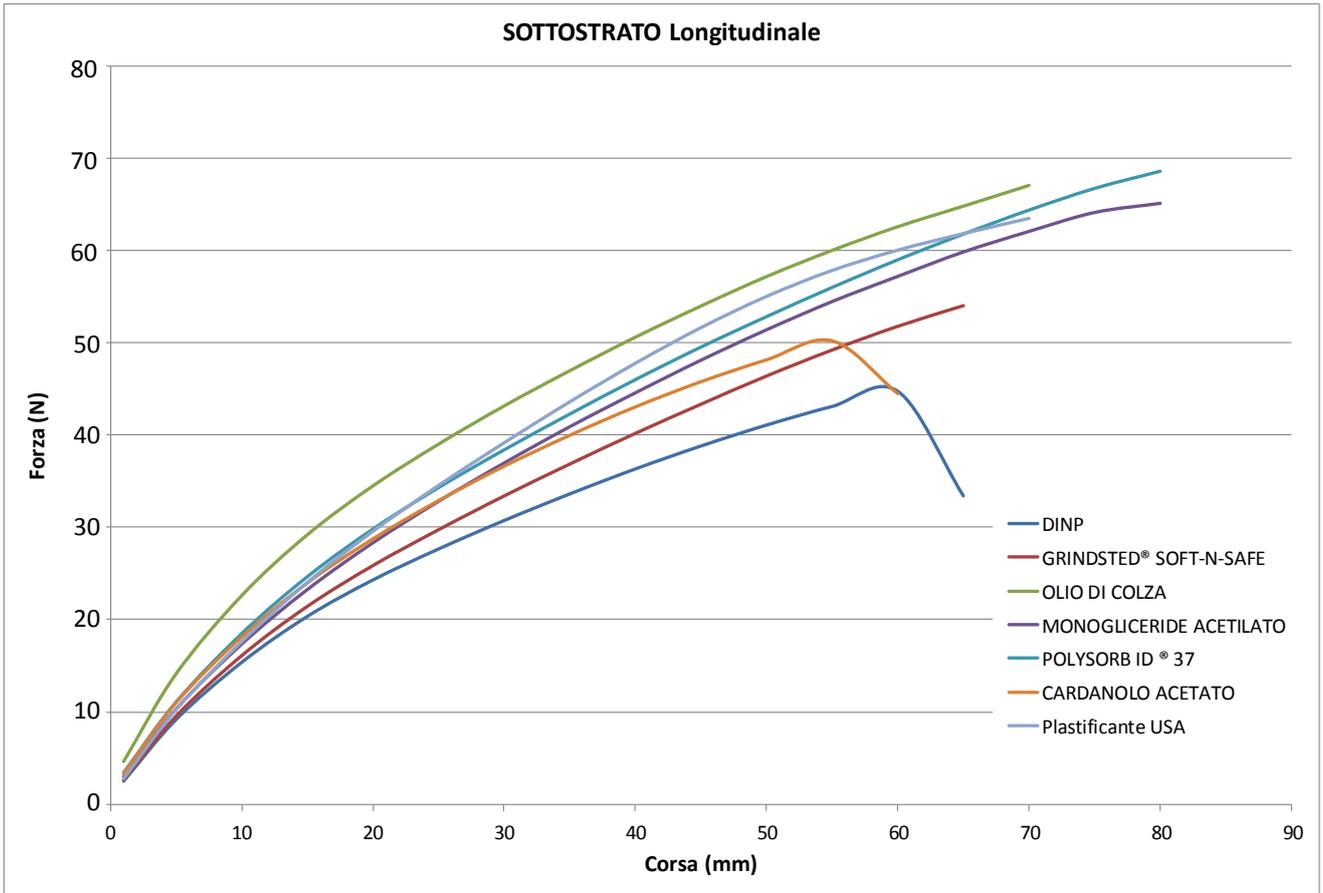


Figura 33 - Grafico Forza/Corsa per i campioni longitudinali simulanti sottostrato

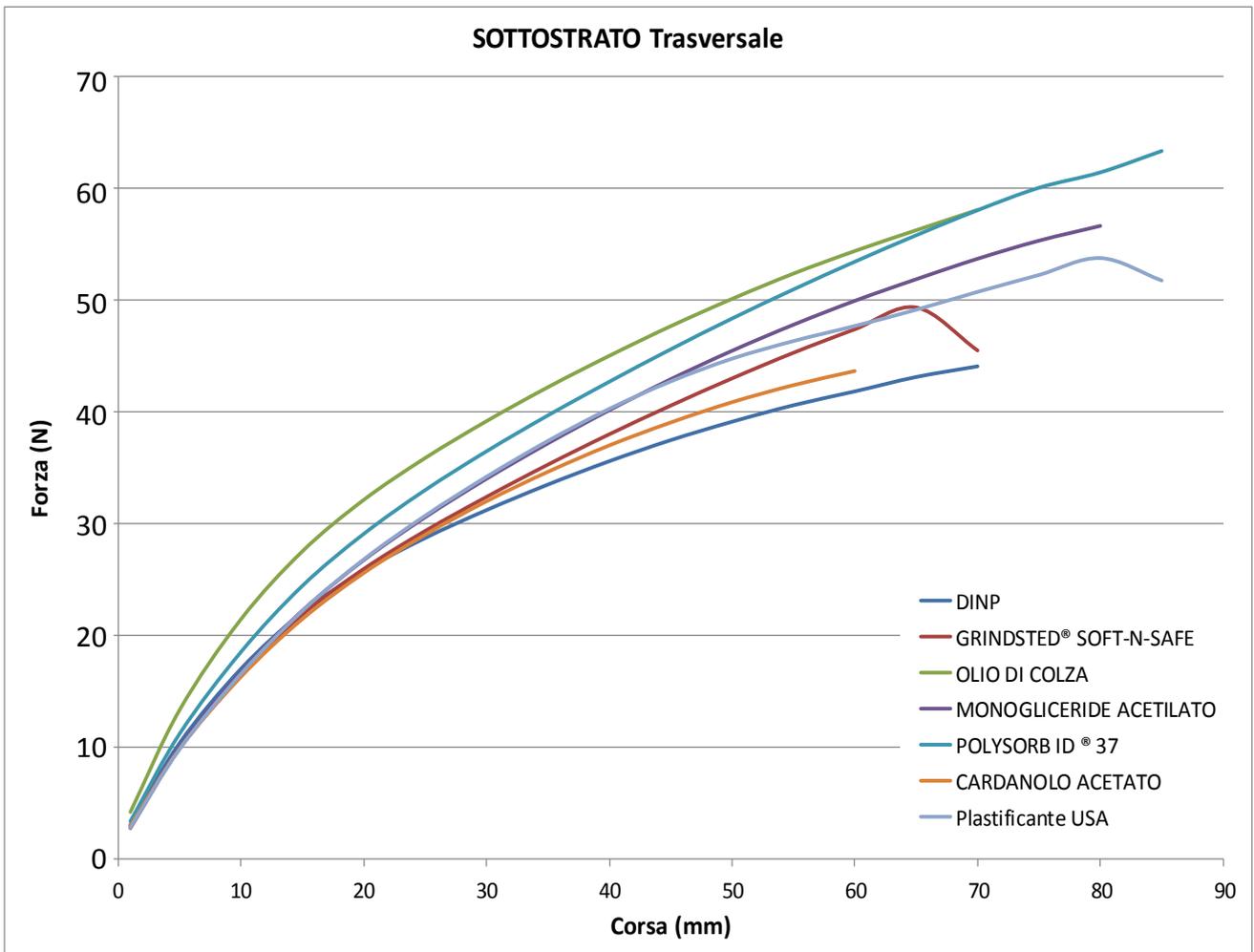


Figura 34 - Grafico Forza/Corsa per i campioni trasversali simulanti sottostrato

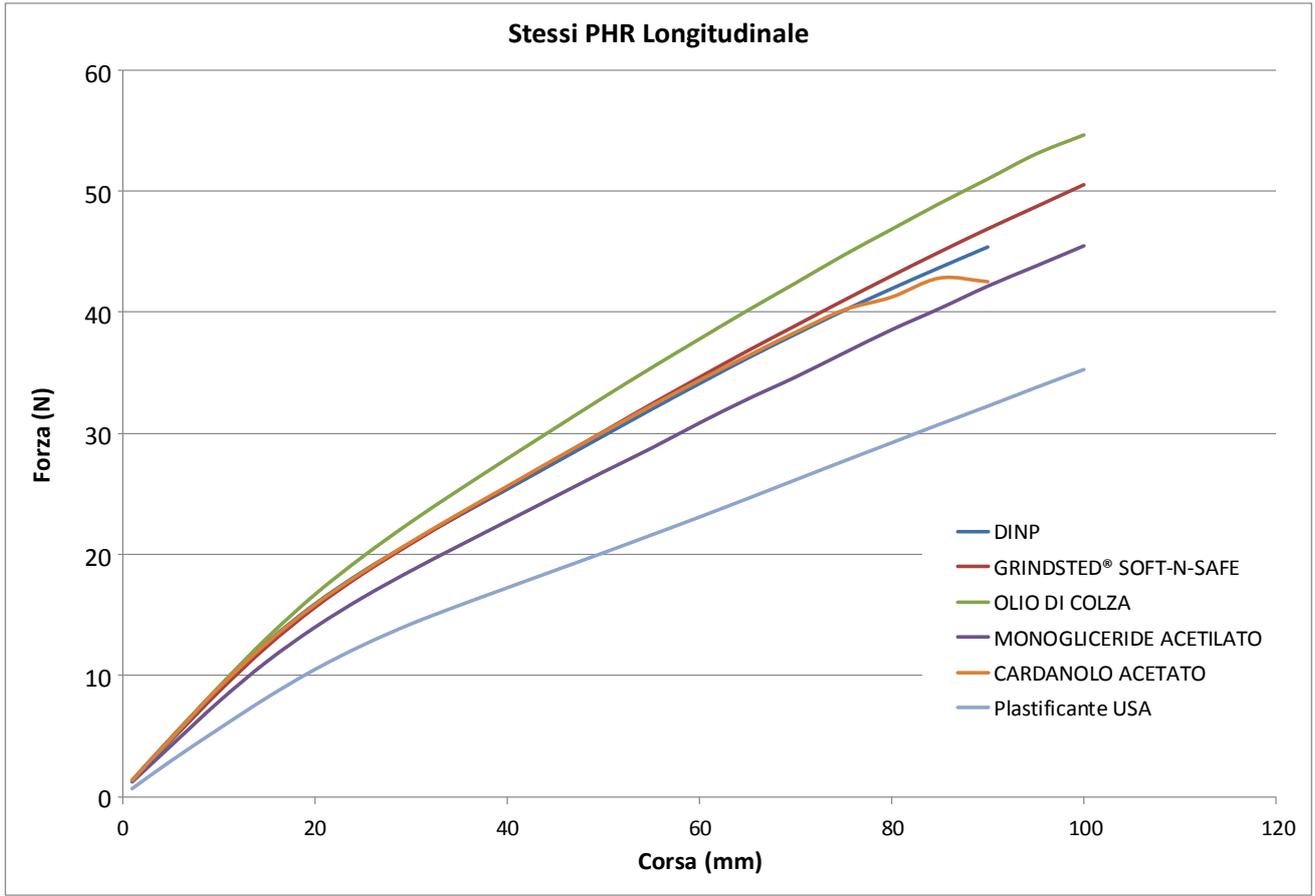


Figura 35 - Grafico Forza/Corsa per i campioni a stessi phr di plastificante longitudinali

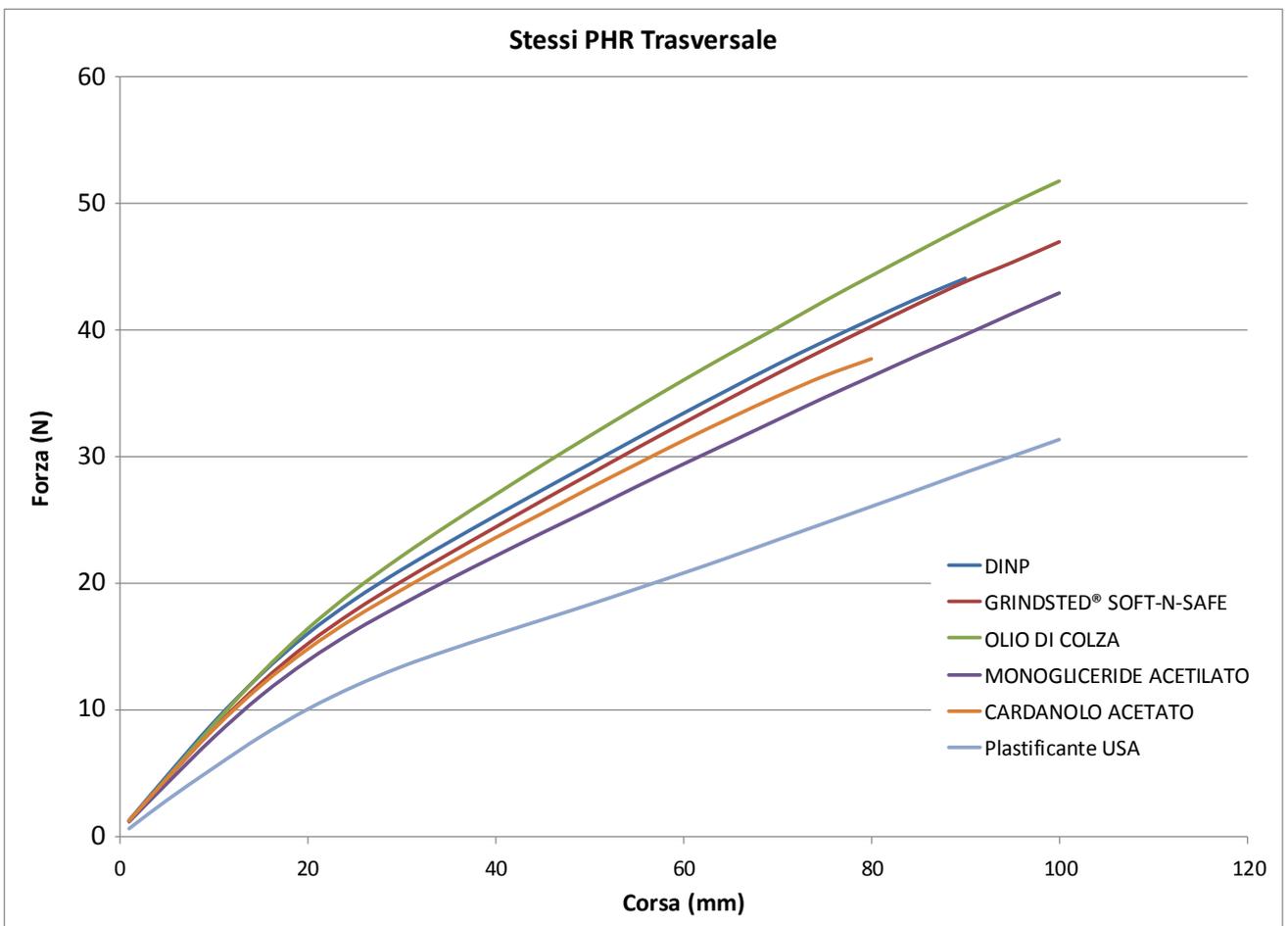


Figura 36 - Grafico Forza/Corsa per i campioni a stessi phr di plastificante trasversali

A parità di resina utilizzata, lo sforzo e l'elongazione a rottura dipendono primariamente dalla quantità e dal tipo di plastificante contenuto nella formulazione.

Osservando i risultati, la prima considerazione da fare è che il carico a rottura per i provini longitudinali alla direzione di calandratura è superiore rispetto ai provini trasversali ma l'allungamento massimo (a rottura) dei trasversali è superiore rispetto a quello dei longitudinali, sia per quanto riguarda le coperture che per i sottostrati.

Da sottolineare le ottime prestazioni dei plastificanti vegetali, in particolare risultano essere migliori dello standard *DINP*, sia per copertura che per sottostrato. Le migliori caratteristiche meccaniche sono risultate dall'analisi del *POLYSORB ID*® 37.

## 3.8. TEST DI COMPATIBILITÀ

### 3.8.1. MELT FLOW RATE

La misura del Melt Flow Rate (MFR) secondo la norma ASTM D 3364 consiste nel misurare la portata ovvero la quantità di polimero fuso che fuoriesce da un ugello di dimensioni ben definite sotto un carico costante in un tempo prestabilito, 10 minuti. Il sistema di misurazione è basato sulla valutazione continua della posizione del pistone effettuata tramite un sistema ad encoder. Con il PVC la difficoltà di misurazione del MFR è dovuta alla sua instabilità che richiede condizioni di prova particolari (175°C) e alla sua corrosività (sviluppo di HCl ad alta temperatura) che richiede materiali speciali per lo strumento nonché un'accurata pulizia dello stesso prima e dopo l'utilizzo. I parametri di prova impostati sono i seguenti:

- Temperatura: 175°C
- Peso caricato: 20kg
- Lunghezza ugello: 25,4 mm
- Massa introdotta: 6,5g
- Tempo di preriscaldamento senza peso: 240s
- Posizione dell'encoder all'inizio delle misurazioni: 35mm
- Posizione dell'encoder alla fine delle misurazioni: 15mm
- Intervalli di misura: 15



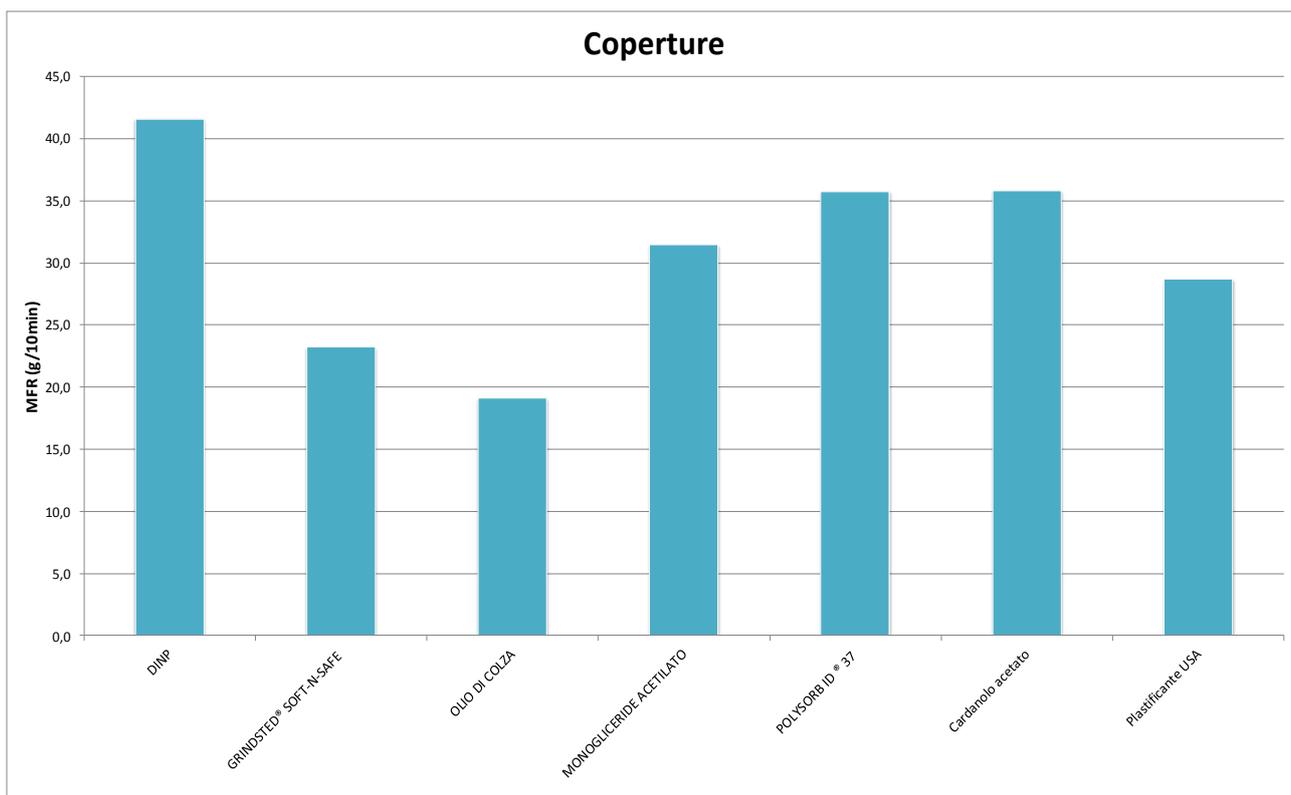
Figura 37 - Strumento di misura di MFR

Delle quindici misurazioni effettuate dallo strumento, non si considerano le prime due e le ultime due. I risultati ottenuti sono riportati nella *Tabella 9*.

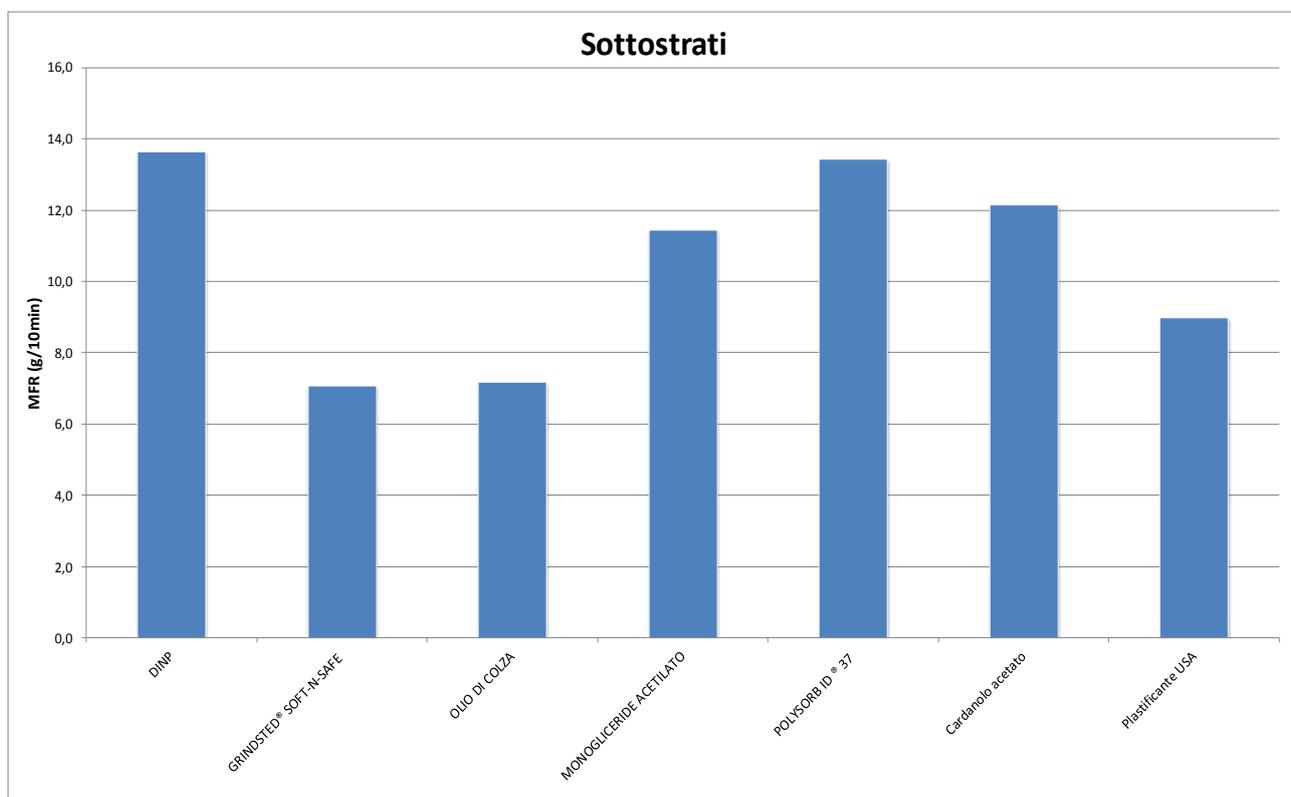
*Tabella 9 - Valori di MFR per i vari plastificanti*

<b>Plastificante</b>	<b>Durezza</b>	<b>MFR (g/10min)</b>
DINP	65 ShA	41,593
DINP	75 ShA	18,461
DINP	80 ShA	13,625
DINP	85 ShA	8,612
GRINDSTED® SOFT-N-SAFE	65 ShA	23,234
GRINDSTED® SOFT-N-SAFE	75 ShA	9,510
GRINDSTED® SOFT-N-SAFE	80 ShA	7,068
GRINDSTED® SOFT-N-SAFE	85 ShA	5,829
Olio di colza	65 ShA	19,127
Olio di colza	80 ShA	7,160
Monogliceride acetilato	65 ShA	31,457
Monogliceride acetilato	80 ShA	11,431
POLYSORB ID ® 37	65 ShA	35,753
POLYSORB ID ® 37	80 ShA	13,410
Cardanolo acetato	65 ShA	35,820
Cardanolo acetato	80 ShA	12,138
plastificante USA	65 ShA	28,699
plastificante USA	80 ShA	8,957

Meno il compound rimane all'interno dell'estrusore, meno probabilità ci saranno che degradi e questo è un vantaggio sia in termini di prestazioni, sia in termini di quantità di manufatti prodotti nel tempo.



**Figura 38** - Confronto di MFR dei diversi campioni simulanti copertura



**Figura 39** - Confronto di MFR dei diversi campioni simulanti sottostrato

Nel dettaglio si riscontra una maggior velocità di flusso con il DINP. Anche i campioni con ID37 presentano una notevole fluidità. Una spiegazione di una diversa fluidità tra i vari campioni con i diversi plastificanti può essere l'essudazione di plastificante a causa dell'elevata temperatura: il plastificante infatti si attacca alle pareti dello strumento e facilita lo scorrere del fuso. Questo è sicuramente il caso del Cardanolo che si è visto dagli altri test presentare una essudazione ad alte temperature e che in questo caso anche se è in taglio con un plastificante che da bassa fluidità, presenta un MFR elevato.

### 3.8.2. COMPORTAMENTO IN AMBIENTI AD ALTA UMIDITÀ

Questo test fornisce un altro metodo per verificare la stabilità e l'essudazione di plastificante da campioni in PVC, a differenza del loop test questo avviene in condizioni di elevata umidità secondo la norma ASTM D 2383. Si sono preparati 20 provini di dimensioni 5x5cm, uno per ogni sfoglia: questi vengono lasciati appesi a bagnomaria all'interno di una vasca con acqua a temperatura costante (T=60°C) per un mese, effettuando periodicamente un controllo visivo e tattile per verificare come reagiscono i diversi campioni in un clima ad alto livello di umidità.

*Tabella 10 - Risultati del test*

Controllo dopo...	Provini		Provini	
<b>64 ore</b>	plastificante USA phr	Opaca. Un po' appiccicosa	plastificante USA 65ShA	Opaca
	MONOG. ACET. phr	Opaca	CARDANOLO ACETATO 65ShA	Nessuna anomalia
	OLIO DI COLZA phr	Opaca	CARDANOLO ACETATO phr	Nessuna anomalia
	GRINDSTED phr	Opaca	plastificante USA 80ShA	Nessuna anomalia
	DINP phr	Opaca	CARDANOLO ACETATO 80ShA	Nessuna anomalia
	ID® 37 65ShA	Opaca	POLYSORB ID® 37 80ShA	Nessuna anomalia
	MONOG. ACET. 65ShA	Opaca	MONOG. ACET. 80ShA	Nessuna anomalia
	OLIO DI COLZA 65ShA	Opaca	OLIO DI COLZA 80ShA	Nessuna anomalia
	GRINDSTED 65ShA	Opaca	GRINDSTED 80ShA	Nessuna anomalia
	DINP 65ShA	Opaca. Un po' appiccicosa	DINP 80ShA	Nessuna anomalia
<b>162 ore</b>	plastificante USA phr	Opaca. Un po' appiccicosa	plastificante USA 65ShA	Opaca. Un po' appiccicosa
	MONOG. ACET. phr	Opaca	CARDANOLO ACETATO 65ShA	Appiccica molto
	OLIO DI COLZA phr	Molto opaca ma la migliore al tatto	CARDANOLO ACETATO phr	Appiccica
	GRINDSTED phr	Opaca. Un po' appiccicosa	plastificante USA 80ShA	Un po' appiccicosa
	DINP phr	Opaca	CARDANOLO ACETATO 80ShA	Un po' appiccicosa
	ID® 37 65ShA	Opaca	POLYSORB ID® 37 80ShA	Un po' appiccicosa
	MONOG. ACET. 65ShA	Opaca	MONOG. ACET. 80ShA	Nessuna anomalia
	OLIO DI COLZA 65ShA	Molto opaca	OLIO DI COLZA 80ShA	Nessuna anomalia
	GRINDSTED 65ShA	Opaca. Appiccica appena	GRINDSTED 80ShA	Nessuna anomalia
	DINP 65ShA	Opaca. Un po' appiccicosa	DINP 80ShA	Nessuna anomalia
<b>216 ore</b>	plastificante USA phr	Opaca. Un po' appiccicosa	plastificante USA 65ShA	Opaca. Un po' appiccicosa
	MONOG. ACET. phr	Opaca	CARDANOLO ACETATO 65ShA	Appiccica molto, schiarisce
	OLIO DI COLZA phr	Molto opaca. Un po' appiccicosa	CARDANOLO ACETATO phr	Appiccica, schiarisce
	GRINDSTED phr	Opaca. Un po' appiccicosa	plastificante USA 80ShA	Un po' appiccicosa
	DINP phr	Opaca. Un po' appiccicosa	CARDANOLO ACETATO 80ShA	Un po' appiccicosa, schiarisce

	ID® 37 65ShA	Opaca. Un po' appiccicosa	POLYSORB ID® 37 80ShA	Un po' appiccicosa
	MONOG. ACET. 65ShA	Opaca. Appiccica appena	MONOG. ACET. 80ShA	Nessuna anomalia
	OLIO DI COLZA 65ShA	Opaca. Appiccica appena	OLIO DI COLZA 80ShA	Nessuna anomalia
	GRINDSTED 65ShA	Opaca. Appiccica appena	GRINDSTED 80ShA	Nessuna anomalia
	DINP 65ShA	Opaca. Un po' appiccicosa	DINP 80ShA	Nessuna anomalia
<b>264 ore</b>	plastificante USA phr	Opaca. Un po' appiccicosa	plastificante USA 65ShA	Opaca. Un po' appiccicosa
	MONOG. ACET. phr	Opaca. Appiccica appena	CARDANOLO ACETATO 65ShA	Appiccica molto, schiarisce
	OLIO DI COLZA phr	Molto opaca. Un po' appiccicosa	CARDANOLO ACETATO phr	Appiccica, schiarisce
	GRINDSTED phr	Opaca. Un po' appiccicosa	plastificante USA 80ShA	Appiccica appena
	DINP phr	Opaca. Un po' appiccicosa	CARDANOLO ACETATO 80ShA	Un po' appiccicosa, schiarisce
	ID® 37 65ShA	Opaca. Appiccica appena	POLYSORB ID® 37 80ShA	Appiccica appena
	MONOG. ACET. 65ShA	Opaca. Appiccica appena	MONOG. ACET. 80ShA	Appiccica appena
	OLIO DI COLZA 65ShA	Opaca. Un po' appiccicosa	OLIO DI COLZA 80ShA	Nessuna anomalia
	GRINDSTED 65ShA	Opaca. Un po' appiccicosa	GRINDSTED 80ShA	Nessuna anomalia
	DINP 65ShA	Opaca. Un po' appiccicosa	DINP 80ShA	Appiccica appena
<b>497 ore</b>	plastificante USA phr	Opaca. Appiccica appena	plastificante USA 65ShA	Opaca. Appiccica appena
	MONOG. ACET. phr	Opaca. Appiccica appena	CARDANOLO ACETATO 65ShA	Appiccica molto e perde colore rosso su carta, schiarisce
	OLIO DI COLZA phr	Molto opaca. Un po' appiccicosa	CARDANOLO ACETATO phr	Appiccica molto e perde colore rosso su carta, schiarisce
	GRINDSTED phr	Opaca. Un po' appiccicosa	plastificante USA 80ShA	Nessuna anomalia
	DINP phr	Opaca. Appiccicosa (più di prima)	CARDANOLO ACETATO 80ShA	Non appiccica, schiarisce
	ID® 37 65ShA	Opaca. Un po' appiccicosa. Colore scritta svanisce	POLYSORB ID® 37 80ShA	Nessuna anomalia
	MONOG. ACET. 65ShA	Opaca. Appiccica appena	MONOG. ACET. 80ShA	Nessuna anomalia
	OLIO DI COLZA 65ShA	Opaca. Appiccica. Colore scritta svanisce	OLIO DI COLZA 80ShA	Nessuna anomalia
	GRINDSTED 65ShA	Opaca. Un po' appiccicosa	GRINDSTED 80ShA	Nessuna anomalia
	DINP 65ShA	Opaca. Un po' appiccicosa	DINP 80ShA	Nessuna anomalia
<b>576 ore</b>	plastificante USA phr	Opaca. Appiccica appena	plastificante USA 65ShA	Opaca. Appiccica appena
	MONOG. ACET. phr	Opaca. Appiccica appena	CARDANOLO ACETATO 65ShA	Appiccica molto e perde colore rosso su carta
	OLIO DI COLZA phr	Molto opaca. Un po' appiccicosa	CARDANOLO ACETATO phr	Appiccica molto e perde colore rosso su carta
	GRINDSTED phr	Opaca. Un po' appiccicosa	plastificante USA 80ShA	Nessuna anomalia
	DINP phr	Opaca. Un po' appiccicosa (più di prima)	CARDANOLO ACETATO 80ShA	Nessuna anomalia
	ID® 37 65ShA	Opaca. Un po' appiccicosa. Colore scritta svanisce	POLYSORB ID® 37 80ShA	Nessuna anomalia
	MONOG. ACET. 65ShA	Opaca. Appiccica appena	MONOG. ACET. 80ShA	Nessuna anomalia
	OLIO DI COLZA 65ShA	Opaca. Un po' appiccicosa. Colore scritta svanisce	OLIO DI COLZA 80ShA	Nessuna anomalia
	GRINDSTED 65ShA	Opaca. Un po' appiccicosa	GRINDSTED 80ShA	Nessuna anomalia
	DINP 65ShA	Opaca. Un po' appiccicosa	DINP 80ShA	Nessuna anomalia
<b>672 ore</b>	plastificante USA phr	Opaca. Appiccica appena	plastificante USA 65ShA	Opaca. Appiccica appena/non appiccica
	MONOG. ACET. phr	Opaca. Appiccica appena	CARDANOLO ACETATO 65ShA	Appiccica molto e perde colore rosso su carta
	OLIO DI COLZA phr	Molto opaca. Un po' appiccicosa (più di prima)	CARDANOLO ACETATO phr	Appiccica molto e perde colore rosso su carta
	GRINDSTED phr	Opaca. Un po' appiccicosa (più di prima)	plastificante USA 80ShA	Nessuna anomalia
	DINP phr	Opaca. Appiccica	CARDANOLO ACETATO 80ShA	Nessuna anomalia
	ID® 37 65ShA	Opaca. Un po' appiccicosa. Colore scritta svanisce	POLYSORB ID® 37 80ShA	Nessuna anomalia
	MONOG. ACET. 65ShA	Opaca. Appiccica appena	MONOG. ACET. 80ShA	Nessuna anomalia
	OLIO DI COLZA 65ShA	Opaca. Un po' appiccicosa. Colore scritta svanisce	OLIO DI COLZA 80ShA	Nessuna anomalia
	GRINDSTED 65ShA	Opaca. Un po' appiccicosa (più di prima)	GRINDSTED 80ShA	Nessuna anomalia
	DINP 65ShA	Opaca. Un po' appiccicosa (più di prima)	DINP 80ShA	Nessuna anomalia

Dopo 672 ore dall'inizio del test tra i campioni simulanti coperture quello contenente *POLYSORB ID ® 37* resta il meno ingiallito ma uno dei più opachi, poi via via in una ipotetica scala di ingiallimento si trovano *OLIO DI COLZA*, *DINP*, *GRINDSTED® SOFT-N-SAFE*, *MONOGLICERIDE ACETILATO* insieme al *Plastificante USA*. Ad ogni modo tra lo standard *DINP* e i plastificanti sperimentali successivi nella classifica non si evidenziano particolari variazioni di colore.

Considerando l'opacità invece quello che mantiene la trasparenza (tra le coperture) è il campione contenete *MONOGLICERIDE ACETILATO* seguito da *DINP*, *GRINDSTED® SOFT-N-SAFE*, *Plastificante USA*, *POLYSORB ID ® 37* insieme al *OLIO DI COLZA*.

Sempre tra le coperture il campione che risulta essere meno appiccicoso al tatto e quindi che essuda meno è quello contenente *MONOGLICERIDE ACETILATO* insieme a quello con *Plastificante USA*, seguiti da *POLYSORB ID ® 37*, *OLIO DI COLZA* insieme a *GRINDSTED® SOFT-N-SAFE* e infine il *DINP*.

Nei campioni di sfoglia simulanti sottostrati non si sono evidenziati particolari problemi, nessuno presenta viraggio del colore o essudazione.

Diverse considerazioni sono state fatte per i campioni contenenti *CARDANOLO ACETATO*: se per il sottostrato non è evidente alcun problema se non una leggera decolorazione (comunque sintomo di una perdita di plastificante visto che è proprio il cardanolo a dare alla sfoglia il color mattone), il campione simulante copertura essuda molto di più rispetto agli altri campioni e si nota infatti che se si asciuga con carta, questa diventa rossa (sintomo di essudazione di cardanolo).

### **3.8.3. TEST DI VOLATILITÀ**

Questo test determina la volatilità del plastificante nei campioni di sfoglia (e quindi la non compatibilità tra plastificante e matrice polimerica) in condizioni di temperatura particolari (T=60°C) mediante la perdita di peso dei campioni dopo essere stati posti in un forno per un intervallo di tempo sufficiente (5 giorni).

Si realizzano tre campioni per sfoglia, i quali vengono accuratamente pesati. La prova si svolge in due step, a 48 h e a 120 h (5gg), che prevedono la verifica del peso e il calcolo di un'eventuale perdita in percentuale dello stesso mediante la formula:

$$\text{Perdita di peso} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} * 100$$

Dove:

$W_1$  è il peso del campione a inizio prova

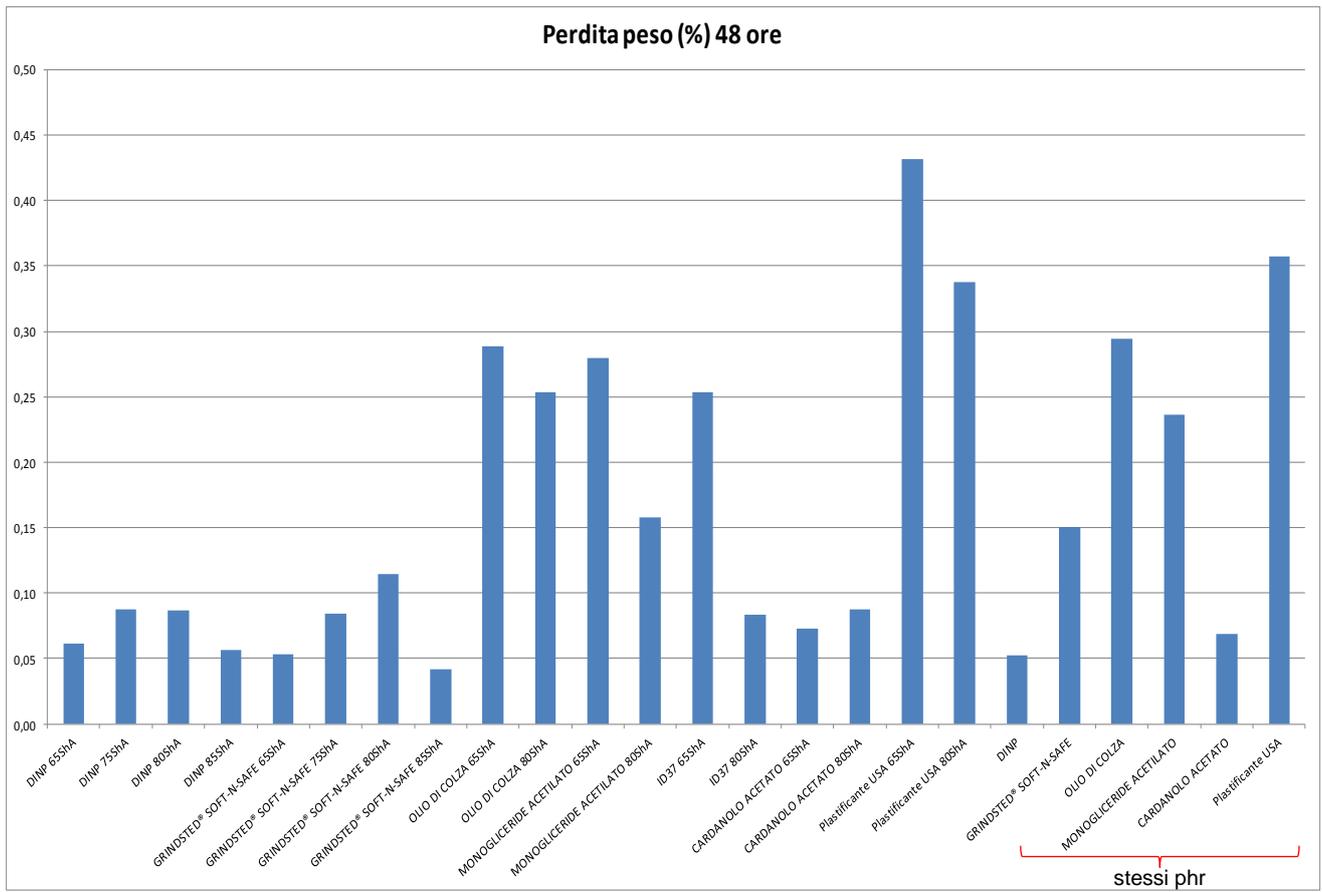
$W_2$  è il peso del campione a fine prova

I campioni devono essere necessariamente tutti delle stesse dimensioni in modo tale che la superficie esposta al calore sia uguale per tutti.

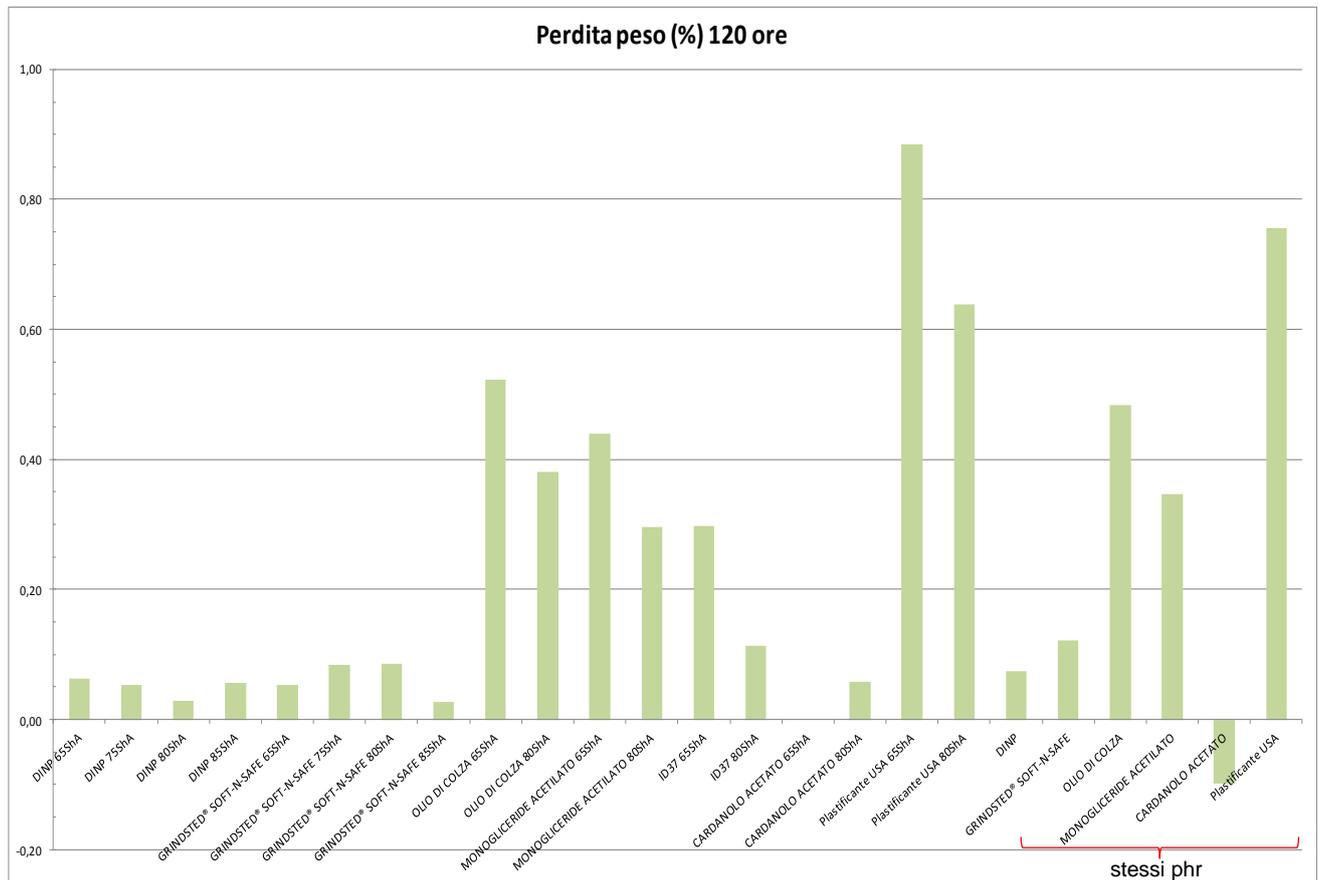
La prova ha fornito i risultati descritti nella *Tabella 11*.

*Tabella 11 - Risultati del test di volatilità*

	<b>Perdita peso (%) 48 ore</b>	<b>Perdita peso (%) 120 ore</b>
DINP 65ShA	0,061	0,063
DINP 75ShA	0,088	0,053
DINP 80ShA	0,087	0,029
DINP 85ShA	0,057	0,057
GRINDSTED® SOFT-N-SAFE 65ShA	0,053	0,053
GRINDSTED® SOFT-N-SAFE 75ShA	0,084	0,084
GRINDSTED® SOFT-N-SAFE 80ShA	0,115	0,086
GRINDSTED® SOFT-N-SAFE 85ShA	0,042	0,028
OLIO DI COLZA 65ShA	0,289	0,523
OLIO DI COLZA 80ShA	0,253	0,381
MONOGLICERIDE ACETILATO 65ShA	0,279	0,439
MONOGLICERIDE ACETILATO 80ShA	0,158	0,297
POLYSORB ID ® 37 65ShA	0,254	0,298
POLYSORB ID ® 37 80ShA	0,084	0,113
CARDANOLO 65ShA	0,073	0,000
CARDANOLO 80ShA	0,088	0,058
Plasticante USA 65ShA	0,432	0,885
Plasticante USA 80ShA	0,338	0,638
DINP phr	0,053	0,074
GRINDSTED® SOFT-N-SAFE phr	0,151	0,122
OLIO DI COLZA phr	0,294	0,484
MONOGLICERIDE ACETILATO phr	0,236	0,346
CARDANOLO phr	0,068	-0,099
Plasticante USA phr	0,358	0,756



**Figura 4035** - Perdita di peso in % dei campioni dopo 48 ore



**Figura 41** - Perdita di peso in % dei campioni dopo 120 ore

I plastificanti che più si avvicinano ai valori evidenziati dallo standard *DINP* sono il *GRINDSTED® SOFT-N-SAFE* e il taglio *CARDANOLO ACETATO/GRINDSTED® SOFT-N-SAFE*, il *Plastificante USA* invece presenta il maggiore grado di volatilità e quindi può creare maggiori problemi nell'utilizzo (forse in taglio come il cardanolo col *GRINDSTED® SOFT-N-SAFE* può risolvere il problema).

Ovviamente la quantità di plastificante “perso” è superiore per le coperture (anche se non di tanto) in quanto il contenuto in phr di plastificante è maggiore.

### **3.8.4. PROVE DI ESTRAZIONE**

Un occhio di riguardo va alla resistenza alla migrazione (del plastificante stesso nel prodotto finito) a contatto con gli alimenti e al rispetto dei limiti di migrazione globale e specifici stabiliti dalla normativa attraverso le prove di estrazione nei liquidi simulanti (si rammenta che non esiste comunque un test standardizzato in grado di determinare livelli di migrazione). Si ricorda che i plastificanti infatti svolgono la loro funzione primaria di impartire flessibilità a certe materie plastiche, ma non rimangono legati attraverso legami chimici alla matrice polimerica nella quale sono incorporati come del resto accade per la maggioranza degli additivi utilizzati in questo settore. Per questo possono migrare verso altri substrati di contatto o possono essere estratti in presenza di liquidi o solventi.

Le prove di estrazione nei liquidi simulanti sono state sviluppate proprio per valutare, attraverso test idonei, la capacità estrattiva dei vari tipi di alimenti nei confronti dei componenti presenti in una materia plastica.

Per quanto riguarda i plastificanti più comunemente utilizzati nel PVC flessibile la loro migrazione nei simulanti acquosi è molto bassa, mentre risulta elevata in contatto con solventi a basso peso molecolare (pentano). Per rispettare i limiti di migrazione diventa necessario l'utilizzo di plastificanti speciali ad alto peso/dimensione molecolare. La caratteristica essenziale per resistere alla migrazione è infatti la dimensione molecolare: più “grande” è il plastificante meno tende a migrare e ad essere estratto. Un contributo viene dato, anche, dalla linearità della catena in quanto i composti ramificati hanno maggiore resistenza rispetto i corrispettivi lineari.

#### **3.8.4.1. Estrazione in acqua**

La prova di estrazione in acqua segue la norma ASTM D 1239 e consiste nell'immergere in posizione verticale i campioni di sfoglia in una determinata quantità d'acqua (circa 400mL) ad

una determinata temperatura (23°C) e per un determinato tempo (24h e dopo altre 48h). Per ogni campione si preparano 3 provini di dimensioni 50x50mm. Il peso di ogni provino viene misurato e annotato prima e dopo la prova. L'aumento/perdita di peso viene calcolato nel modo seguente:

$$\text{Aumento/perdita di peso} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} * 100$$

Dove:

W1 è il peso del campione prima dell'immersione in acqua

W2 è il peso del campione a fine prova

Se dalla formula risulta un numero positivo vuol dire che il campione ha acquistato peso (in particolare si è imbevuto di acqua), se invece risulta un numero negativo vuol dire che il campione ha perso peso.

I risultati evidenziati sono riportati nella *Tabella 12*:

*Tabella 12 - Risultati prova di estrazione in H<sub>2</sub>O*

	<b>Aum/Perdita peso % a 24h</b>	<b>Aum/Perdita peso % a 24h+48h</b>
DINP 65ShA	0,100	0,033
DINP 80ShA	0,127	-0,048
GRINDSTED® SOFT-N-SAFE 65ShA	0,144	0,000
GRINDSTED® SOFT-N-SAFE 80ShA	0,169	-0,028
OLIO DI COLZA 65ShA	0,186	-0,026
OLIO DI COLZA 80ShA	0,205	-0,079
MONOGLICERIDE ACETILATO 65ShA	-0,154	-0,349
MONOGLICERIDE ACETILATO 80ShA	0,216	-0,093
POLYSORB ID ® 37 65ShA	-0,095	-0,322
POLYSORB ID ® 37 80ShA	0,082	-0,161
CARDANOLO 65ShA	0,180	0,000
CARDANOLO 80ShA	0,212	-0,033
Plastificante USA 65ShA	-0,049	-0,297
Plastificante USA 80ShA	0,087	-0,201
DINP phr	0,115	-0,017
GRINDSTED® SOFT-N-SAFE phr	0,144	-0,018
OLIO DI COLZA phr	0,157	-0,098
MONOGLICERIDE ACETILATO phr	-0,022	-0,256
CARDANOLO phr	0,207	-0,020
Plastificante USA phr	-0,081	-0,464

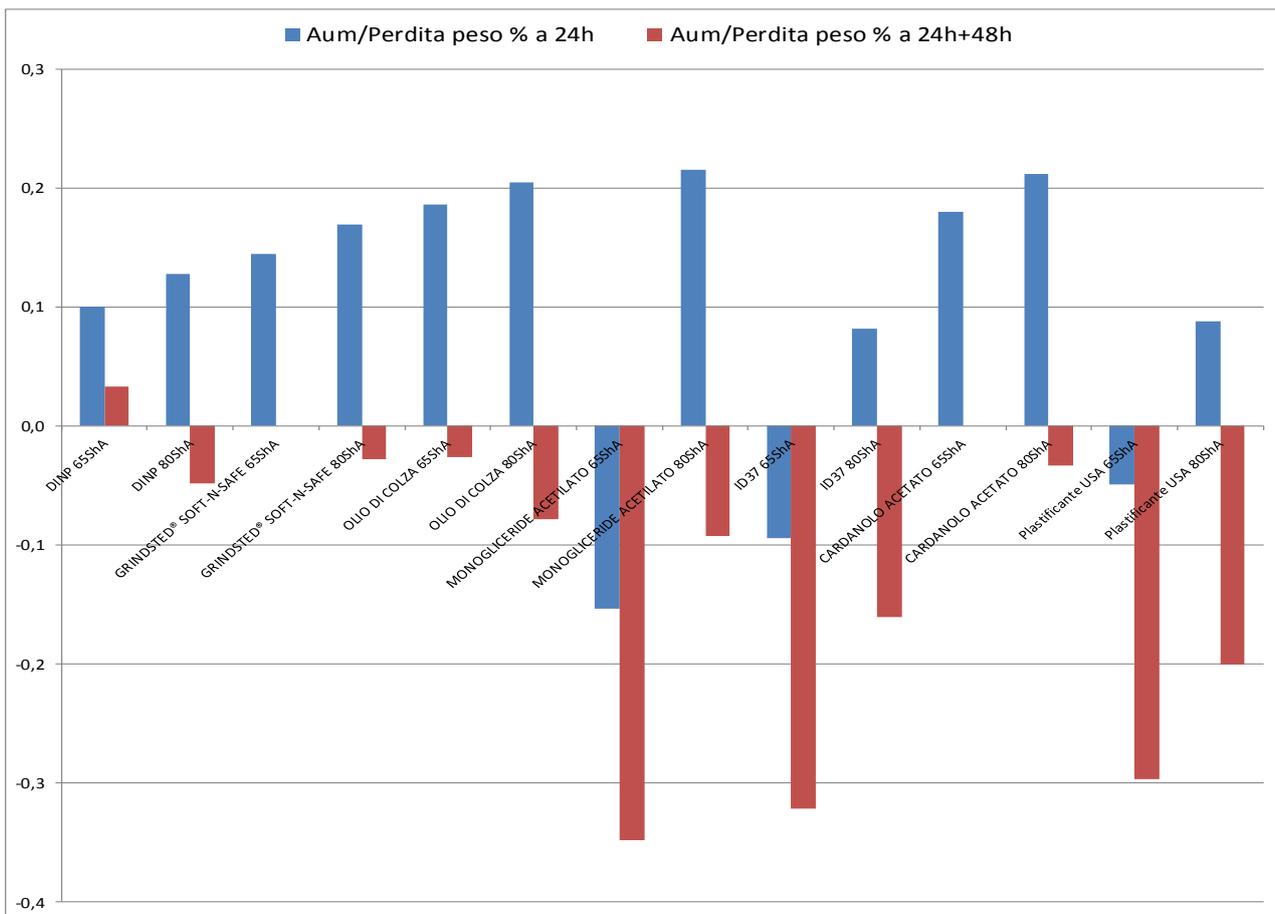


Figura 4236 - Aumento/Perdita peso campioni simulanti copertura e sottostrato

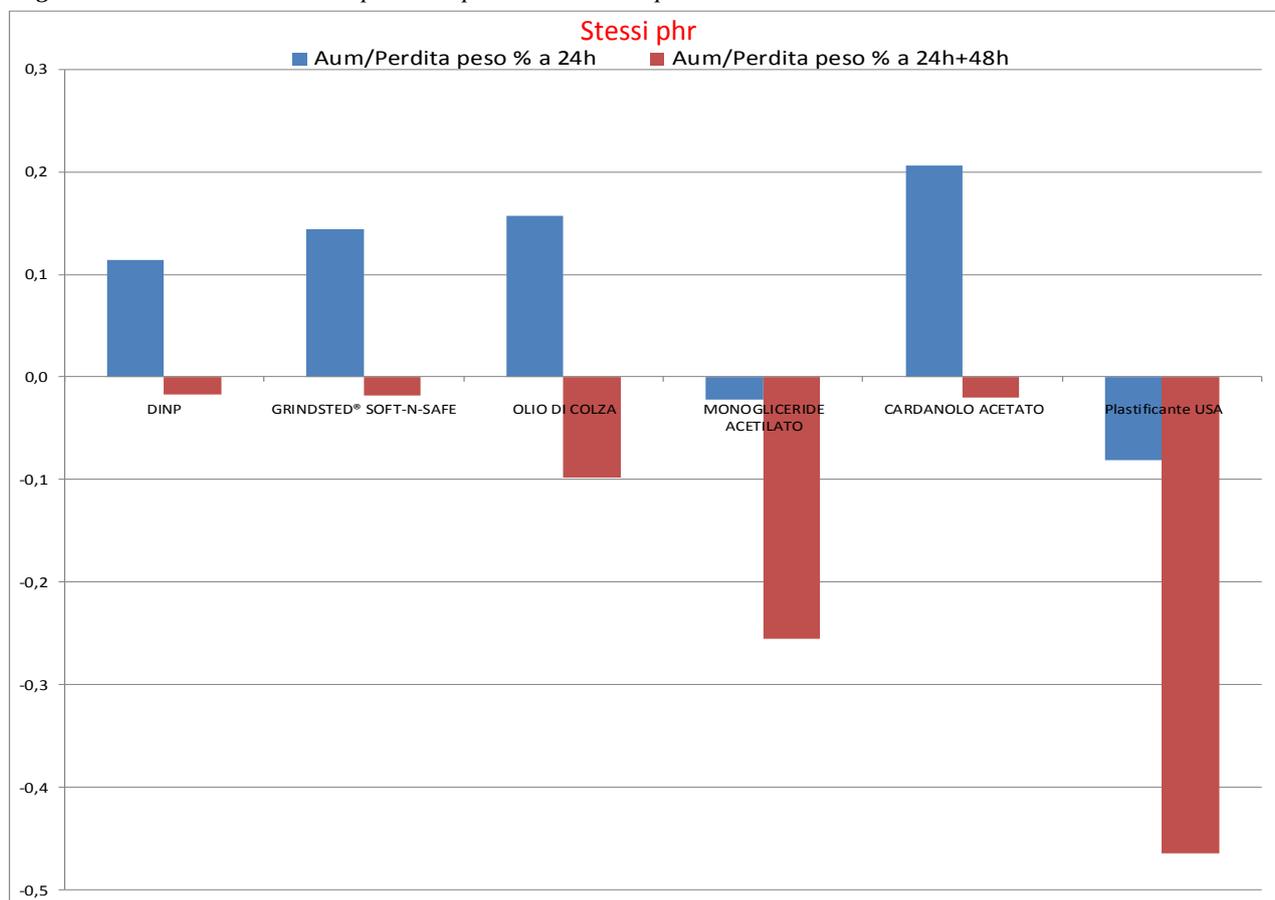


Figura 43 - Aumento/Perdita peso campioni a stessi phr di plastificante

L'aumento di peso riscontrato alla prima misurazione (dopo 24h) molto probabilmente è dovuto ad una non perfetta asciugatura, cioè ad una ritenzione di acqua da parte della superficie dei campioni. Si è pertanto deciso successivamente di aspettare un'ora dall'estrazione dei campioni dall'acqua prima di effettuare le pesate.

Dai risultati ottenuti si evidenzia che i plastificanti che resistono meno all'estrazione in acqua sono il *MONOGLICERIDE ACETILATO*, l'*ID37* e il *Plastificante USA*.

Paragonabili allo standard DINP sono invece il *GRINDSTED® SOFT-N-SAFE*, l'*OLIO DI COLZA* e il *CARDANOLO ACETATO*.

### 3.8.4.2. Estrazione in pentano

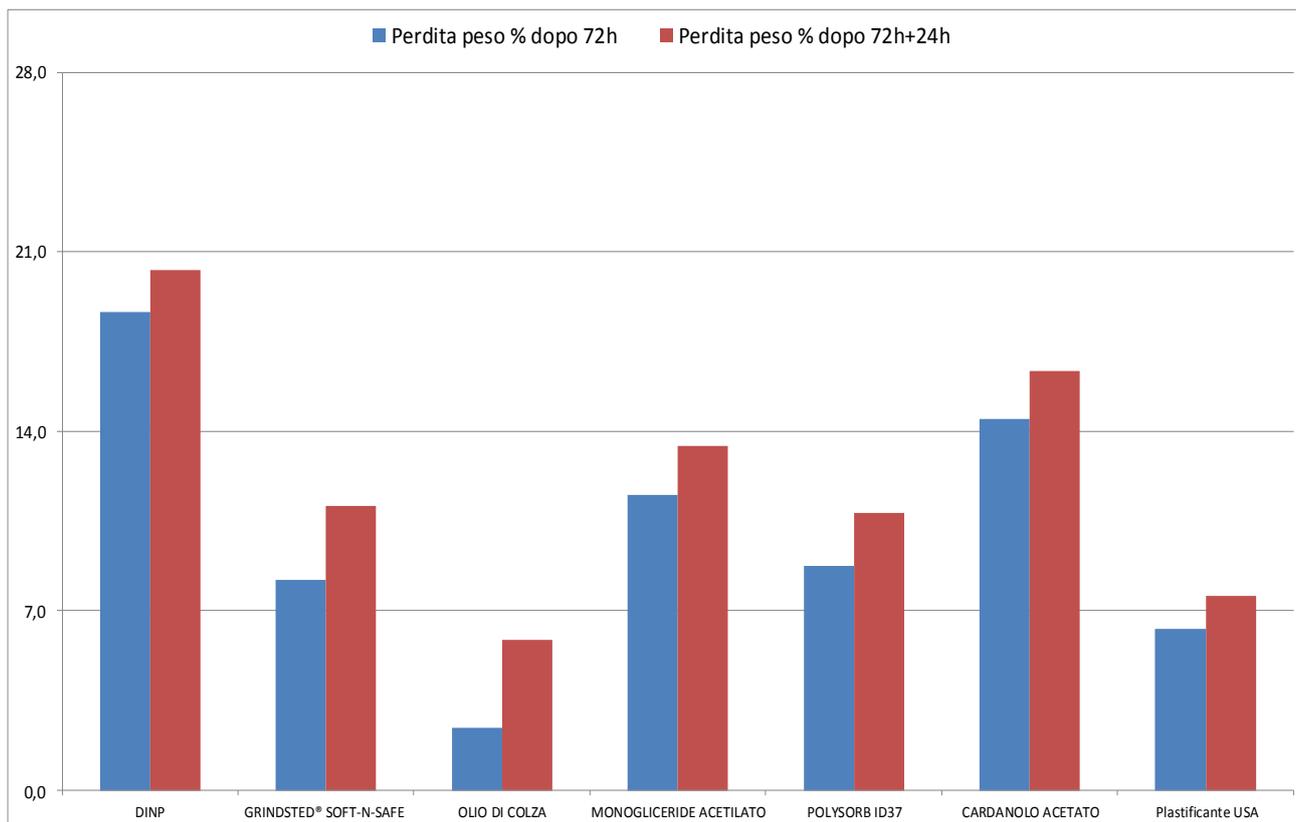
Il test di resistenza all'estrazione in pentano è necessario per determinare se un dato materiale sia idoneo o meno a formare un tubo dedito al trasporto gas (metano). La norma di riferimento è la UNI CIG 7140 che regola i tubi flessibili non metallici per l'allacciamento gas ad uso domestico.

Sottoposti a prova sono solo i sottostrati: si ricavano due provini per sfoglia aventi massa di circa 2 grammi. Ogni provino, preventivamente pesato, viene immerso completamente per 72 ore in almeno 50 grammi di pentano liquido puro per analisi (titolo 98%). Una volta estratto esso viene posto in aria a temperatura ambiente e pesato una volta dopo 5 minuti e poi dopo altre 24 ore.

Le perdite in peso riscontrate sono indicate nella *Tabella 13*.

*Tabella 13 - Risultati prova di estrazione in C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>*

	<b>Perdita peso % dopo 72h</b>	<b>Perdita peso % dopo 72h+24h</b>
DINP 80ShA	18,666	20,304
GRINDSTED® SOFT-N-SAFE 80ShA	8,197	11,079
OLIO DI COLZA 80ShA	2,443	5,868
MONOGLICERIDE ACETILATO 80ShA	11,501	13,427
POLYSORB ID ® 37 80ShA	8,766	10,834
CARDANOLO ACETATO 80ShA	14,498	16,355
Plastificante USA 80ShA	6,307	7,569



**Figura 44** - Perdita peso campioni simulanti sottostrato dopo prova di estrazione in pentano

La norma prevede che il valore percentuale di perdita di peso non deve superare il 7%: per i plastificanti in esame solo l'*OLIO DI COLZA* rientra in normativa e quindi potrebbe essere usato per la produzione di tubi gas. Anche la perdita di peso del *Plastificante USA* si aggira intorno al 7%: per non superare il valor soglia del 7% si potrebbe pensare a un taglio con *OLIO DI COLZA* oppure a produrre un tubo più rigido, quindi con minor quantità di plastificante e una maggior quantità di carica. Il peggiore tra tutti risulta essere lo standard *DINP* che infatti non viene utilizzato dall'azienda per produrre tubi gas.

## 4. CONCLUSIONI

Il lavoro sperimentale svolto ha permesso di caratterizzare sei diversi plastificanti di origine vegetale e di confrontare le loro qualità con quelle di un plastificante di origine petrolchimica considerato standard, per cercare un valido sostituto naturale anche ai classici plastificanti utilizzati fino ad ora da FITT® nella produzione dei tubi multistrato flessibili in PVC nell'ottica della eco-sostenibilità e della green economy.

Sono state indagate proprietà termiche, reologiche e meccaniche in aggiunta a test di compatibilità; i risultati dei diversi test sono stati poi confrontati con un plastificante ftalico dalle ottime caratteristiche tecniche e idoneo per tutte le applicazioni

Volendo sostituire il plastificante standard DINP attualmente utilizzato dall'azienda con uno di analogo ma di origine vegetale, nessuno di quelli studiati ricalca in tutto e per tutto le sue proprietà e prestazioni.

L'*OLIO DI COLZA* eccelle nella resistenza a trazione e nelle prove di estrazione (sia in acqua che in pentano), tanto da poter essere utilizzato per la produzione di tubi gas in quanto rispetta la normativa che regola tale settore di impiego, però non è conforme allo standard per quando riguarda il colore e l'invecchiamento.

Il *MONOGLICERIDE ACETILATO* ha un buon comportamento in ambienti ad alta umidità ma il test al QUV ha evidenziato una scarsa resistenza ai raggi UV, inoltre non resiste bene all'estrazione in acqua e al Brabender si è visto che gelifica molto dopo rispetto allo standard (con un picco di inizio gelificazione poco netto) e ciò potrebbe significare tempi più lunghi di processo o impostazione dei parametri di lavorazione diversi rispetto ad una produzione standard.

Il *POLYSORB® ID37* si distingue per le ottime caratteristiche riscontrate nella prova a trazione e nel test al Melt Flow rate dove risulta il più simile allo standard, pecca però nella prova di estrazione in acqua e nella resistenza all'invecchiamento.

Il taglio del *CARDANOLO ACETATO* con il *GRINDSTED® SOFT-N-SAFE* ha portato solo ad un peggioramento delle prestazioni rispetto a quelle evidenziate dal solo plastificante primario; forse un taglio al 30% o al 20% cambierebbe la situazione, resta comunque il problema che il *CARDANOLO ACETATO* colora i prodotti nel quale è utilizzato rendendo il plastificante di difficile utilizzo.

Tra tutti i prodotti analizzati il *GRINDSTED® SOFT-N-SAFE* risulta la migliore alternativa ai plastificanti ftalici, poiché presenta una buona compatibilità con la resina, un'ottima resistenza all'invecchiamento, bassi valori di volatilità e di estrazione in acqua. Queste caratteristiche fanno sì che il prodotto in oggetto risulti il più affine al tipo di processo per la realizzazione del tubo da giardinaggio.

Il *Plastificante USA* non resiste bene all'estrazione in acqua e la volatilità è elevata; inoltre presenta scarse caratteristiche di fluidità e al Brabender si vede come il picco di inizio gelificazione è posticipato e il valore del torque è maggiore rispetto allo standard, questo potrebbe significare che una miscela con questo plastificante necessita di una diversa lavorazione, ad esempio utilizzando temperature più alte per anticipare la gelificazione. Il Plastificante USA però ha una caratteristica molto importante: il suo coefficiente di plastificazione risulta essere superiore allo standard di circa il 37%, riducendo così la quantità di plastificante necessario per ottenere la stessa durezza. Questo, insieme ad una buona compatibilità con la resina messa in luce dal loop test, lo rende adatto all'utilizzo come plastificante secondario in taglio con il *GRINDSTED® SOFT-N-SAFE* ad esempio, i cui pregi e difetti potrebbero compensarsi rendendolo maggiormente competitivo.

I risultati ottenuti con il presente lavoro di tesi fanno sì che una proposta ottimale potrebbe essere quella di utilizzare un taglio di plastificanti (*GRINSTED® SOFT-N-SAFE / POLYSORB® ID37*) che, considerando le proprietà dei singoli plastificanti, potrebbe portare il prodotto finito ad avere caratteristiche prestazionali paragonabili se non superiori a quelle dello standard.

L'approfondimento di questo tema (ricerca delle percentuali ottimali del taglio) potrebbe essere uno spunto per un secondo lavoro di tesi.

## 5. BIBLIOGRAFIA

PVC handbook, Charles E. Wilkes, James W. Summers, Charles Anthony Daniels, Mark T. Berard

The Technology of Plasticizers, Sears, J.K. and Darby, J.R., (1982) Wiley-InterScience, New York, p. 1

Plasticizers, Leonard G. Krauskopf, Allen Godwin

Study of the migration of PVC plasticizer - A. Marcilla, S. García, J.C. García-Quesada - Chemical Engineering Department, University of Alicante, Spain

Interactions between PVC and binary or ternary blends of plasticizers - Part I. PVC/plasticizer compatibility - J.T. van Oosterhout, M. Gilbert\* - Institute of Polymer Technology and Materials Engineering, Loughborough University, Loughborough, Leicestershire, UK

Fondamenti di Scienza dei Polimeri - M. Guaita, F. Ciardelli, F. La Mantia, E. Pedemonte - Pacini Editore, Pisa (I), 1999

Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata, Volume 6, Vittorio Villavecchia, Gino Eigenmann, HOEPLI EDITORE, 1976

Materie Plastiche ed Elastomeri, Bonacina G., Gennaio 1999

Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Supplement Volume, Mark H. F., Bikales N. M., Overberger C. G., Menges G.

Journal of Polymer Science, Part A-1, 8, 37, (1970) Gupta V. P., St Pierre L. E.

Polymer, 24, 685, (1983), Hjertberg T., Sorvik E. M.

Journal of Applied Polymer Science, 28, 33, (1983), Martinez G., Mijangos C., Millan J.

Degradation and Stabilisation of PVC, Elsevier Applied Science Publishers, Owen E. D., New York, (1984)

Manuale delle materie plastiche, 9<sup>a</sup> edizione - H. Saechtling - Tecniche Nuove

## **Normative**

*ASTM D 2240 - 05(2010) Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness*

ASTM D 3291-92 Standard Practice for Compatibility of Plasticizer in Poly(Vinyl Chloride) Plastics Under Compression.

ASTM D 2396-94 Standard Test Method for Powder-Mix Time of Poly(Vinyl Chloride) Resins Using a Torque Rheometer.

UNI EN ISO 305:2002 Prove sulle materie plastiche. Determinazione della stabilità termica del policloruro di vinile, dei suoi copolimeri e loro mescolanze con il metodo della variazione di colore.

ASTM D 638-96 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.

UNI EN ISO 527-1 Materie plastiche. Determinazione delle caratteristiche a trazione. Principi generali.

UNI EN ISO 527-2 Materie plastiche. Determinazione delle caratteristiche a trazione. Condizioni di prova per materie plastiche per stampaggio ed estrusione.

ASTM D 3364-94 Standard Test Method for Flow Rates for Poly(Vinyl Chloride) and Rheologically Unstable Thermoplastics.

ASTM D 2383-92 Standard Practice for Testing Plasticizer Compatibility Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Compounds Under Humid Conditions.

ASTM D 1239-92 Standard Test Method for Resistance of Plastic Films to Extraction by Chemicals.

UNI CIG 7140 Apparecchi a gas per uso domestico. Tubi flessibili non metallici per allacciamento gas ad uso domestico.

## **Siti consultati**

[www.fittgroup.com](http://www.fittgroup.com)

[www.faraplan.it](http://www.faraplan.it)

[www.fitt.it](http://www.fitt.it)

[www.polimerica.it](http://www.polimerica.it)

[www.pvcforum.it](http://www.pvcforum.it)

[www.danisco.com](http://www.danisco.com)

[www.polyone.com](http://www.polyone.com)

[www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)

[www.minerva.unito.it](http://www.minerva.unito.it)

[www.ftalati.info](http://www.ftalati.info)

[www.dinp-facts.com](http://www.dinp-facts.com)