

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI
INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi industriali**

**Processo per la realizzazione di miscele elastomeriche
nanocomposite a base di Polietilene Clorurato (CPE)**

Relatore: Prof. Ing. Michele Modesti
Correlatore: Dott. Matteo Pirana

Laureando: MATTEO BESOLI

ANNO ACCADEMICO 2015 - 2016

*Alla mia
splendida
famiglia*

Riassunto

In questo progetto di tesi il Polietilene Clorurato (CPE), un materiale polimerico reticolabile tramite perossido e impiegato come guaina di rivestimento per cavi elettrici, è rinforzato con cariche nanometriche di forma lamellare per realizzare delle gomme nanocomposite dalle elevate proprietà meccaniche e termiche. L'aggiunta di nanocarica è preceduta da un'adeguata preparazione della stessa secondo una procedura messa a punto in questo studio. Tale procedura prevede la dispersione della carica in plastificante e la disgregazione tramite ultrasuoni dei cluster lamellari. L'energia fornita dalle onde ultrasoniche è in grado di esfoliare la nanocarica, rendendola effettivamente di dimensioni nanometriche.

Lo scopo dello studio è quello di individuare la qualità di nanocarica, tra quelle esaminate, più adatta alla matrice elastomerica, ricercarne il dosaggio adeguato ed abbinarne un opportuno contenuto di plastificante.

La prima parte dello studio si concentra sull'ottimizzazione del processo di realizzazione delle gomme nanocomposite a base CPE. La seconda, invece, è volta alla ricerca delle migliori combinazioni nanocarica-plastificante in termini di proprietà meccaniche e termiche.

I criteri di giudizio considerati si basano sui test in vigore per guaine di cavi elettrici a materiale elastomerico estruso, mentre le tecniche di analisi impiegate spaziano da quelle termogravimetriche (TGA) e calorimetriche (DSC) a quelle meccanico-dinamiche (DMA), in diffrazione di raggi X (XRD) e di microscopia elettronica in trasmissione (TEM).

I risultati ottenuti sono confrontati tra loro, valutati e riconsiderati in ottica di una futura applicazione industriale.

Abstract

In this paper, Chlorinated Polyethylene (CPE), a polymeric material vulcanized by peroxide and used as outer sheath in electric cables, has been reinforced with lamellar nanofillers to realize rubber nanocomposites with high mechanical and thermal properties. The addition of filler follows a suitable treatment specially designed in this work. The procedure involves nanoclay dispersion in plasticizer and clusters disaggregation by ultrasonic waves. Ultrasonic energy manages to exfoliate nanoclays, reducing them to nanometric dimensions.

The purpose of the study is to identify the quality of nanofiller most fitting to the elastomeric matrix and to look for the optimum dosage combined with a suitable plasticizer content.

The first part of the study focuses on the process optimizations for CPE rubbery nanocomposites realization. The second part aims to find the best nanofiller-plasticizer combinations in terms of mechanical and thermal properties.

The judgment criteria that have been considered are based on current testing for electrical cable sheaths, while analysis techniques which have been implemented range from thermogravimetric (TGA) and calorimetric (DSC) to dynamical-mechanical (DMA), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM).

Achieved results have been compared, evaluated and then reconsidered for a possible future industrial application.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – L’azienda e il prodotto	3
1.1 Presentazione dell’azienda	3
1.2 Struttura dei cavi elettrici	5
1.3 Tipologie di cavi elettrici.....	7
CAPITOLO 2 – Lavorazione della gomma	11
2.1 Introduzione alla gomma	11
2.1.1 Polimeri amorfi e semicristallini.....	12
2.1.2 La transizione vetrosa	12
2.1.3 Comportamento plastico ed elastico	13
2.2 Composizione della gomma	14
2.3 Fase di confezionamento al mescolatore chiuso	15
2.3.1 Mescolatore Banbury	16
2.3.2 Mescolatore Intermix	17
2.4 Fase di accelerazione al mescolatore aperto.....	19
2.5 Estrusione della gomma	21
2.4 Processo di vulcanizzazione	21
CAPITOLO 3 – Miscele elastomeriche a base CPE	25
3.1 Il Polietilene Clorurato (CPE)	25
3.1.1 Caratterizzazione termica del polimero	26
3.2 Composizione della miscela base	30
3.2.1 Antiossidanti	31
3.2.2 Coadiuvanti di processo.....	31
3.2.3 Stabilizzanti	31
3.2.4 Antifiamma	32
3.2.5 Agenti vulcanizzanti	32
3.2.6 Coagenti di reticolazione	34
3.2.7 Analisi termogravimetrica degli additivi	34
3.3 Processo di realizzazione della miscela base.....	36
3.3.1 Fase1. Pesatura.....	36
3.3.2 Fase2. Confezionamento.....	36
3.3.3 Fase3. Accelerazione	37

3.3.4 Fase4. Vulcanizzazione	37
3.4 Descrizione dei metodi per il controllo qualità gomme	38
3.4.1 Viscosità Mooney	38
3.4.2 Curva reometrica.....	39
3.4.3 Prova a trazione al dinamometro	41
3.4.4 Lacerazione	43
3.4.5 Abrasione	44
3.4.6 Resistenza agli olii	45
3.4.7 Invecchiamento termico.....	45
3.4.8 Allungamento a bassa temperatura	46
3.4.9 Indice di Ossigeno	47
3.5 Aggiunta del plastificante.....	47
3.6 Caratterizzazione delle mescole non caricate	48
3.6.1 Mescole non reticolate	49
3.6.2 Analisi termogravimetrica (TGA)	50
3.6.3 Gomme vulcanizzate.....	51
3.6.3.1 Proprietà meccaniche	51
3.6.3.2 Indice di ossigeno.....	53
CAPITOLO 4 – Miscela nanocomposite	55
4.1 Materiali nanocompositi e nanocariche	55
4.1.1 Silicati lamellari organicamente modificati (OMLS)	56
4.1.2 Le nanocariche impiegate	57
4.1.3 Caratterizzazione termica delle nanocariche	58
4.2 Processo di sonicazione	61
4.2.1 Sonicatore	62
4.2.2 Le fasi del processo.....	63
3.4.2.1 Pesatura	63
3.4.2.2 Miscelazione	64
3.4.2.3 Sonicazione	64
4.2.3 Viscosità Brookfield	65
4.2.4 Miscele sonicate.....	66
4.2.4.1 Viscosità al variare del tempo e dell'ampiezza d'onda.....	67
4.2.4.2 Viscosità al variare della concentrazione e del gradiente di velocità.....	69
4.2.4.3 Viscosità e potenze al variare della tipologia di carica	71
4.3 Analisi XRD	72
4.3.1 Nanocariche in polvere	74
4.3.2 Nanocariche miscelate in DIDP	75

4.3.3 Nanocariche sonicate in DIDP	77
4.3.4 Funzione del processo di sonicazione	78
4.4 Processo di realizzazione della gomma caricata	79
CAPITOLO 5 – Caratterizzazione delle gomme	81
5.1 Miscele elastomeriche realizzate	81
5.1.1 Schema riassuntivo	81
5.1.2 Analisi di composizione.....	82
5.2 Analisi sulle miscele non reticolate	84
5.3 Verifica del grado di reticolazione	85
5.4 Caratterizzazione meccanica	87
5.4.1 Carico a rottura	87
5.4.2 Moduli ad allungamento % prefissato	91
5.4.3 Allungamento a rottura	93
5.4.4 Lacerazione	95
5.4.5 Abrasione	96
5.5 Prove di invecchiamento	97
5.5.1 Invecchiamento in olio minerale.....	97
5.5.2 Invecchiamento termico.....	99
5.6 Caratterizzazione termica	100
5.6.1 Analisi Meccanico-Dinamiche (DMA)	100
5.6.2 Allungamento a basse temperature	106
5.6.3 Reazione al fuoco - Indice di ossigeno	107
5.7 Caratterizzazione morfologica.....	108
5.7.1 Tensione superficiale e Angolo di contatto	108
5.7.2 Diffrazione ai raggi X (XRD).....	110
5.7.3 Microscopia elettronica in trasmissione (TEM)	111
CAPITOLO 6 – Gomme contenenti Glicole Etilenico (EG).....	119
6.1 Processo standard	119
6.2 Modifiche al processo.....	124
6.2.1 Evaporazione con Isomantle.....	125
6.2.2 Evaporazione con Rotovapor e bagno ad olio	126
6.2.3 Evaporazione con piastra riscaldante magnetica	127
CONCLUSIONI	133
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	137
RINGRAZIAMENTI	141

Introduzione

Rinforzare i materiali polimerici mediante l'utilizzo di nanocariche è, al giorno d'oggi, una pratica sempre più impiegata nell'industria dei materiali termoplastici, tuttavia vi è crescente interesse nello studiare tali rinforzi anche in composti elastomerici. Le gomme nanocomposite hanno attratto molti ricercatori grazie alle loro proprietà uniche. A buone resistenze meccaniche in trazione e compressione, le gomme nanocaricate sono in grado di abbinare ottimi allungamenti a rottura. In genere, se comparati con quelli rinforzati tramite cariche di dimensioni micrometriche o millimetriche, i nanocompositi elastomerici esibiscono proprietà molto superiori. I filler di dimensioni nanometriche sono impiegati per migliorare le proprietà meccaniche, la stabilità termica, le proprietà barriera, la resistenza all'abrasione e all'usura, le proprietà elettriche e magnetiche. Con il termine di nanocariche si intendono particelle di forma qualsiasi con almeno una dimensione inferiore ai 100 nm. L'uniforme dispersione di queste nanoparticelle dà luogo ad un'elevata interfaccia superficiale tra carica e matrice, e conseguentemente una grande interazione tra fase dispersa e fase continua, molto maggiore a quella ottenibile con i filler di dimensioni più grossolane. Questa interazione nei nanocompositi conferisce particolari proprietà rinforzanti con minori quantità di carica addizionate rispetto alle cariche tradizionali.

In questo progetto di tesi un elastomero reticolabile, impiegato come guaina di rivestimento per cavi elettrici, è rinforzato con nanocariche di forma lamellare per migliorarne le proprietà meccaniche, la resistenza alla lacerazione e all'abrasione. L'addizione della nanocarica è preceduta da un'adeguata preparazione della stessa tramite onde ultrasoniche, in grado di disgregare e disperdere le nanocariche, rendendole effettivamente di dimensioni nanometriche. La volontà è quella di individuare la qualità e la quantità ideale di nanofiller utilizzabile e di abbinarne un adeguato contenuto di plastificante. Nondimeno, si desidera quantificare i miglioramenti ottenuti ed indagare sull'effettiva applicabilità industriale relativamente al contesto aziendale in questione.

Il seguente elaborato si suddivide in sei capitoli:

- 1) Al primo capitolo è presentata l'azienda nella quale è stato condotto gran parte del progetto di tesi: Aristoncavi S.p.a., azienda produttrice di cavi elettrici speciali in gomma in media e bassa tensione. Particolare attenzione è posta alla struttura componente i cavi elettrici e alle diverse tipologie di cavi che possono essere prodotti e commercializzati dall'azienda.
- 2) Nel secondo capitolo si introduce il concetto di *gomma*: materiale elastomerico miscelato con le adeguate tipologie di componenti e processato secondo delle specifiche tecniche di lavorazione. Sono descritte la teoria alla base dei materiali

polimerici e le tecniche di lavorazione impiegate sia in laboratorio tecnologico sia nella realtà industriale.

- 3) Nel terzo capitolo sono descritti gli ingredienti principali delle gomme considerate in questo studio: in primis il Polietilene Clorurato (CPE), matrice elastomerica delle gomme realizzate, successivamente gli additivi aggiunti al polimero, ed infine il plastificante *isodecil ftalato* (DIDP). In questo capitolo sono inoltre proposte la ricetta base delle mescole, le diverse fasi di lavorazione per ottenere la gomma vulcanizzata e le tecniche di caratterizzazione impiegate.
- 4) Il soggetto del quarto capitolo è l'unico ingrediente della gomma non ancora presentato: la nanocarica. In questo studio sono impiegate delle argille appartenenti alla famiglia delle Smectiti e composte da silicati lamellari organo-modificati. Dopo accurata descrizione e caratterizzazione delle nanoargille, se ne descrive il metodo di dispersione ed esfoliazione adoperato: la sonicazione. Si aggiorna, infine, la procedura descritta al capitolo precedente definendo il processo definitivo per la preparazione delle mescole nanocomposite.
- 5) Al capitolo cinque si tratta la caratterizzazione delle miscele elastomeriche nanocomposite prodotte. Le diverse tipologie di gomma sono confrontate sulla base delle loro proprietà meccaniche, termiche e morfologiche, a seconda del grado di plastificazione, della quantità-tipologia di nanocarica e dell'utilizzo (o meno) del trattamento di sonicazione.
- 6) Nel sesto ed ultimo capitolo si valuta un'alternativa al processo di sonicazione della nanocarica, condotta in glicole etilenico anziché in DIDP. Sono descritte le modifiche al processo standard, le tecniche di rimozione del glicole testate e le gomme così realizzate.

Capitolo 1

L'azienda ed il prodotto

Si presentano in questo primo capitolo l'azienda nella quale è stato condotto il progetto di tesi ed il prodotto finito che tale azienda commercializza, ponendo particolare attenzione alla struttura componente i cavi elettrici e alle diverse tipologie che possono essere prodotte.

1.1 Presentazione dell'azienda

L'azienda presso la quale è stato svolto il periodo di tirocinio è *Aristoncavi s.p.a.*, attualmente uno dei principali produttori di cavi elettrici con isolamento in gomma, per la distribuzione di energia e segnalamento in media e bassa tensione. E' leader in alcuni settori per applicazioni speciali [1].

L'azienda nasce nel 1958 nella zona industriale del comune di Brendola (Vicenza). Dieci anni dopo viene acquisita dalla attuale proprietà, la famiglia Destro, che converte l'azienda all'esclusiva produzione di cavi elettrici. Aristoncavi, negli anni, è cresciuta da una superficie di 16000 mq fino agli attuali 35000 mq.



Figura 1.1 - *Aristoncavi oggi;*

In questi ultimi anni l'azienda ha investito particolarmente nello sviluppo tecnologico, rafforzando l'area tecnica e puntando fortemente sulla Ricerca e Sviluppo per la realizzazione di cavi per impiego nel settore industriale e terziario. Si è dotata di apparecchiature specifiche all'avanguardia, di laboratorio e produzione per poter mettere a punto e produrre cavi ad alto contenuto tecnologico dalle più svariate applicazioni.

L'azienda, seppur presente sul mercato nazionale, esporta i suoi prodotti in più di 50 paesi, in Europa e nel mondo, con una quota export dell'80%. L'Europa rappresenta il primo mercato estero, ma i prodotti giungono anche in aree molto lontane, come l'estremo Oriente, l'Australia e il Sud America. Nel 2006 è stata aperta una filiale negli Emirati Arabi, a Dubai, per gestire e sviluppare i mercati del Middle East, nel 2009 un'altra a Singapore, per i paesi dell'Estremo Oriente e lo scorso anno è stato aperto un ufficio a Santiago del Cile per gestire il mercato in America latina.

Con i suoi prodotti Aristoncavi ha contribuito alla realizzazione di molte opere importanti, tra le quali:

- Gallerie: traforo del Monte Bianco (Figura 1.2), del Frejus, Cisa, Valsassina/Lecco, autostrada Messina-Palermo, autostrada Salerno-Reggio Calabria, autostrada Torino-Bardonecchia, autostrada della Valdastico, Tunnel ferroviario del Brennero, Bilbao, Pajares/Leon, Vielha Juan Carlos/Barcellona (Spagna), Manabi (Ecuador);
- Ospedali: S.Lucia, Forlanini (Roma), S.Maria della Pietà (Nola/Napoli), Miguel Servet/Saragozza (Spagna);
- Areoporti: Venezia, Genova, Torino, Firenze, Milano-Malpensa, Palma di Maiorca, Heathrow, Atene, Bahrein;
- Porti: Bilbao, Valencia, Vigo (Spagna) Pireo/Atene (Grecia), Yachting Club Costa Smeralda (Italia), Yachting Club Singapore (Singapore), Gas Terminal Doha (Qatar), Cantiere navale Dubai (Figura 1.2);
- Metropolitane: Milano, Torino, Roma (Figura 1.2), Copenaghen, Oslo, Stoccolma, Caracas;
- Teatri-Centri Congresso-Stadi: Auditorium, Palazzo dello Sport, Stadio Olimpico (Roma) (Figura 1.2), La Fenice (Venezia), Stadio Comunale, Stadio Delle Alpi, Auditorium (Torino), Hermitage (S.Pietroburgo), Centro Sportivo Lezama (Athletic Bilbao), Torre Repsol (Madrid);
- Impianti Industriali: Impianto desalinizzazione e produzione energia (Qatar), Oleodotto di Sonatrach (Algeria), Centrale Idroelettrica (Sierra Leone), Impianto trattamento zolfo (Colombia);
- Varie: Corte d'Appello (Roma), Pista bob/Olimpiadi invernali Torino 2006, Palazzo Regione Lombardia (Milano), Villaggio Esercito (Kosovo), Fiera di Barcellona (Spagna), Base Nato (Aviano), Impianto illuminazione Canale dei Petroli (Venezia), Acceleratore Sincrotrone (Trieste), Impianti generazione e distribuzione energia (Cuba), Sottostazione di trasformazione (Abu Dhabi), Cern (Ginevra), oleodotto Gazprom (Siberia-Cina).



Figura 1.2 - Galleria del Monte bianco (in alto a sx), Cantiere Navale di Dubai (in alto a dx), Metropolitana (in basso a sx) e Auditorium (in basso a dx) di Roma;

1.2 Struttura dei cavi elettrici

Secondo le Norme C.E.I. (Comitato elettrotecnico italiano), con il nome di *cavi* si indicano i conduttori uniformemente isolati o l'insieme di più conduttori uniformemente isolati e riuniti, generalmente provvisti di uno o più rivestimenti protettivi e caratterizzati da un grande sviluppo in lunghezza.

I cavi per il trasporto e distribuzione d'energia elettrica constano dei seguenti elementi principali (Figura 1.3):

- Il *conduttore*, costituito da una corda di metallo (generalmente rame, rame stagnato o alluminio), destinato a condurre la corrente elettrica;
- L'*isolante*, cioè un involucro di materiale dielettrico disposto intorno al conduttore, destinato a sopportare la tensione elettrica; può essere, a seconda delle tensioni di esercizio, in PVC, gomma, carta impregnata o resine sintetiche. Il conduttore col relativo isolante, in quanto parte costituente di un cavo, è detto *anima* del cavo;

- La *guaina*, cioè un rivestimento protettivo, costituita da un tubo continuo aderente. La guaina può essere metallica (generalmente piombo o alluminio) o non metallica (resine termoplastiche o gomme sintetiche); nel primo caso è necessario un ulteriore rivestimento non metallico per proteggere la guaina stessa dai fenomeni di corrosione. La guaina ha la funzione di proteggere la parte interna del cavo dagli agenti esterni; deve quindi avere particolari caratteristiche, come resistenza chimica, resistenza meccanica e agli agenti atmosferici.

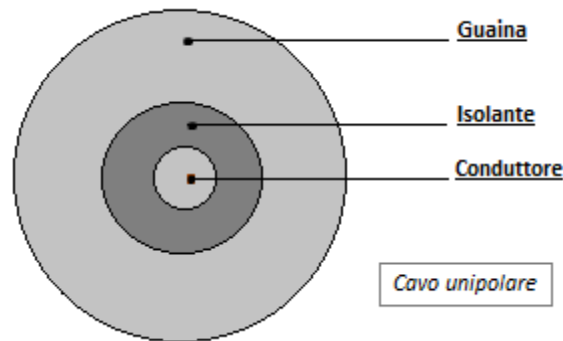


Figura 1.3 - Sezione di un cavo elettrico unipolare;

Il *cavo multipolare* è un cavo elettrico che avvolge più anime insieme, all'interno della guaina isolante. Vengono prodotti cavi che in base al numero di poli, cioè dei conduttori attivi, vengono definiti: unipolari, bipolari, tripolari e quadripolari.

In particolare, i cavi multipolari spesso posseggono alcuni elementi aggiuntivi (Figura 1.4):

- Lo *schermo*, necessario per i cavi con tensione nominale di isolamento verso terra maggiore di 3,6 kV, consiste in un sottile nastro di rame avvolto a spirale e applicato sull'insieme delle anime o singolarmente attorno all'isolante di ciascuna; la schermatura serve a modificare l'andamento delle linee di forza del campo elettrico che si genera all'interno del cavo, in modo da diminuire le sollecitazioni dielettriche sull'isolante e confinare il campo stesso tra conduttore e schermo [2]. Considerando, infatti, il conduttore e lo schermo come le due armature di un condensatore cilindrico, le linee di forza del campo elettrico si svilupperanno in direzione radiale, limitando la presenza di componenti tangenziali, mal sopportate dagli strati di isolante;
- Il *materiale di riempimento*, o *Guainetta*, presente nei cavi multipolari di sezione elevata, ha la funzione di riempire gli interstizi tra le anime e conferire al cavo una forma rotonda; è costituito, nella maggioranza dei casi, da materiale elastomerico meno pregiato, evitando di utilizzare materiale di guaina esterna (più pregiato) come riempitivo;
- L'*armatura metallica* è in genere costituita da acciaio o sue leghe, ma anche rame o alluminio nel caso in cui il cavo richieda un'armatura magnetica; ha il compito di proteggere il cavo dalle sollecitazioni meccaniche durante la posa o l'esercizio.

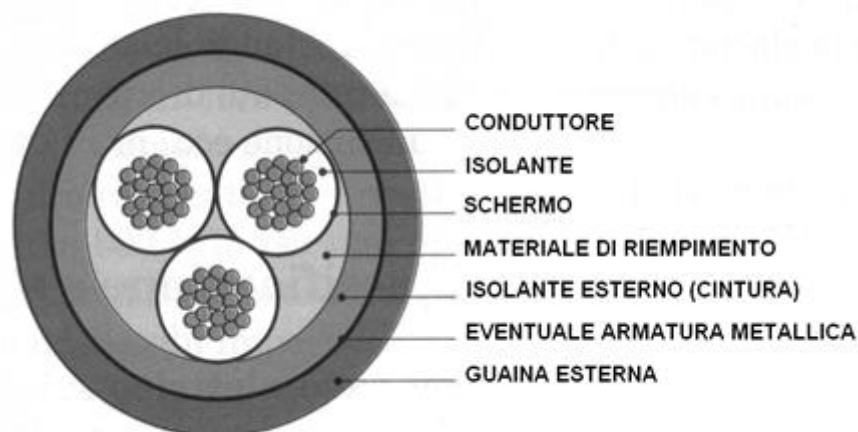


Figura 1.4 - Sezione di un cavo multipolare schermato;

1.3 Tipologie di cavi elettrici

All'interno di Aristoncavi s.p.a. si possono suddividere i cavi prodotti in tre grandi gruppi [1]:

1. Cavi per distribuzione di energia in bassa tensione fino a 0.6-1kV (Figura 1.5)

Sono cavi per posa fissa o mobile, applicazione interna o all'esterno, con particolari caratteristiche che variano a seconda dell'utilizzo (come, per esempio, evitare la propagazione dell'incendio o le emissioni di fumi e gas tossici). Sono cavi utilizzati in locali domestici, uffici, laboratori, ovvero in tutte quelle applicazioni dove sono soggetti a sforzi meccanici medio-pesanti. Sono isolati in gomma o in materiali termoplastici, per le diverse tipologie di utilizzo previste a norme italiane, europee, internazionali.



Figura 1.5 – Cavo bassa tensione H07RNF;

2. Cavi per distribuzione di energia in media tensione fino a 18/30kV (Figura 1.6)

Questi cavi sono impiegati essenzialmente per la distribuzione dell'energia, sia nelle linee pubbliche sia in quelle private. In questo caso le caratteristiche principali richieste sono quelle elettriche, ma anche in questi casi vengono spesso richieste caratteristiche aggiuntive, come l'evitare la propagazione della fiamma e di fumi in caso d'incendio. Sono isolati in gomma etilenpropilenica (EPR), schermati e armati secondo le diverse normative italiane, europee ed internazionali.



Figura 1.6 – Cavo media tensione RG7H1R;

3. Cavi per applicazioni speciali

Sono sempre cavi di bassa e media tensione, ma specificatamente studiati e sviluppati per risolvere particolari esigenze di applicazione del cliente. In relazione alle diverse caratteristiche costruttive, e quindi alle diverse tipologie di impiego, si individuano diverse famiglie:

- Cavi resistenti al fuoco e alle alte temperature

Sono cavi in grado di sopportare le temperature d'incendio e garantire il funzionamento degli impianti di sicurezza, senza emettere gas tossici e/o corrosivi. Tra questi il FAHRENHEIT, il primo cavo ad essere approvato secondo la norma europea EN 50200 (Figura 1.7). Per i cavi con applicazioni pubbliche o che alimentano i circuiti di emergenza, la norma prevede che tali cavi debbano garantire il funzionamento, per un certo tempo, anche in caso di incendio.



Figura 1.7 – Cavo FAHRENHEIT resistente alla fiamma e cavo VULCAN, resistente all'incendio e danneggiamenti;

- Cavi per applicazioni gravose

Sono in grado di sopportare stress meccanici (trazione, flessione, abrasione ed usura), condizioni atmosferiche aggressive (umidità, raggi ultravioletti, ozono) ed attacchi chimici (oli, idrocarburi, ambienti corrosivi). Sono cavi utilizzati nell'industria metallurgica ed elettromeccanica. Tra questi il cavo URSUS, specificatamente studiato per tamburi avvolgicavo di gru e apparecchiature per la movimentazione portuale (Figura 1.8).

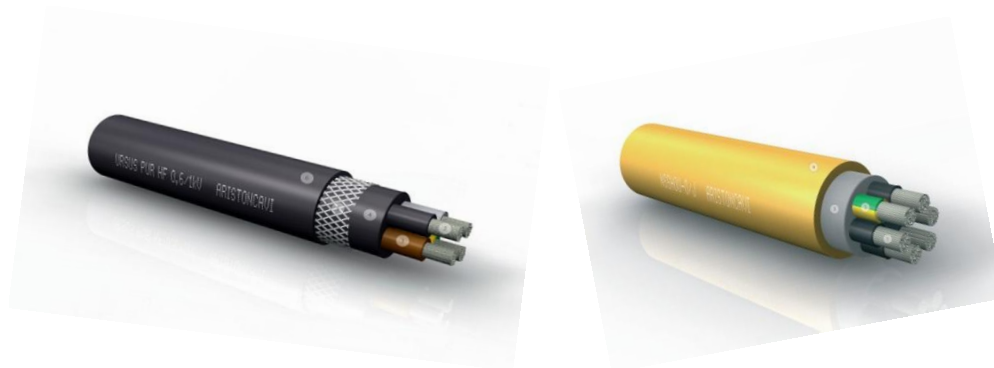


Figura 1.8 – Cavo *URSUS* resistente agli stress meccanici e cavo *SNAKEFLEX* resistente agli olii, grassi ed abrasione;

- Cavi resistenti ai liquidi

Sono cavi in grado di funzionare correttamente anche immersi in ambiente liquido, aggressivo e non, senza compromettere le proprie caratteristiche elettriche e meccaniche. Nel caso del cavo *DRINCABLE*, per l'utilizzo in acqua potabile, la guaina utilizzata è chimicamente neutra nei confronti dell'acqua stessa, garantendone la potabilità (Figura 1.9). Sono utilizzati per immersione in acque potabili, acque marine e negli oli.



Figura 1.9 – Cavo *DRINCABLE* per utilizzo in acqua potabile e cavo *NAUTILUS* per immersioni fino a 500m;

Capitolo 2

Lavorazione della gomma

I materiali elastomerici, miscelati con adeguate tipologie di componenti e processati secondo delle specifiche tecniche di lavorazione, vanno a costituire la gomma. In questo secondo capitolo sono riportati alcuni fondamentali concetti di teoria dei materiali polimerici, seguiti dalle principali tecniche di lavorazione, tanto adoperate in questo studio per realizzare in laboratorio tecnologico le gomme, quanto indispensabili nella realtà industriale dei cavi elettrici.

2.1 Introduzione alla gomma

La gomma non viene praticamente mai utilizzata tal quale, nella sua forma originale, ne da sola, senza altri componenti miscelati assieme. Quando si ha a che fare con la gomma, è imperativo considerare, oltre alla matrice elastomerica, anche i suoi additivi e le opportune tecniche di lavorazione. La produzione di articoli a base gomma infatti implica l'aggiunta ad essa di molte altre sostanze, la natura delle quali costituisce una variabile di notevole importanza. L'evoluzione tecnica non riguarda quindi soltanto un prodotto, ma comprende tutta una serie di sviluppi paralleli e di reciproche iterazioni.

La principale caratteristica degli elastomeri è appunto il ritorno elastico, ovvero l'elasticità, da cui il nome. È possibile tendere una striscia di gomma fino a farla raggiungere una lunghezza di molto superiore alla lunghezza originale, senza provocarne la rottura; quando successivamente avviene il rilascio, essa tende immediatamente a riacquisire forma e lunghezza iniziali. Allo stesso modo, la si può comprimere, piegare e torcere, ed ogni volta, al cessare della sollecitazione, essa ritornerà alla dimensioni originarie.

Gli elastomeri hanno molte altre preziose caratteristiche: la maggior parte presenta, ad esempio, un alto grado di impermeabilità all'acqua e all'aria, altri ancora posseggono una buona resistenza all'abrasione e alla trazione. Vi sono varietà elastomeriche in grado di resistere a temperature superiori ai 200°C e non subire attacchi dalla maggior parte dei prodotti chimici più aggressivi, altre invece conservano la loro elasticità fino a temperature di circa -100°C.

La madre di tutte le gomme è la *gomma naturale* (il *caucciù*), un elastomero amorfo che può cristallizzare per stiro, formato per addizione 1-4 cis dell'isoprene (Figura 2.1).

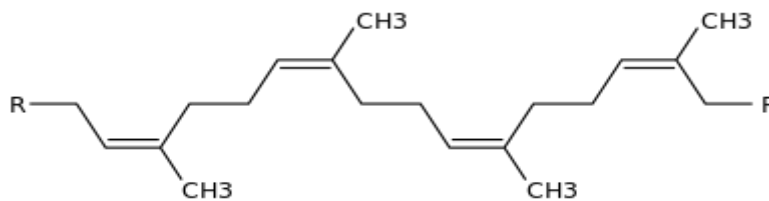


Figura 2.1 –Struttura chimica del 1-4 cis poliisoprene;

Questa gomma, conosciuta dal 1516, si ottiene da alcune specie vegetali che crescono spontaneamente in America, in Africa ed in Asia orientale. A differenza di quella naturale, le *gomme sintetiche*, sorte a cavallo tra XIX e XX secolo, sono una miscela di polimero e additivi ottenute mediante un processo di sintesi.

2.1.1 Polimeri amorfi e semicristallini

Le gomme, o elastomeri, appartengono alla classe dei materiali chiamati *polimeri*, costituiti da lunghe catene molecolari fatte di singole unità ripetitive e caratterizzati da un alto peso molecolare. I polimeri stessi possono essere suddivisi in due grandi famiglie, a seconda dell'ordine che posseggono le proprie catene molecolari: polimeri *amorfi* e polimeri *semicristallini*. Mentre la struttura molecolare dei polimeri semicristallini presenta dei domini dove le catene sono impacchettate e ordinate lungo una direzione preferenziale (Figura 2.2), i polimeri amorfi hanno ovunque una struttura disordinata, con le catene polimeriche aggrovigliate tra loro. Nei polimeri semicristallini il grado di cristallinità può variare notevolmente, a seconda della tipologia di polimero, dal 30 all'80% in peso.

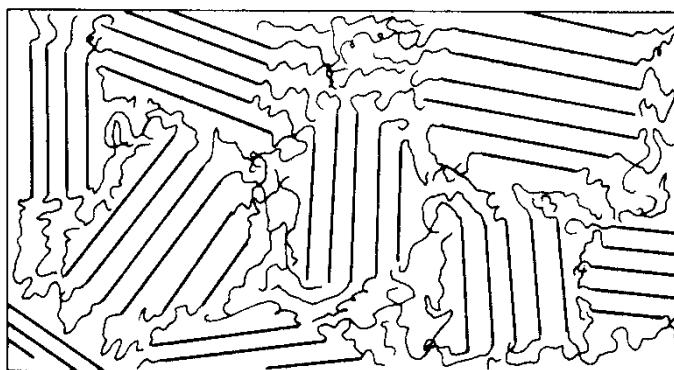


Figura 2.2 –Rappresentazione dei domini cristallini ed amorfi in un polimero semicristallino;

2.1.2 La transizione vetrosa

Le proprietà elastiche e prestazionali degli elastomeri dipendono fortemente dalla loro *Temperatura di transizione vetrosa*, T_g . Si definisce come la temperatura al di sotto della quale il polimero diventa un solido rigido e vetroso, e al di sopra della quale nello stesso polimero iniziano ad essere possibili i movimenti di rotazione e torsione di segmenti di catena, oltre a quelli traslazionali

dell'intera catena. Sotto la T_g tutti questi movimenti sono congelati, sono possibili solo piccole vibrazioni atomiche attorno alle relative posizioni di equilibrio. La T_g è il confine tra solido amorfo vetroso e fluido amorfo gommoso. Quella vetrosa non è una transizione termodinamica, ma cinetica, alla quale non corrispondono cambiamenti nella disposizione atomica o molecolare nello spazio, diversamente da ciò che avviene durante la fusione. Di fatto, come la temperatura di fusione è la temperatura alla quale l'entropia vince le forze entalpiche di coesione della regione cristallina e si ha il conseguente passaggio da stato solido a liquido, così la temperatura di transizione vetrosa è la temperatura alla quale avviene una sottospecie di 'fusione' della regione amorfa. Si consideri l'andamento del volume specifico di un polimero amorfo e cristallino in funzione della temperatura (Figura 2.3).

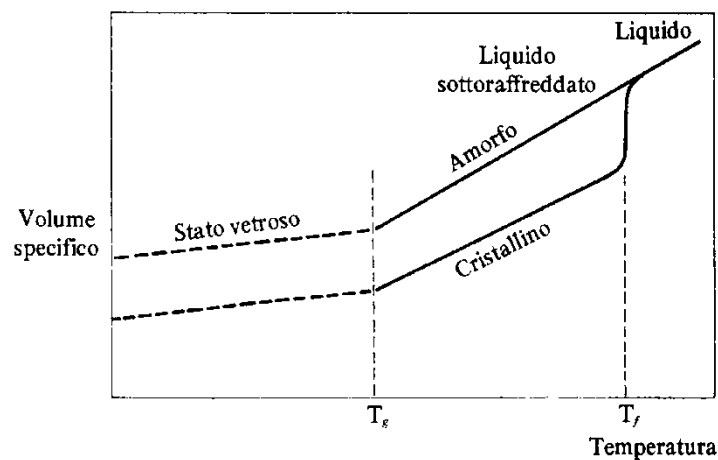


Figura 2.3 –Volume specifico di un polimero amorfo e semicristallino, funzione della temperatura;

Se un polimero ha una temperatura di transizione vetrosa inferiore alla temperatura ambiente, allora avrà comportamento viscoelastico e la matrice polimerica amorfa sarà la responsabile degli scorrimenti molecolari dovuti allo sforzo di trazione. Scendendo di temperatura, al di sotto della T_g si nota un cambio di pendenza del volume specifico, indice dell'impedimento dei movimenti delle catene polimeriche contro le quali il polimero si imbatte. Il materiale diviene tenace e fragile, in conseguenza del fatto che tutta la struttura molecolare è congelata. A differenza dei polimeri amorfi, caratterizzati dalla sola T_g , i polimeri semicristallini presentano anche un'altra temperatura caratteristica: la temperatura di fusione, al di sopra della quale i domini cristallini, dispersi nella matrice amorfa, perdono la loro struttura ordinata e si aggrovigliano, causando un brusco aumento del volume specifico. Tale aumento è dipendente dalla percentuale di massa cristallina rispetto a quella amorfa (grado di cristallinità) e dalla tipologia di polimero.

2.1.3 Comportamento plastico ed elastico

Da un punto di vista termodinamico, se si applica al sistema polimerico una forza di trazione, questa produce uno stiramento delle catene con conseguente diminuzione dell'entropia. In un materiale a *comportamento plastico*, se tale forza non viene rimossa, il sistema ha l'occasione di modificarsi tramite lo scorrimento delle catene polimeriche per tendere a massimizzare l'entropia, tornando così

ad una conformazione raggomitolata e disordinata precedente all'applicazione della forza di trazione. Il polimero si presenta perciò in una situazione di equilibrio, ossia al massimo valore di entropia possibile. Nel momento in cui è rimosso il carico applicato, il provino resta deformato in modo permanente, in quanto l'energia fornita dalla trazione è stata dissipata interamente nello scorrimento viscoso delle catene polimeriche.

Per avere un materiale a *comportamento elastico* invece, è necessario che lo scorrimento dei segmenti di catena sia impedito. Per imbrigliare le catene polimeriche è sufficiente congiungerle, le une alle altre, tramite legami fisici o, meglio, legami chimici (processo di *vulcanizzazione*). I punti di unione tra catene, come ponti che vengono a crearsi, non limitano la deformazione sotto sforzo, ma vincolano gli scorrimenti viscosi del materiale e di conseguenza la deformazione permanente: applicando la solita forza di trazione, la struttura rimane invariata nel tempo e l'entropia non aumenta, di conseguenza quando si toglie la forza applicata, le catene propendono a ritornare nella conformazione originale per raggiungere l'equilibrio termodinamico (aumentando cioè l'entropia), dando così origine al ritorno elastico.

Affinché un polimero si comporti da elastomero, è quindi necessario che:

- sia costituito da lunghe catene molecolari disposte casualmente nella struttura (polimero amorfo o debolmente cristallino);
- le catene siano flessibili e vi siano basse forze di coesione tra catene; in altre parole che la T_g sia inferiore alla temperatura di lavorazione e di utilizzo dell'elastomero (quindi inferiore alla temperatura ambiente);
- siano presenti punti di giunzione tra le catene, allo scopo di impedire lo scorrimento viscoso sotto trazione.

2.2 Composizione della gomma

Tutti i prodotti elastomerici sono essenzialmente delle formulazioni in cui l'elastomero, sia esso di origine naturale o sintetico, costituisce spesso la fetta percentuale predominante. In questa matrice si trovano disperse molte altre sostanze, denominate *ingredienti* o *additivi*. In una miscela possono essere presenti uno o più elastomeri, purché compatibili fra loro, e un numero di ingredienti diversi tra loro, con differenti funzioni, variabile da poche unità a circa una ventina.

Gli additivi giocano quindi un ruolo di primaria importanza nella realizzazione della gomma: devono infatti conferire alla miscela quell'insieme di proprietà che permettano di realizzare un prodotto in grado di soddisfare le esigenze d'impiego. E' vitale conoscere la funzione che ogni ingrediente presente in ricetta possiede, ed è altrettanto utile poterne prevedere il comportamento durante il *processo di confezionamento*, ovvero di realizzazione della miscela. In base alla funzione per la quale sono pensati, gli additivi possono essere raggruppati in classi:

- 1) Agenti di vulcanizzazione;
- 2) Coagenti di vulcanizzazione;
- 3) Cariche (attive o inerti);

- 4) Plastificanti;
- 5) Antiossidanti / Antidegradanti;
- 6) Coadiuvanti di processo e Stabilizzanti;
- 7) Antifiamma;
- 8) Materiali Coloranti (organici ed inorganici).

Nella ricerca di una formulazione ottimale, devono sempre restare ben salde due linee guida fondamentali [3] per l'ottenimento di una miscela dalle proprietà soddisfacenti:

- Ogni miscela deve rispondere a più di una proprietà, sia a crudo (prima della vulcanizzazione), sia dopo vulcanizzazione, convergendo su un compromesso tra le varie caratteristiche richieste;
- Le mescole dovranno essere lavorate su scala industriale, con i vincoli che questo fatto comporta: si dovrà utilizzare, ad esempio, il macchinario disponibile, in grado di confezionare solo certe tipologie di formulazioni, escludendone altre.

2.3 Fase di confezionamento al mescolatore chiuso

Nello studio delle mescolanze, oltre alla scelta e al giusto dosaggio di elastomeri ed ingredienti, per conseguire un insieme di caratteristiche adatte alle varie applicazioni si dovrà raggiungere una soddisfacente omogeneità delle mescole prodotte. Lo scopo principale del processo di confezionamento è quello di realizzare una fine ed uniforme dispersione degli ingredienti all'interno della matrice polimerica, per ottenere i massimi benefici possibili dai vulcanizzanti e quindi la massima qualità della miscela. Per confezionare una miscela omogenea occorre tener presente che:

- Gli ingredienti devono essere incorporati nella matrice elastomerica, in modo tale da ottenere una buona dispersione;
- Tutti gli ingredienti fusibili devono avere un punto di fusione inferiore alla temperatura raggiunta in fase di compounding e comunque tale da permettere una buona diffusione della massa;
- La viscosità non deve essere troppo elevata, per evitare un eccessivo sviluppo di calore che potrebbe danneggiare le proprietà della miscela stessa;
- I rapporti quantitativi fra elastomeri, cariche e plastificanti devono essere tali da formare una miscela compatta;
- Il gruppo vulcanizzante non deve presentare rischi di vulcanizzazione precoce o scottatura (infatti l'agente vulcanizzante non è quasi mai presente in fase di confezionamento);
- Il tempo dedicato a questa fase deve essere contenuto entro valori accettabili industrialmente (mentre non è un problema per le mescole realizzate in laboratorio);

La miscela di ingredienti può essere ammorbidita e resa omogenea tramite lavoro meccanico detto "masticazione" e tramite apporto di calore. Mentre l'aumento di plasticità e la diminuzione di viscosità ottenuti tramite masticazione sono permanenti, le stesse variazioni ottenute tramite calore

spesso sono temporanee, anche se talvolta possono essere permanenti a seconda della natura del polimero. La modalità di confezionamento adoperata in questo studio prevede entrambe le soluzioni: lavoro meccanico e temperatura.

2.3.1 Mescolatore Banbury

La macchina utilizzata in laboratorio tecnologico per confezionare le mescole è un mescolatore chiuso del tipo *Banbury*. Il mescolatore chiuso esiste sul mercato in diverse versioni, che si differenziano fra loro soprattutto per la conformazione dei rotori e della cassa in cui essi sono contenuti. La differenza sostanziale del Banbury sta nel rapporto di frizione presente tra i rotori e nel lavoro richiesto per incorporare le cariche. Questo tipo di mescolatore, illustrato in Figura 2.4, è costituito da:

1. Corpo (o cassa) in fusione di acciaio, in cui è inserita una camicia cromata internamente e forata nel suo spessore con canali paralleli all'asse dei rotori ed aventi lo scopo di asportare il calore che si sviluppa durante la lavorazione. Sui due lati il corpo è chiuso da due fiancate ed in esse sono ricavati gli alloggiamenti per i cuscinetti dei due rotori e per gli anelli di tenuta polveri.
2. Due rotori a forma di spirale interrotta, ruotanti in senso contrario fra loro, realizzati in acciaio e cromati su tutta la superficie e con riporti di stellite sulle cuspidi. All'interno degli stessi vi è una camera in cui viene fatta passare dell'acqua per coadiuvare il raffreddamento della macchina.
3. Tramoggia di caricamento, con portella a comando pneumatico.
4. Peso pressatore, comandato da un pistone pneumatico a doppio effetto: chiudere la camera di lavoro una volta effettuato il caricamento degli ingredienti e tenere la mescola in confezione premuta fra i rotori.
5. Drop-door, che chiude l'apertura di scarico. Esso ha riportata nella parte superiore una cuspide, che completa le superfici cilindriche costituenti la camera interna del Banbury.

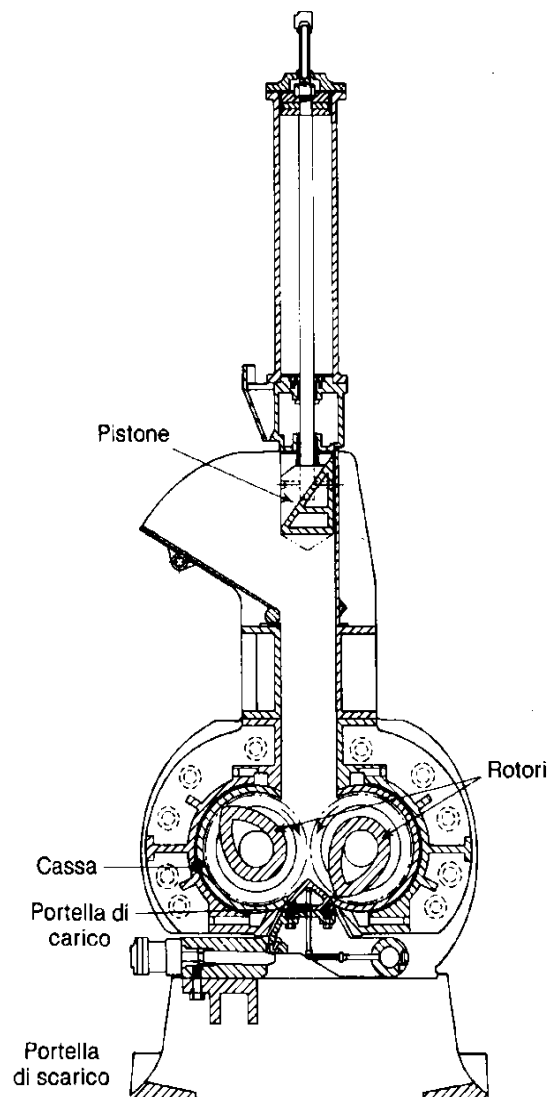


Figura 2.4 – Illustrazione di un mescolatore Banbury;

I cilindri ruotano con velocità leggermente diverse all'interno della camera di mescolazione di forma e dimensioni opportunamente progettate, in modo da sottoporre i materiali ad azioni di rimescolamento, taglio e compressione (dettaglio in Figura 2.5). La compressione inoltre è particolarmente incrementata dalla presenza di un pistone pressatore che può operare sull'intera massa in movimento. Dato una ricetta, per effettuare una certa mescolazione con una determinata quantità di materiale ed ottenere la voluta dispersione, occorre una quantità ben definita di lavoro e il tempo richiesto per compiere questo lavoro sarà tanto minore quanto maggiore sarà la potenza di cui si può usufruire. Nel caso del mescolatore Banbury la dispersione è influenzata dalla distanza esistente tra camera e rotore detta *traferro* (dettaglio in Figura 2.5). Tale distanza può variare nel tempo con l'usura dei materiali e va quindi periodicamente verificata.

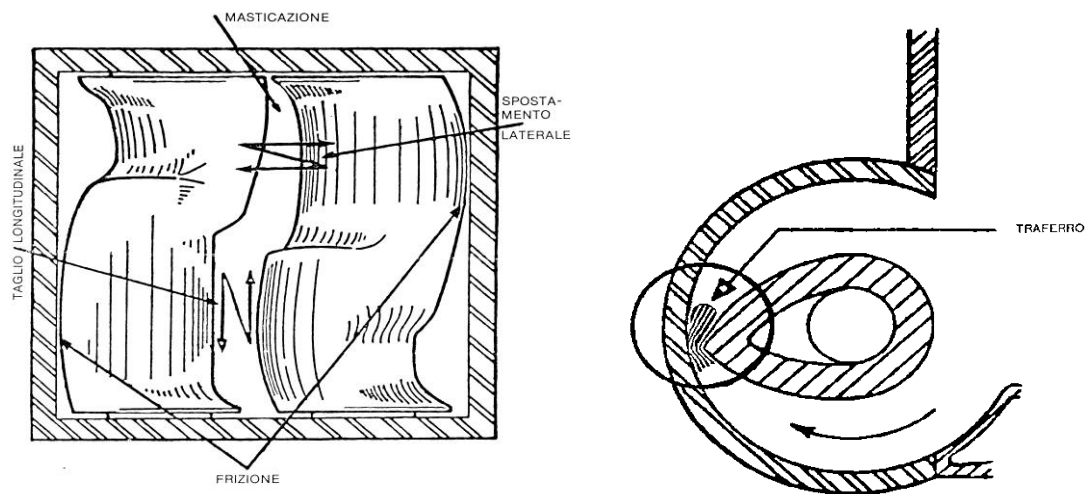


Figura 2.5 – Camera di mescolazione vista dall'alto (a sx) e dettaglio del traferro (a dx);

2.3.2 Mescolatore Intermix

Un'altra tipologia di mescolatore chiuso molto diffuso (utilizzato a livello industriale anche da Aristoncavi) è il mescolatore *Intermix*, schematizzato in Figura 2.6. A differenza del mescolatore di tipo Bambury, i rotori girano alla stessa velocità e le loro sporgenze sono costruite in modo tale da creare un elevato rapporto di frizione rotore-rotore: in questo tipo di macchina il lavoro di masticazione è svolto principalmente dai due rotori piuttosto che da rotori e cassa. Determinante per questo tipo di mescolatore è la spinta applicata dal pistone, che va ad influenzare in modo marcato la produzione in tre modalità:

1. Aumentare il peso della carica, quindi la spinta, non oltre un certo livello, così da diminuire i vuoti nella macchina. Per una certa mescola, di una data plasticità, esistono una pressione ed un numero di giri definiti che conferiscono ad un determinato volume di materiale il corretto grado di mescolazione. Dividendo il volume del materiale caricato per il volume della camera si ottiene il "rapporto di riempimento", che per le mescole in gomma si colloca fra l'80% e il 70%, con il rimanente 20-30% occupato dai vuoti del mescolatore. Un riempimento poco accurato comporta un prodotto scarso in quantità e in qualità.

2. Un aumento di pressione comporta un aumento della potenza nella macchina con una conseguente crescita della temperatura e diminuzione del tempo di ciclo.
3. Un miglioramento del contatto fra i materiali componenti e quindi un più rapido assorbimento dei diversi ingredienti; il miglior contatto fra gli ingredienti riduce la tendenza allo “sbriciolamento” delle mescole e riduce i tempi.

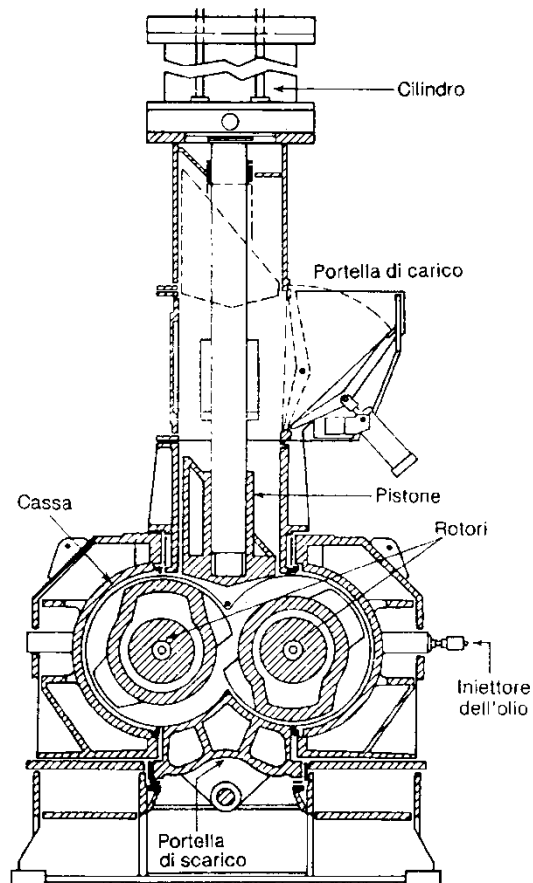


Figura 2.6 – *Illustrazione di un mescolatore Intermix;*

Ricapitolando, a parità di mescolatore utilizzato, la potenza assorbita in fase di confezionamento di una mescola dipende:

- dalla natura degli elastomeri e degli altri materiali presenti nella ricetta;
- dalla sequenza di carico dei vari ingredienti;
- dalla velocità dei rotori;
- dalla pressione esercitata dal pistone pressatore;

L'assorbimento di potenza determina una generazione di calore con aumento di temperatura della massa, che può anche raggiungere valori critici. Di conseguenza, in fase di definizione del ciclo di confezione, è necessario seguire l'indicazione degli assorbimenti istantanei di potenza e della temperatura rilevata dalla termocoppia a contatto con la massa in movimento, per evitare fenomeni di scottatura delle mescole.

2.4 Fase di accelerazione al mescolatore aperto

Quando la miscela confezionata è completa di tutti gli ingredienti è detta mescola. Se alcuni ingredienti sono stati temporaneamente esclusi, la mescola parzialmente completa prende nome di impasto o masterbatch. Il masterbatch è trasformato in mescola con l'aggiunta degli ingredienti esclusi, che sono generalmente i reticolanti o vulcanizzanti. Introdurre reticolanti all'interno del mescolatore chiuso, dove si hanno temperature elevate, espone la mescola al rischio scottatura, ossia di fare avvenire una prevulcanizzazione, generando delle disomogeneità nel materiale [4]. Per questo motivo solitamente i reticolanti sono addizionati in una fase apposita, detta fase di accelerazione, che avviene in un mescolatore aperto. I mescolatori aperti essenzialmente sono utilizzati per:

- accelerare la mescola a valle del mescolatore chiuso, completando il ciclo di confezione della mescola;
- raffreddare la mescola;

Il mescolatore aperto è composto da un basamento su cui sono montate due spalle in acciaio dove in una delle due è alloggiato un riduttore che riceve il movimento da un motore. Tra le spalle sono montati due cilindri in ghisa, raffreddati al loro interno con acqua. Il sistema di raffreddamento dei cilindri può essere di due tipi: a raffreddamento periferico o a raffreddamento standard. Nel raffreddamento periferico l'acqua scorre in una serie di canali periferici ricavati a pochi centimetri sotto la superficie di lavoro del cilindro. Tale soluzione permette un raffreddamento più efficiente e più uniforme su tutta la larghezza della tavola con anche un ragguardevole risparmio nel consumo di acqua di raffreddamento. Nel raffreddamento standard il cilindro è forato internamente e l'acqua scorre al suo interno. Lo spessore tra superficie del cilindro e superficie lambita dall'acqua è molto più elevato rispetto all'altro tipo di raffreddamento e quindi il sistema è meno efficiente. I cilindri, disposti ad assi orizzontali come riportato in Figura 2.7, hanno velocità diverse e opposte.

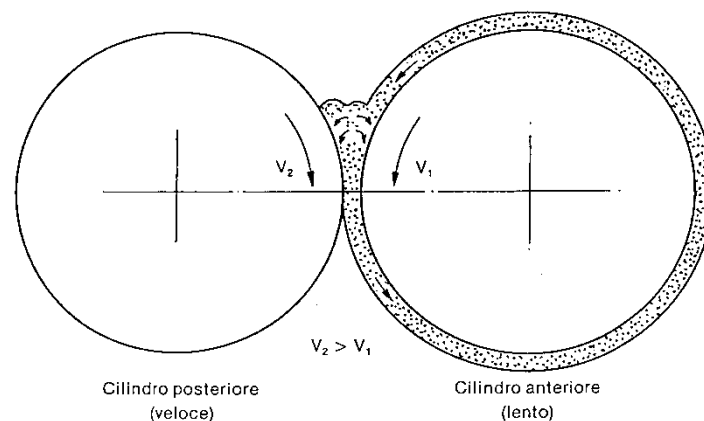


Figura 2.7 – Cilindri coassiali del Mescolatore aperto e relative velocità;

Essi vengono alimentati dall'alto e il materiale viene successivamente compresso e trascinato fra i cilindri. La gomma aderisce al cilindro più lento e ritorna alla zona di alimentazione formando una

zona detta “banco” dove hanno origine degli sforzi di taglio e quindi un energico rimescolamento. I perni dei cilindri sono supportati da cuscinetti a rulli. Il cilindro posteriore, ossia quello opposto rispetto all’operatore, rimane sempre in posizione fissa, mentre quello anteriore può essere allontanato o avvicinato a quello posteriore mediante due gruppi motorizzati che agiscono sulle viti di pressione alloggiata nelle due spalle.

Solitamente la distanza tra i cilindri è variata a seconda del tipo di mescola. La potenza meccanica W generata dalla forza F che muove i cilindri è data dal prodotto di tale forza per la differenza di velocità dei cilindri.

$$W = F \cdot (v_M - v_m) \quad (2.1)$$

Tale potenza viene utilizzata in parte per compiere il lavoro di mescolazione e in parte per la rottura delle catene elastomeriche, in modo tale da avere una dispersione delle cariche e dei reticolanti la più omogenea possibile. Variando la distanza tra i cilindri vario quindi gli sforzi di taglio e di conseguenza la temperatura, legata proporzionalmente. Con l’aumento di temperatura la viscosità degli elastomeri tende a diminuire, così da favorire la formazione del banco e quindi del rimescolamento. Tuttavia l’innalzamento di temperatura deve essere contenuto entro certi limiti, allo scopo di evitare danni alle mescole (scottature) e per questo i cilindri sono raffreddati.

La miscelazione degli ingredienti reticolanti nella gomma richiede quindi un compromesso:

- una viscosità alta determina elevati sforzi di taglio, che sono necessari per frantumare gli aggregati;
- una bassa viscosità favorisce la “bagnatura” degli ingredienti, che sarà essenziale per ottenere uniformità di reticolazione e di proprietà meccaniche.

Per quanto concerne il mondo Aristoncavi, la massa di mescolanza che si estrae dal fondo del mescolatore chiuso Intermix viene scaricata direttamente su un mescolatore aperto a cilindri, detto “Mescolatore 1800”, sul quale si forma il banco di mescola e si introduce nella maggioranza dei casi l’agente reticolante. In tale mescolatore si ha una prima omogeneizzazione della mescola con il reticolante. Successivamente la mescolanza viene trasferita tramite un nastro trasportatore in un secondo mescolatore a cilindri, detto “Mescolatore 1500”, dove viene completata l’omogeneizzazione della mescola. Nella lavorazione si genera calore e la temperatura viene mantenuta costante mediante un raffreddamento interno continuo dei cilindri con acqua corrente. A questo punto la mescolanza viene tagliata in strisce continue molto lunghe, larghe circa 20 cm e alte 5 cm. Queste vengono trasportate tramite dei nastri trasportatori e immerse in una soluzione di acqua e talco: l’acqua raffredda la mescola, mentre lo strato di talco che si attacca alla mescola funge da distaccante, impedendo che la gomma si attacchi l’una con l’altra una volta immagazzinata. La mescola è immagazzinata in strisce poiché nella fase di lavorazione successiva dovrà essere estrusa su cavo di rame nel reparto di estrusione, così da poter rivestire il cavo elettrico con l’isolante e la guaina protettiva. La scelta di realizzare delle strisce consente di poter richiamare facilmente la gomma all’interno degli estrusori e di poterla fondere altrettanto facilmente.

2.5 Estrusione della gomma

La mescola confezionata al mescolatore chiuso ed accelerata al mescolatore aperto è anche chiamata “gomma cruda”, poiché non ha ancora subito il processo di vulcanizzazione. Nel processo produttivo per la realizzazione di cavi elettrici la gomma cruda viene estrusa sul conduttore e vulcanizzata subito dopo l’estrusione in un tubo di vulcanizzazione.

Dopo essere stato svolto il cavo da isolare, la gomma cruda sotto forma di strisce è alimentata in continuo all’estrusore. Qui è fusa all’interno della macchina e dosata tramite una vite senza fine. Gli estrusori che si utilizzano in Aristoncavi sono degli estrusori a teste incrociate, come mostrato in Figura 2.8.

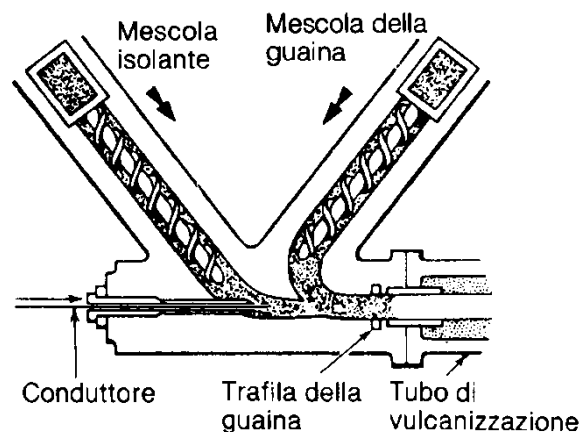


Figura 2.8 – Dettaglio di un estrusore a teste incrociate;

In questi estrusori è estruso dapprima l’isolante, a stretto contatto con il conduttore; segue l’estrusione della guaina, che avvolge l’isolante. Talvolta, per cavi multipolari, è estrusa tra isolante e guaina anche la guainetta, che raccoglie al suo interno le anime (composte da conduttore ed isolante). In tal caso sarà alimentato all’estrusore il conduttore già isolato. Durante il processo di estrusione è fondamentale, nel caso si applichino guaina e guainetta assieme, che le composizioni di entrambe siano tali da consentire un temperatura di estrusione la più uniforme possibile. Non si possono estrarre assieme mescole troppo diverse tra loro: il rischio che si corre è che la gomma estrusa a temperatura più bassa, una volta entrata in contatto con quella alla temperatura più alta, si prevulcanizzi e quindi assuma una forma finale indesiderata. Inoltre, per riuscire ad avere una corretta adesione tra guaina e guainetta, è necessario far avvenire l’estrusione contemporaneamente, senza che una delle due si raffreddi nel frattempo.

2.6 Processo di vulcanizzazione

La gomma cruda, ottenuta aggiungendo al polimero gli additivi, è un materiale dal comportamento plastico, non elastico. Per raggiungere le caratteristiche elastomeriche desiderate è necessario un particolare trattamento termico chiamato *vulcanizzazione*, utile sia a migliorare le proprietà che a

impartire elasticità al materiale tramite la reticolazione delle catene polimeriche. Le catene polimeriche prima della vulcanizzazione sono attorcigliate su loro stesse, unite le une alle altre da deboli forze intermolecolari. La vulcanizzazione, di fatto, porta alla formazione di legami chimici trasversali da una catena ad un'altra: in questo modo, da un groviglio di singole catene nasce un reticolato continuo e tridimensionale (Figura 2.9).

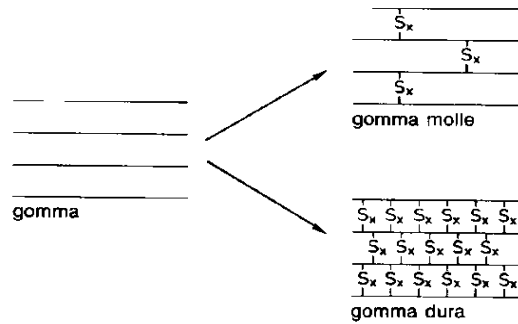


Figura 2.9 –Struttura semplificata di una gomma prima della reticolazione (sx) e di gomme debolmente (in alto) e fortemente (in basso) reticolate;

Dopo la vulcanizzazione la gomma acquisisce proprietà elastomeriche, ed il prodotto acquista una stabilità dimensionale. Il processo di vulcanizzazione dipende esponenzialmente dalla temperatura e, come in tutte le reazioni chimiche, esotermiche o endotermiche (come la vulcanizzazione) all'aumentare della temperatura aumenta anche la velocità di reazione (ad un aumento di circa 10°C di temperatura corrisponde all'incirca un dimezzamento del tempo necessario alla completa vulcanizzazione). A livello industriale, per questo motivo, si cerca di operare a temperature più elevate ammissibili, in modo da ridurre il più possibile le tempistiche del processo. Ci si scontra tuttavia con il limite di resistenza alle alte temperature della gomma. Può accadere infatti che si verifichi il fenomeno della *reversione*, che è una scomposizione chimica del vulcanizzato, causata dalla sovra-vulcanizzazione. In questo caso la gomma sovravulcanizzata rammollisce e perde elasticità elastica, diventando appiccicosa [4]. In Figura 2.10 si riporta l'andamento del modulo nel tempo durante il processo di vulcanizzazione.

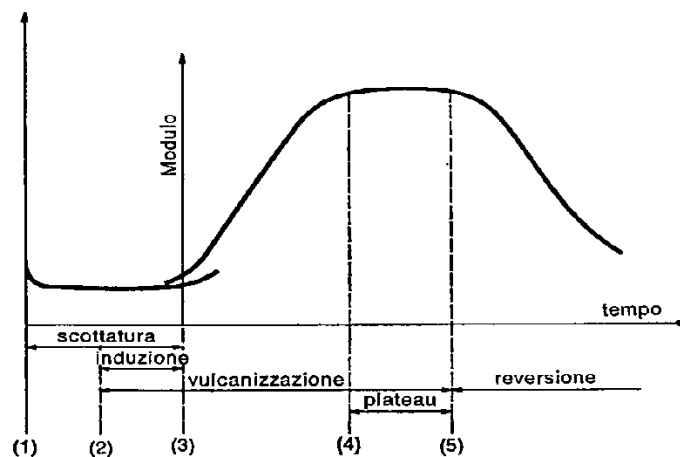


Figura 2.10 – Modulo nel tempo della gomma durante il processo di vulcanizzazione;

Il primo tratto di curva da informazioni riguardo la *Scottabilità* della mescola. Nel particolare, la prova di scottatura va dal punto (1) al punto (3), ma dal punto (2) (inizio della vulcanizzazione) al punto (3) è indicato il *tempo di scottatura* o *periodo di induzione*, ossia il tempo necessario per riscontrare un aumento sensibile del modulo e quindi della viscosità di una mescola cruda durante il processo di vulcanizzazione. La curva al punto (3) aumenta rapidamente, fino al punto (4) dove la vulcanizzazione è completa e si raggiunge l'ottimo nelle proprietà. Tra i punti (4) e (5) è indicato il plateau. Ogni elastomero giunge al proprio caratteristico plateau quando, raggiunto l'ottimo delle caratteristiche fisiche, esse si mantengono costanti per un certo periodo di tempo, sia variando la durata di vulcanizzazione mantenendo costante la temperatura, sia cambiando la temperatura e mantenendo costante la durata di vulcanizzazione. Oltre il punto (5), se si prolunga troppo la vulcanizzazione, si ha la cosiddetta reversione: la mescola sovravulcanizza e si verifica un progressivo decadimento delle proprietà meccaniche e fisiche.

Vi sono principalmente due tipologie di vulcanizzazione: la vulcanizzazione in continuo e quella in pressa. A seconda del tipo di vulcanizzazione, della forma e dello spessore del prodotto, le temperature ottimali per questo processo possono variare dalla quella ambiente fino a circa 300 °C, mentre i tempi necessari da qualche secondo a diverse ore. Anche le pressioni in gioco variano notevolmente, da qualche bar fino a 300.

Vulcanizzazione in continuo

In questo tipo di processo la vulcanizzazione e la formatura vengono svolte in continuo, in un'unica fase operativa. Il principio generale di funzionamento consiste nel far attraversare il prodotto in un tunnel di aria calda, vapore o una miscela dei due. Nel caso dei cavi, la vulcanizzazione avviene attraverso lunghi tubi riscaldati a vapore con pressioni di 6 – 12 bar e oltre. Generalmente tali impianti sono disposti orizzontalmente ma esistono anche impianti verticali. Come si può notare in Figura 2.11, il cavo svolto dalle bobine viene estruso ed inviato all'interno del tubo di vulcanizzazione e successivamente raffreddato in acqua o in aria.

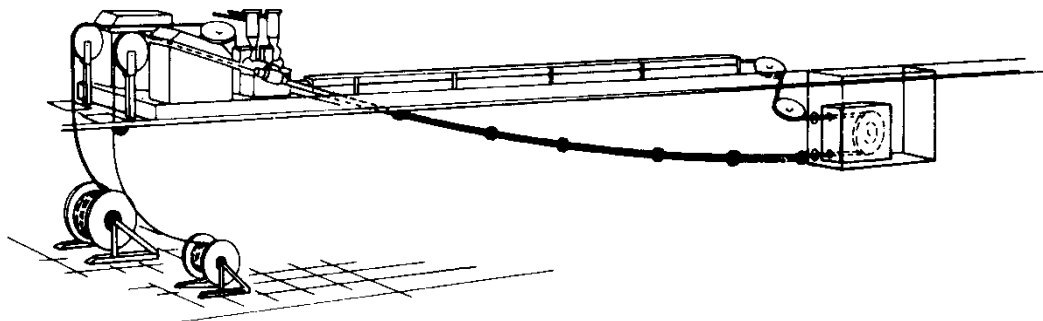


Figura 2.11 – Rappresentazione schematica della vulcanizzazione in continuo;

Vulcanizzazione in pressa

Nella vulcanizzazione in pressa vengono utilizzate presse a caldo delle più diverse tecniche di costruzione. Questo metodo, utilizzato in questo studio, si basa sul principio per cui una determinata quantità di mescola non vulcanizzata viene posta in uno stampo di metallo preriscaldato e si esercita su di essa una pressione. In questo modo la mescola diventa molle, scorre e riempie le cavità dello stampo. Dopo un determinato periodo di tempo, diviene un corpo elastico, non più termoelastico, e può quindi essere rimosso dallo stampo ancora caldo. Il processo di vulcanizzazione in pressa richiede solitamente almeno una decina di minuti per essere adeguatamente compiuto.

Ritornando al mondo Aristoncavi, il cavo estruso passa direttamente all'interno del tubo di vulcanizzazione, lungo circa 100 m, ad una velocità che dipende dalla quantità di materiale per metro di cavo, dallo spessore e dalla tipologia di ricetta utilizzata (dai 3 metri/min per guaine spesse e particolarmente delicate ai 160 metri/min per isolanti standard). All'interno di questo tubo vi è del vapore acqueo alla pressione di $6 \div 20$ atm e alla temperatura di $140 \div 205$ °C, necessaria per far avvenire la reticolazione. La tenuta al vapore nella parte iniziale del tubo di vulcanizzazione è garantita dalla stessa gomma estrusa. La vulcanizzazione vera e propria è compiuta nei primi 80 metri circa di lunghezza del tubo, perché gli ultimi 20 metri sono riempiti di acqua allo stato liquido, immessa alla temperatura ambiente. L'acqua ha il compito di raffreddare il tubo e di evitare che fuoriesca vapore in pressione alla sua estremità. Il cavo in gomma ne risulta così raffreddato. Il cavo dopo l'estrusione e la vulcanizzazione viene avvolto su delle bobine ausiliarie molto grandi, in modo da contenerne il più possibile, e successivamente viene ripassato in altre bobine nelle pezzature richieste dall'acquirente.

Capitolo 3

Miscele elastomeriche a base CPE

Nel terzo capitolo è descritto dettagliatamente il polimero alla base di tutte le gomme realizzate in questo studio: il Polietilene Clorurato, o CPE. Ne sono riportati i principali parametri caratterizzanti e le analisi termiche (TGA e DSC). Successivamente sono presentati tutti gli ingredienti delle gomme CPE, la ricetta base delle mescole realizzate e le varie fasi di processo condotte in laboratorio per dare la gomma. A seguire, particolare attenzione sarà posta alle tecniche di caratterizzazione svolte, che saranno discriminanti fondamentali tra le mescole “Bianche”, ossia senza cariche, e nanocomposite. Nell’ultimo paragrafo del capitolo si presenta il plastificante, sottolineandone l’importanza, e se ne presentata una breve caratterizzazione.

3.1 Il Polietilene Clorurato (CPE)

Il polietilene clorurato (CPE o PE-C) è un polimero che si ottiene dalla clorurazione in mezzo acquoso con meccanismo radicalico del polietilene lineare a bassa densità LDPE. Secondo la tipologia di CPE in questione, il contenuto di cloro può variare dal 25% al 45% in peso, circa un atomo di cloro ogni 3-5 atomi di carbonio costituenti la catena idrocarburica (Figura 3.1). Le tipologie di CPE si diversificano nel peso molecolare e nel grado di cristallinità, la quale tuttavia resta sempre medio-basso. La viscosità Mooney è compresa tra i 70 ed i 120 punti. Il CPE viene commercializzato sotto forma di polvere di colore chiaro.

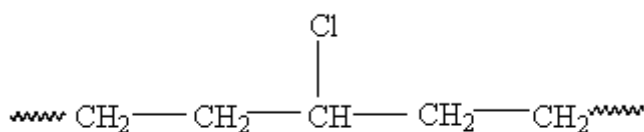


Figura 3.1 – *Struttura chimica del Polietilene Clorurato (CPE);*

Spesso si utilizza in blend con il Polivinilcloruro (PVC) poiché il CPE gommoso ben s’incorpora nella matrice PVC (avente un contenuto di cloro del 56% in peso), ammorbidendola e aumentandone la resistenza all’impatto, al weathering ed alla termodegradazione [5-6]. Aggiunto ad altre poliolefine invece, come PE o PP, ne riduce l’infiammabilità.

Il CPE può essere vulcanizzato per formare un elastomero molto utilizzato nell’industria dei cavi e della gomma. Essendo una gomma satura, gli agenti vulcanizzanti da preferirsi sono i perossidi organici, associati a dei coagenti di reticolazione che hanno il compito di aumentare la velocità e la stabilità della reticolazione stessa. Sono necessari degli stabilizzanti anticalore (come l’ossido di

magnesio) e degli antiossidanti per migliorare la resistenza della gomma al calore per periodi prolungati e la resistenza ad alte temperature. In generale, i CPE vulcanizzati presentano le seguenti caratteristiche:

- Ottima resistenza agli agenti atmosferici, all'ozono, all'invecchiamento e agli agenti chimici;
- Buona resistenza al calore, fino a 150°C;
- All'aumentare del contenuto di cloro aumenta l'ininfiammabilità (l'indice di ossigeno) e la resistenza alla lacerazione, d'altro canto decrescono la resistenza al calore e l'elasticità a basse temperature;
- Buona resistenza al rigonfiamento negli olii minerali, che aumenta all'aumentare del contenuto di cloro e alla tendenza alla cristallizzazione.

In questo lavoro di tesi è stato utilizzato un CPE prodotto da YAXING Chemical con identificazione commerciale WEIPREN® 6235, dalle seguenti specifiche tecniche (Tabella 3.1):

Tabella 3.1 –Specifiche tecniche del CPE WEIPREN® 6235;

	Unità	Valore
Contenuto di Cloro	%	35 ± 1
Calore di fusione	J/g	≤ 1.5
Volatili	%	≤ 0.3
Shore hardness	(A)	≤ 60
Carico a rottura	MPa	≥ 6
Allungamento a rottura	%	≥ 600
Viscosità Mooney	Punti	70 - 80

3.1.1 Caratterizzazione termica del polimero

WEIPREN® 6235 è stato sottoposto ad analisi termogravimetrica (TGA), per stabilirne la degradazione alle temperature di lavoro e l'andamento della perdita di peso all'aumentare della temperatura, ed ad analisi calorimetrica a scansione differenziale (DSC), per stimarne temperatura e calore di fusione della fase cristallina.

Analisi Termogravimetrica TGA

Mediante analisi termogravimetrica si registra la variazione di massa di un campione sottoposto a riscaldamento in atmosfera controllata (ambiente inerte od ossidante) in funzione della temperatura e del tempo. Il risultato dell'analisi è una curva di decomposizione termica, detta *termogramma*, che riporta in ascissa la temperatura o il tempo e sulle ordinate la variazione di massa, in valore assoluto o percentuale. Questa analisi è utile per studiare i fenomeni di decomposizione termica e termossidativa (in presenza di ossigeno), avere indicazioni riguardo alla stabilità termica del materiale in analisi e determinare la presenza di eventuale residuo inorganico nei polimeri (dovuto

ad additivi o catalizzatori). Sono inoltre in grado di fornire informazioni sui meccanismi e sulle cinetiche di decomposizione delle sostanze.

Lo strumento è costituito da una bilancia portacampioni, una fornace con possibilità di controllo dell'atmosfera, inerte od ossidante, ed un computer per il controllo e la modulazione della temperatura. Il computer, tramite software dedicato, misura le perdite di peso del campione rispetto al riferimento. Ogni variazione in peso è compensata dall'unità modulare elettrica, nella quale è presente una bobina magnetica percorsa da corrente. La bobina, in seguito a variazioni di peso, genera una forza repulsiva che riporta a zero la scala della bilancia, ritarandola. Ad essere registrato è l'assorbimento di corrente necessario a modulare la scala, proporzionale alla perdita gravimetrica del campione.

In Figura 3.2 si riporta la TGA in ambiente ossidante (aria) del CPE.

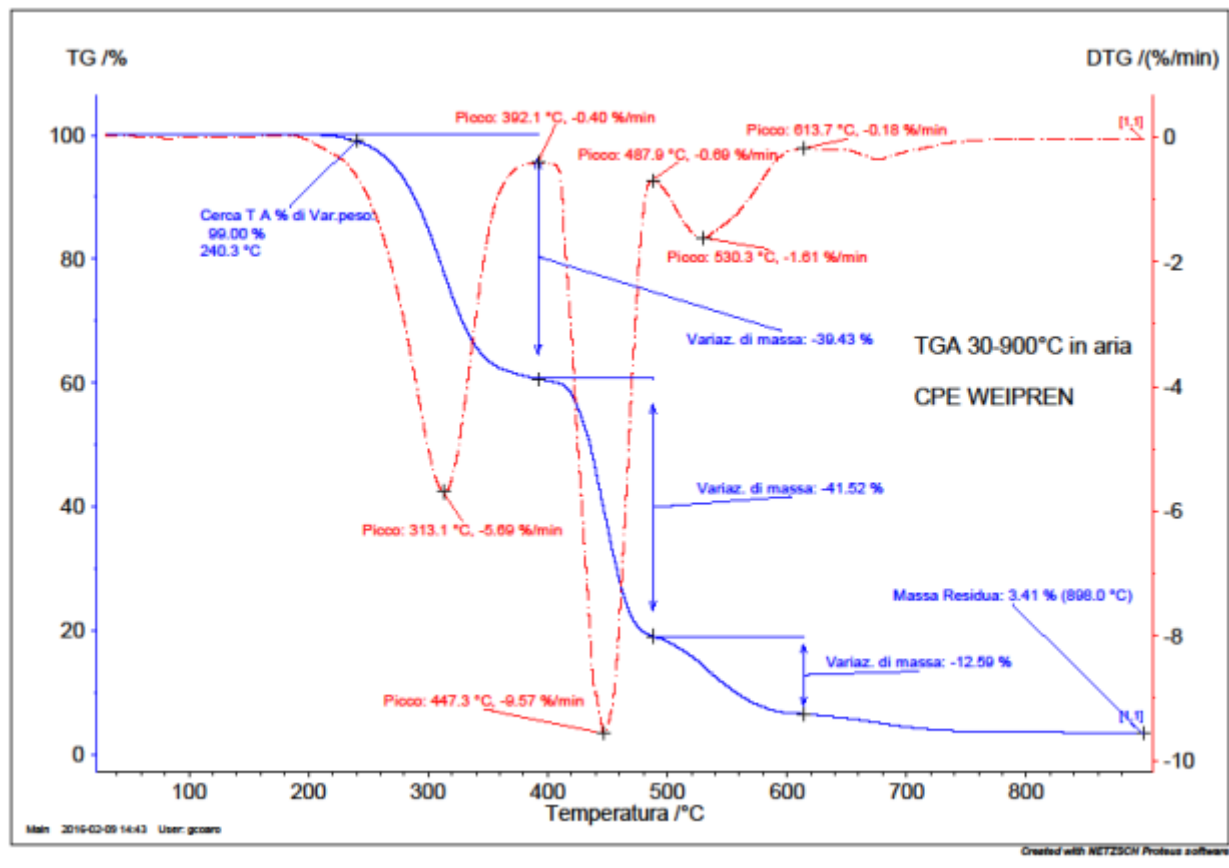


Figura 3.2 – TGA in aria del WEIPREN® 6235 ;

La curva blu rappresenta la percentuale di peso del campione, la curva rossa invece la derivata nel tempo della curva blu. In ascissa è riportata la temperatura, da 30 a 900°C. Come si evince dal grafico, si riscontra una perdita di peso pari ad un punto percentuale dopo i 240°C. Tale temperatura è ben al di sopra delle temperature di lavoro, sempre inferiori ai 200°C.

A 240°C quindi inizia la degradazione termica del CPE: la prima grande perdita di peso, di circa il 39.4%, fino alla temperatura di 392°C, è imputabile al Cloro, che abbandona la catena idrocarburica sotto forma di acido cloridrico HCl. Tale percentuale è superiore alla quantità stechiometrica di HCl

di circa 2 o 3 punti percentuali, stando a significare che, contemporaneamente al rilascio di HCl, si sono sviluppati altri composti volatili. Al di sotto dei 400°C possono essere avvenute una serie di reazioni parallele, come la ciclizzazione delle poliolefine o il crosslinking, che possono giustificare questa differenza di peso [5].

Gli atomi di cloro presenti nel CPE non si ripetono in maniera regolare, diversamente da quanto accade per il PVC. La de-idroclorurazione del CPE porta alla formazione di strutture viniliche con legami C-Cl ancora più forti. Nel Polivinilcloruro invece il rilascio di HCl catalizza la reazione stessa di de-idroclorurazione, secondo un meccanismo “a cerniera” che si autosostiene. Di conseguenza, a parità di contenuto di Cl all’interno della catena idrocarburica, il CPE presenta una maggiore stabilità termica rispetto al PVC.

La perdita di peso relativa al secondo step degradativo, di circa il 41.5%, è attribuita all’ossidazione e alla degradazione delle catene polietileniche risultanti dopo il primo step degradativo. Oltre all’HCl, vengono a formarsi altre sostanze volatili come H₂, CO, CO₂ e CH₃OH, sottoprodotti della termo-ossidazione. Sopra i 400°C iniziano una serie di reazioni ossidative, mentre sopra i 500°C segue la totale degradazione, identificata dal terzo step degradativo di circa il 12.6% in peso.

Sopra i 750°C la degradazione organica è ultimata e tutto il CPE è degradato. Ciononostante, si registra una massa residua del 3.4%, imputabile alla formazione di char: solido carbonioso, simile al carbone, formatosi ad alte temperature. Solitamente, maggiore è la quantità di anelli aromatici e maggiore è il residuo carbonioso che si ritrova al termine di un’analisi termogravimetrica [6]. Questo residuo, percentualmente non irrilevante, avvalorava l’ipotesi del verificarsi di reazioni di ciclizzazione delle catene alifatiche del CPE e conseguente formazione di anelli aromatici durante la termo ossidazione.

Analisi calorimetrica a scansione differenziale DSC

La Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) è un’analisi che misura i flussi di calore e le temperature associate a transizioni del materiale forzato a seguire una rampa di riscaldamento programmata a velocità costante ed in atmosfera controllata. Le informazioni ricavabili dalle analisi DSC riguardano le temperature di transizione, il grado di cristallinità, di reticolazione e l’endotermicità o esotermicità delle transizioni stesse. Il funzionamento dello strumento si basa sulla relazione che lega il flusso di calore dQ alla variazione di temperatura dT , secondo la legge termica corrispondente a quella di Ohm:

$$dQ/dT = dT/R \quad (3.1)$$

con R la resistenza elettrica. Lo strumento prevede il riscaldamento contemporaneo del provino e del campione di riferimento, utilizzando un computer che regola i flussi di calore e fa sì che i due crogiuoli si scaldino allo stesso modo. Quando, per effetto delle transizioni che avvengono nel materiale, con l’aumentare della temperatura il crogiuolo contenente il campione genera flussi di calore endotermici o esotermici, il computer registra queste variazioni e adatta il riscaldamento al fine di mantenerlo costante con il campione di riferimento. Il tracciato che si ottiene, detto

termogramma, riporta in ascissa la temperatura e in ordinata il flusso termico. A seconda del tipo di transizione si otterranno dei semplici flessi della linea di base (transizione vetrosa) o dei picchi di area positiva o negativa a seconda del flusso di calore (endotermico o esotermico).

In Figura 3.3 si riporta il termogramma da analisi DSC del CPE, condotto da temperatura ambiente fino a 200°C, con una rampa di 10 gradi/min.

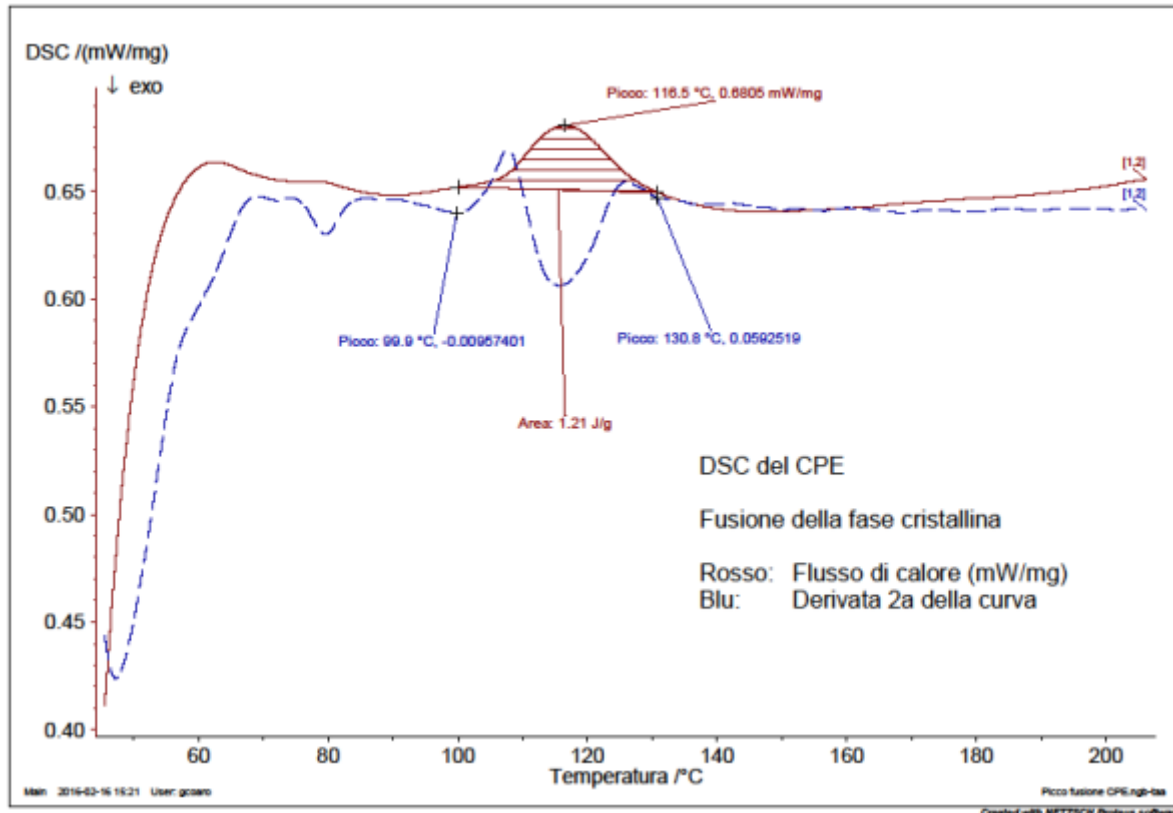


Figura 3.3 – DSC in aria del WEIPREN® 6235;

Oltre una certa temperatura l'agitazione molecolare è tale da vincere le forze di coesione nei cristalliti. Questi si rompono (fondono) assorbendo calore (fusione). Nel campione in esame si osserva un aumento del flusso di calore attorno ai 100°C: questo fenomeno endotermico è la fusione della fase cristallina del CPE, che assorbe 1.21 J/g (da scheda tecnica si dichiarano valori inferiori ai 1.5 J/g). Il picco di fusione è localizzato a 116.5°C, ma la fusione avviene in un intervallo abbastanza ampio, compreso tra i 100 ed i 130°C. Il fatto che il picco della curva sia allargato, spanciato, è una peculiarità dei materiali polimerici, che non hanno una precisa temperatura di fusione quanto piuttosto un intervallo di fusione. La percentuale di fase cristallina si stima essere inferiore al 2%.

Per quanto concerne la Temperatura di transizione vetrosa T_g (temperatura oltre la quale sono resi possibili i movimenti dei terminali di catena), conducendo una calorimetria a scansione differenziale da temperatura ambiente a temperature superiori non è possibile individuarla: sarebbe necessario condurre la DSC a temperature molto inferiori (almeno -50°C) e sarebbe quindi indispensabile un sistema di raffreddamento, ad azoto liquido, non disponibile. Tuttavia, nei

prossimi capitoli/paragrafi, si darà una stima della Tg di mescole a base CPE tramite l'analisi dinamica meccanica (DMA), eseguibile da temperature di -100°C.

3.2 Composizione della mescola base

Il CPE, come tutti gli altri polimeri adoperati come matrice elastomerica delle gomme, necessita di essere accompagnato da una serie di additivi che ne aumentano la stabilità, la lavorabilità e le prestazioni. Senza questi additivi sarebbe impossibile produrre una mescolanza in grado di conferire al cavo-prodotto finito le specifiche desiderate.

La gomma è una soluzione solida di più ingredienti. Solitamente, per ottenere una formulazione significativa, al polimero vanno addizionati i seguenti additivi:

- Cariche;
- Plastificanti e Coadiuvanti di processo;
- Antiossidanti;
- Vulcanizzanti e Coagenti di reticolazione;
- Altri ingredienti: Stabilizzanti, Antifiamma, Coloranti.

Questi additivi sono addizionati al polimero in quantità proporzionali ad esso: per ogni 100 parti di CPE, si addizionano x parti di additivo. L'unità di misura che fa riferimento alla quantità di polimero presente nella mescola è detta "phr" o *Parts per Hundred Resin (Rubber)*. L'insieme di CPE, additivi e relativi phr costituiscono la ricetta della mescola. Come conseguenza, le ricette espresse tramite phr saranno caratterizzate da 100phr di polimero e phr variabili di additivi.

Tutte le ricette realizzate in questo progetto di tesi presentano un denominatore comune, una combinazione additivo-phr che resta invariata di ricetta in ricetta. Con questa ricetta base è stata formulata una mescola, che sarà largamente utilizzata come riferimento nei prossimi capitoli, chiamata "B-0". Si è scelto questo nome poiché è una mescola "Bianca", ossia senza cariche tradizionali o argille nanometriche (da qui la "B") e priva di plastificante (0 phr, da qui lo "0"). Questi due importanti componenti, non presenti in B-0, differenziano tra loro tutte le mescole che saranno successivamente presentate. Si riporta in Tabella 3.2 la ricetta della mescola di riferimento B-0.

Tabella 3.2 – Ricetta della mescola di riferimento B-0;

Classe	Additivo	phr
Polimero	CPE 3630	100
Coadiuvante di processo	Paraffina raffinata	5
Antiossidante	Anox20	2
Stabilizzante	Ossido di Mg in olio	6
Antifiamma	Triossido di Antimonio	4
Coagente di reticolazione	EDMA-S	4
Agente vulcanizzante	Peroximon F40 MG	6

3.2.1 Antiossidanti

Tutte le sostanze organiche, a causa di fenomeni più o meno naturali, invecchiano nel tempo. L'invecchiamento è dovuto, principalmente, all'azione dell'ossigeno, dell'ozono e della luce. Per limitare il più possibile questo fenomeno, alla miscela vengono addizionate sostanze dall'alto potere inibitore all'azione dell'ossigeno o dell'ozono. Tutti i polimeri di base contengono già antiossidanti: essi sono introdotti non appena è terminata la fase della polimerizzazione per proteggerli dai fenomeni ossidativi nelle operazioni successive e durante la conservazione in magazzino. Altri antiossidanti, e molto spesso miscele di essi, vengono aggiunti all'atto della preparazione della miscelanza, per proteggere l'elastomero sia nella fase di trasformazione che nella vita applicativa del manufatto vulcanizzato.

Anox20, antiossidante fenolico ad alto peso molecolare, è particolarmente efficace contro la degradazione del polimero per periodi di invecchiamento medio-lunghi. Si presenta sotto forma di polvere biancastra e ne vengono aggiunti 2 phr in ricetta. L'importante pregio che contraddistingue questo antiossidante rispetto ad altri largamente diffusi, come la TMQ (tri-metil-quinolina), è quello di non essere macchiante: esibisce un'ottima resistenza allo scolorimento, pur preservando le prestazioni anti-invecchiamento. È inoltre un buon stabilizzante di processo.

3.2.2 Coadiuvanti di processo

Al polimero CPE vengono addizionati 5 phr di Paraffina raffinata, coadiuvante di processo allo stato solido, basso fondente (tra 56 e 60°C), che permette di ottenere una dispersione più omogenea dei vari additivi all'interno della matrice polimerica. La paraffina introdotta nella miscelanza ha inoltre un effetto antiossidante: essuda lentamente in superficie, rigenerando di continuo lo strato protettivo.

3.2.3 Stabilizzanti

L'ossido di magnesio (MgO) disperso in olio ha un aspetto pastoso, di colore beige. È addizionato al CPE con una quantità relativa di 6 phr per diversi fattori:

- è uno stabilizzante anticalore, in grado di stabilizzare la gomma al calore per periodi prolungati;
- viene spesso adoperato nei polimeri alogenati quali Policloroprene, CPE e PVC per il suo ruolo di accettore di acidi (HCl);
- è un attivante di vulcanizzazione.

Questa pasta viscosa è per il 75% circa MgO superfino ed attivo e per il restante 25% circa un agente non emigrante in superficie della gomma, in grado di dare all'ossido di magnesio una consistenza flessibile e di farlo incorporare bene al compound.

3.2.4 Antifiamma

Nonostante il CPE sia un polimero clorurato, e quindi la gomma che si potrà ottenere con esso presenti già delle caratteristiche anti-fiamma (atomi di alogeni), vengono addizionati 4 phr di Triossido di Antimonio (Sb_2O_3). La sua applicazione principale è come ritardante di fiamma in combinazione con composti alogenati, per impieghi su resine e polimeri utilizzati in apparecchiature elettriche, tessili e materie plastiche. Il suo impiego sta progressivamente diminuendo per via della sua sospetta cancerogenicità e si stanno ricercando dei composti ugualmente performanti ed economici che lo possano rimuovere dal mercato.

3.2.5 Agenti vulcanizzanti

L'additivo imprescindibile per l'ottenimento di un reticolo, partendo da un polimero termoplastico come il CPE, è l'agente di vulcanizzazione. Gli agenti di vulcanizzazione (detti anche reticolanti o vulcanizzanti) sono quelle sostanze che, operando preferibilmente a caldo, creano i legami chimici fra le catene dell'elastomero, formando un reticolo tridimensionale. Il prodotto reticolato perde le caratteristiche di termoplasticità, mantenendo tuttavia l'elasticità caratteristica degli elastomeri. Se la reticolazione è molto spinta il materiale diviene duro e rigido.

Vi sono due grandi famiglie di vulcanizzanti: i composti a base di zolfo ed i perossidi. La gomma a base CPE prodotta in Aristoncavi è accelerata tramite perossido poiché, nonostante costi di più rispetto allo zolfo, presenta una serie di vantaggi:

- Proprietà migliori. A parità di dosaggio si ottengono proprietà meccaniche e termiche migliori;
- Ossidazione del Rame. Lo zolfo, in opportune condizioni, è in grado di migrare verso la superficie interna della guaina, oltrepassare l'isolante ed ossidare l'anima di rame del cavo;
- Miglior controllo del processo. La vulcanizzazione a base zolfo è un processo termodinamicamente favorito, quindi inizia (seppur molto lentamente) non appena viene addizionato lo zolfo, ed aumenta di velocità all'aumentare della temperatura; viceversa, l'accelerazione con perossido è un processo termodinamicamente sfavorito: fintanto che non si fornisce un quantitativo di energia minimo, detto energia di attivazione, la reticolazione non avviene. Di conseguenza la vulcanizzazione con perossido permette di avere un processo più controllato e semplificato.

In Figura 3.4 si riporta un esempio di meccanismo di reazione di reticolazione da perossido. Sono distinte le fasi di iniziazione, dove avviene la formazione dei radicali perossido, di propagazione, dove si verifica il trasferimento dei radicali alle catene idrocarburiche, e di terminazione, dove ha luogo il *crosslink*, ossia la formazione dei legami tra catene.

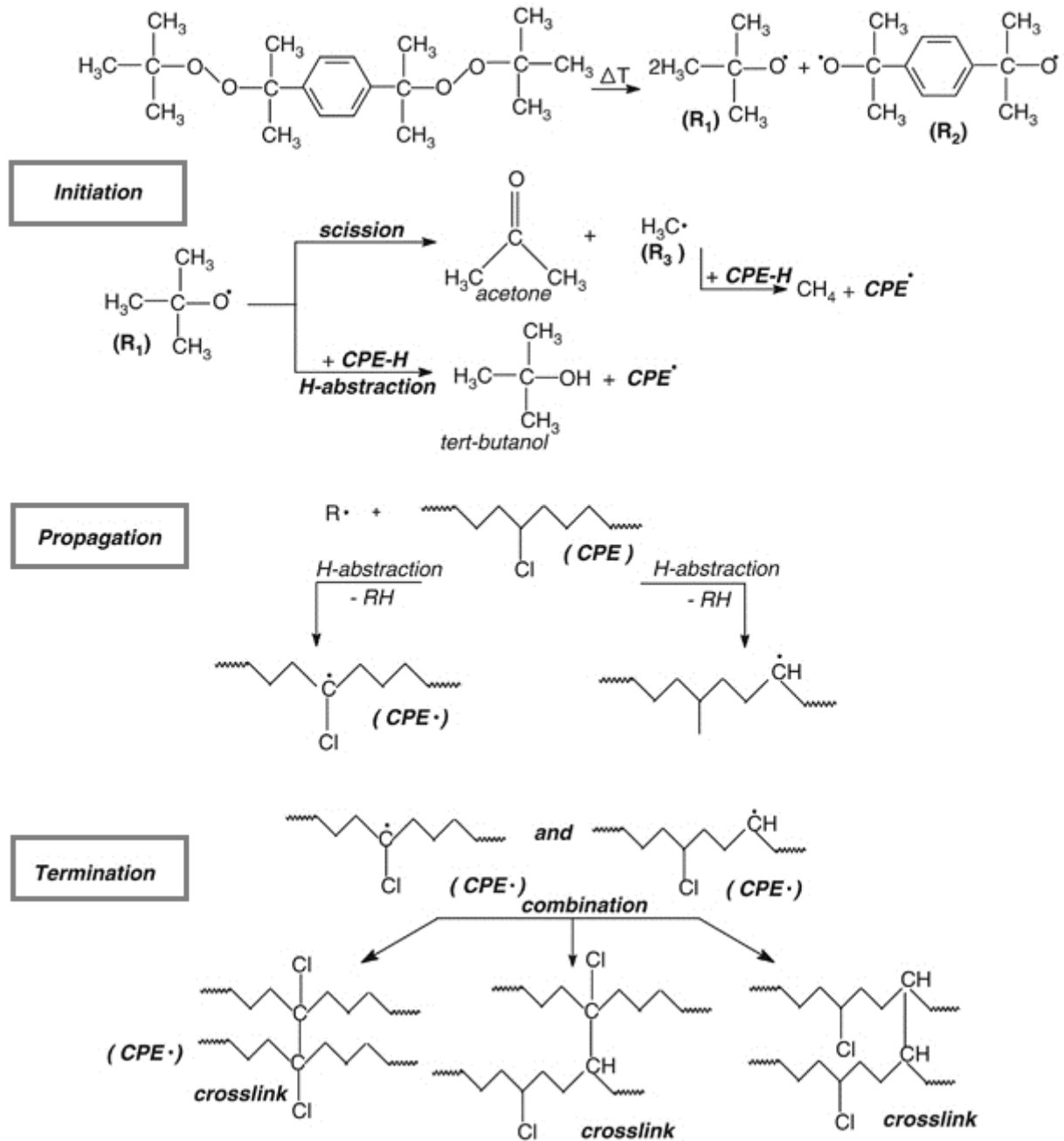


Figura 3.4 – Steps radicalici del processo di reticolazione del CPE ad opera di un perossido;

Il vulcanizzante utilizzato nelle mescole a base CPE realizzate in questo studio è il Peroximon F40. Si trova in forma di granuli bianchi, con un titolo di perossido (Di(terz-butilperossiisopropil)Benzene) compreso tra il 38% e il 41% e supportati su copolimero etilene propilene (circa 30%) ed inorganici (circa 30%), tra i quali carbonato di calcio CaCO_3 e Silice. Alla mescola ne vengono aggiunti 6 phr.

3.2.6 Coagenti di reticolazione

Per un completo cross-linking, al CPE è necessario aggiungere un coagente di reticolazione. Essi vengono aggiunti in formulazione perché hanno effetto sinergico con il sistema vulcanizzante: a differenza di quest'ultimo, non reagiscono chimicamente con le catene polimeriche, ma con l'accelerante stesso, aumentandone resa e velocità di reazione. Mentre è indispensabile l'utilizzo dell'accelerante, il coagente di reticolazione non è strettamente necessario, ma la sua presenza riduce la quantità di accelerante da introdurre in formulazione e ciò può essere vantaggioso dal punto di vista economico.

Si aggiungono alla ricetta 4 phr di EDMA-S: Etilenglicole-Dimetacrilato (circa il 70%) supportato su un carrier di Silice (circa il 30%). È una polvere di un bianco spento che viene impiegata come attivatore di vulcanizzazione tramite perossido. I radicali polimerici formati durante la vulcanizzazione reagiscono con i gruppi di metacrilato fornendo siti attivi addizionali al crosslinking. L'introduzione di questo coagente è preferibile all'incremento del dosaggio di perossido poiché il numero di siti attivi complessivi risultano essere superiori. Questo additivo è inoltre in grado di aumentare la durezza e le proprietà meccaniche della gomma vulcanizzata.

Altri coagenti di reticolazione, impiegati per reticolazioni a Zolfo, sono gli ossidi metallici, come ossido di piombo, ossido di zinco ed ossido di magnesio (quest'ultimo è presente anche nella miscela B-0, ma non con la funzione di coagente di reticolazione). Esistono anche dei coagenti di vulcanizzazione che hanno l'effetto di ritardare (invece che accelerare) il processo di reticolazione, allo scopo di rendere più sicuri i processi di formatura della gomma, sottoposta ad elevati stress termici.

3.2.7 Analisi termogravimetrica degli additivi

In Figura 3.5 si riporta una analisi termogravimetrica dei principali additivi presenti nelle mescole a base CPE.

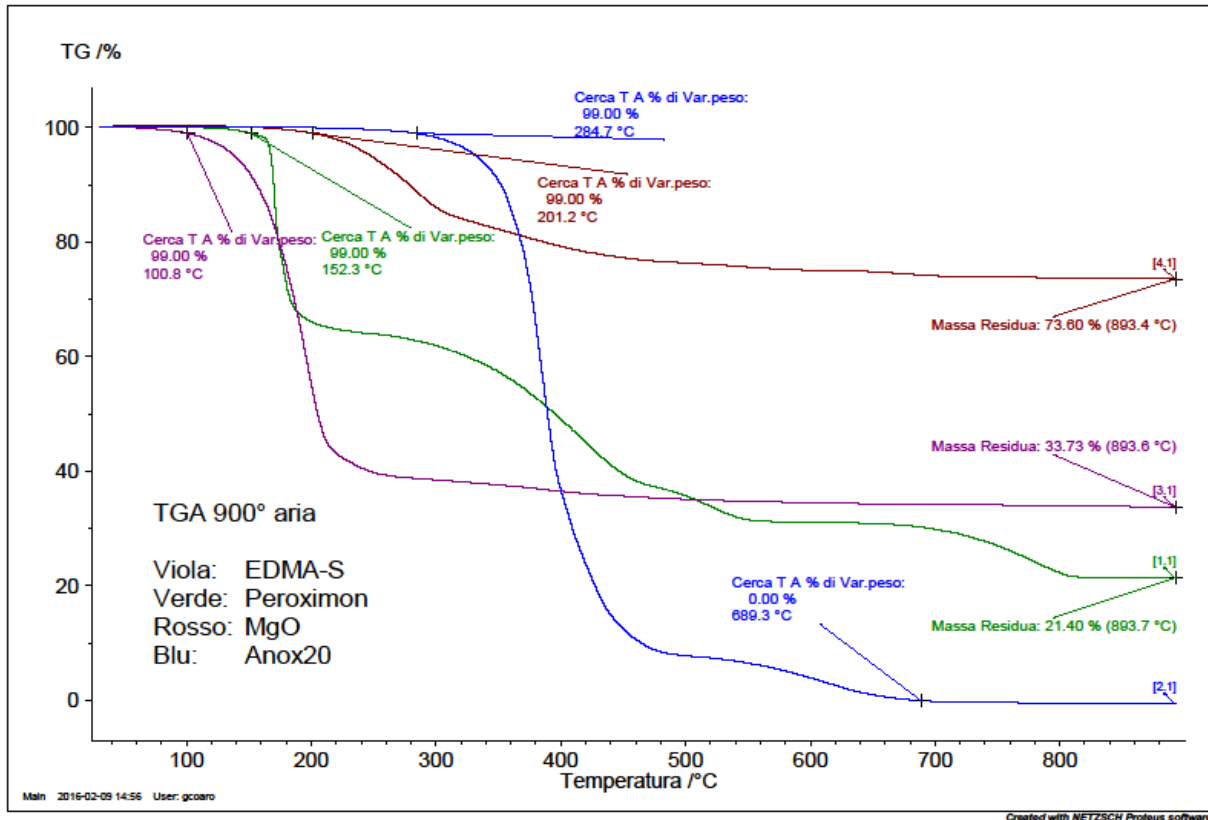
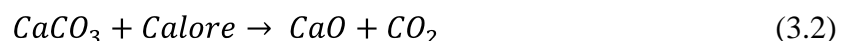


Figura 3.5 – TGA in aria dei principali additivi della mescola B-0;

L'obiettivo di questa analisi è quello di comprendere la temperatura di degradazione e la composizione degli additivi, valutando le perdite in peso relativamente alla temperatura alla quale avvengono e i residui inorganici finali.

- L'antiossidante Anox20, in blu, inizia a decomporsi a temperature prossime ai 300°C quindi sarà presente anche su prodotto finito, ossia dopo le varie fasi di lavorazione della mescola. Non essendo supportato su alcun carrier, non registra alcun residuo a 900°C.
- L'ossido di magnesio, in rosso, a circa 200°C perde la pasta oleosa nella quale è disperso. Il residuo a 900°C è del 73.6%, coincidente con l'effettiva percentuale di polvere di MgO presente nel campione.
- Il Peroximon F40, in verde, perde a 150°C una % di peso pari al titolo di perossido dichiarato da specifica. Sopra i 250°C inizia la degradazione del copolimero etilene-propilene (30% della massa). Raggiunti i 550- 600°C gli organici sono degradati. Verso i 700°C comincia la reazione di calcinazione del carbonato di calcio:



I prodotti della reazione sono anidride carbonica ed ossido di Calcio, che si ritrova percentualmente nel residuo a 900°C assieme alla Silice.

- Infine, il coagente EDMA-S, in viola, perde la fetta di percentuale relativa all'etilenglicole dimetaacrilato tra i 100° ed i 200°C. Il residuo a 900°C, pari al 33.7 %, corrisponde al contenuto del carrier silice all'interno del coagente.

3.3 Processo di realizzazione della mescola base

In questo progetto di tesi sono state realizzate delle miscele di Polietilene Clorurato ed altri additivi che, una volta vulcanizzate, hanno dato origine a delle gomme dalle grandi proprietà elastiche. Come descritto nei paragrafi precedenti, la ricetta base “B-0”, comune a tutte le mescole, prevede una matrice polimerica di CPE condita con tutta una serie di additivi di processo. Tra questi additivi non sono presenti le cariche rinforzanti (le nanocariche) ed il plastificante (il DIDP), che saranno aggiunti solo in un secondo momento. In questo paragrafo la volontà è quella di descrivere la procedura utilizzata per realizzare la gomma “B-0”, partendo dalla formulazione della ricetta e la pesatura degli ingredienti fino ad ottenere la gomma finita. Tale procedura sarà poi adattata da tutte le formulazioni successive, talvolta rinnovata a seconda delle necessità, ma resterà comunque la colonna portante del processo di produzione della gomma CPE. Si riporta in Tabella 3.3 la procedura impiegata per la realizzazione delle mescole:

Tabella 3.3 – Fasi del processo produttivo della gomma CPE;

Fase:	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4
Nome:	Pesatura	Confezionamento	Accelerazione	Vulcanizzazione
Mezzo:	Bilancia	Banbury	Mescolatore aperto	Piastra

Si esaminano ora nel dettaglio le varie fasi.

3.3.1 Fase1. Pesatura

Tutti gli ingredienti sono opportunamente dosati tramite una bilancia ad alta precisione (0.001 g), rispettando le proporzioni date delle quantità relative in phr della ricetta, ed adeguatamente inseriti in un sacchetto di Etilvinilacetato (EVA) ad eccezione dell'agente vulcanizzante, pesato ma non inserito nel sacchetto. Le pesate sono funzione della densità teorica della ricetta, allo scopo di garantire il corretto riempimento della camera di mescolazione alla fase 2.

3.3.2 Fase2. Confezionamento

Il sacchetto contenente gli ingredienti è inserito nella tramoggia di carico del mescolatore chiuso *Banbury* (Figura 3.6). Il processo di confezionamento, della durata di 7 minuti, riscalda e mastica la mescola a velocità crescenti, da



Figura 3.6 – Mescolatore chiuso Banbury del laboratorio tecnologico di Aristoncavi;

60 a 100 rpm, portando l'impasto a temperature comprese tra i 110 ed i 120°C. L'acqua che scorre all'interno dei cilindri è mantenuta a 65°C, così da avere una temperatura di almeno 50°C nella camera del mescolatore.

3.3.3 Fase3. Accelerazione

La mescola scaricata dal Banbury è raccolta e mandata ad alimentare il mescolatore aperto (Figura 3.7). Qui la mescola viene lavorata a temperature inferiori dimodoché si raffreddi e siano più efficaci gli sforzi di taglio per snervare il materiale. Tuttavia non si lavora a temperatura ambiente perché in questa fase viene aggiunto alla mescola l'agente reticolante, e l'efficacia della dispersione e dell'omogeneizzazione aumenta all'aumentare della temperatura. Anche in questa fase quindi l'acqua che scorre dentro ai cilindri è mantenuta a 65°C, per lavorare la mescola ad una temperatura inferiore a quella di attivazione del vulcanizzante ma sufficiente per una buona miscelazione. Il reticolante in pellets è versato manualmente sul "banco" che la mescola forma sopra i cilindri tramite l'utilizzo di un bicchierino. Quando è ritenuta omogenea, la mescola è scaricata dal mescolatore aperto.

3.3.4 Fase4. Vulcanizzazione

La mescola confezionata ed accelerata è pronta per essere termoidurita. Si ritaglia una fetta di mescola di area circa 15x15 cm² (almeno 200 g) e si colloca sulla piastra inferiore della *Pressa a caldo* (Figura 3.8). La Pressa a caldo utilizzata è composta da due piastre metalliche preriscaldate e quadrate, di lato 20 cm, tra le quali è inserita la mescola cruda. La mescola è compressa dalle piastre fino ad una pressione di 250bar ed alla temperatura di 185°C. Il processo di vulcanizzazione necessita di tempi piuttosto lunghi: circa 10 minuti, perché il riscaldamento della mescola, introdotta a freddo, fino alla temperatura di vulcanizzazione avviene esclusivamente mediante trasferimento di calore dalle piastre della pressa. La mescola è mantenuta a queste condizioni per 8 minuti e 30 secondi, dopodiché è raffreddata per 2 minuti e 30 secondi tramite un



Figura 3.7 – Mescolatore aperto del laboratorio tecnologico di Aristoncavi;



Figura 3.8 – Pressa a caldo del laboratorio tecnologico di Aristoncavi;

sistema di raffreddamento ad acqua, che porta le piastre della pressa a temperature inferiori agli 80°C. Il raffreddamento è necessario per prevenire la formazione di bolle dovute alla presenza di by-products volatili. Alla temperatura di 80°C la mescola è estratta dalla pressa e raffreddata in un bagno di acqua fredda. La piastra di gomma formata si è successivamente asciugata e ritagliata.

3.4 Descrizione dei metodi per il controllo qualità delle gomme

Una volta completato il processo di confezionamento della mescola dopo l'accelerazione, e avvenuta la trasformazione della mescola cruda a gomma vulcanizzata, è possibile valutare tramite le opportune tecniche la qualità del prodotto ottenuto. Il laboratorio tecnologico ha proprio lo scopo di controllare la qualità delle mescole prodotte e di progettare nuove formulazioni per rispondere alle diverse specifiche richieste del mercato. Il confronto tra le diverse gomme a base CPE prodotte in questo progetto di tesi, così come il controllo qualità delle mescole in Aristoncavi, è basato su:

- Test sulla mescola cruda:
 - Viscosità Mooney;
 - Curva reometrica;
- Test sulla gomma vulcanizzata:
 - Prove a trazione al dinamometro:
 - Carico a rottura;
 - Allungamento a rottura;
 - Moduli al 100% e 300% di allungamento;
 - Lacerazione;
 - Abrasione;
 - Resistenza agli olii;
 - Invecchiamento termico;
 - Allungamento a bassa temperatura;
 - Indice di Ossigeno;

A seguire sono descritte in dettaglio le prove sopra citate.

3.4.1 Viscosità Mooney

Una mescola non vulcanizzata ha la caratteristica di subire deformazioni plastiche sotto l'azione di una forza. Per determinare la viscosità si misura la forza applicata necessaria per ottenere una prestabilita deformazione, oppure si misura la deformazione che si ottiene per mezzo di una forza esterna nota. È più viscosa quella mescola che richiede una forza maggiore per raggiungere una certa deformazione, o nel secondo metodo di misura, quella che ha subito una deformazione minore. La misura di viscosità più diffusa, effettuata sugli elastomeri crudi, è la viscosità Mooney, ottenuta tramite uno strumento chiamato viscosimetro Mooney. La normativa di riferimento per questa prova è la ISO 289-1 [9].

Il viscosimetro, come si può vedere in Figura 3.9, è composto da un rotore a forma di disco (A) che ruota all'interno di una camera cilindrica (B) composta dall'accostamento di due semicamere. Il campione è ritagliato in due rettangoli, con aree che si aggirano sui 30 cm² ciascuno. Un rettangolo è infilzato dall'albero del rotore ed occuperà il volume della semicamera inferiore, l'altro è appoggiato sopra il rotore e riempirà la semicamera superiore. Il rotore, messo in rotazione da un motore, sottopone il materiale ad uno scorrimento fra le superfici (C) e (D).

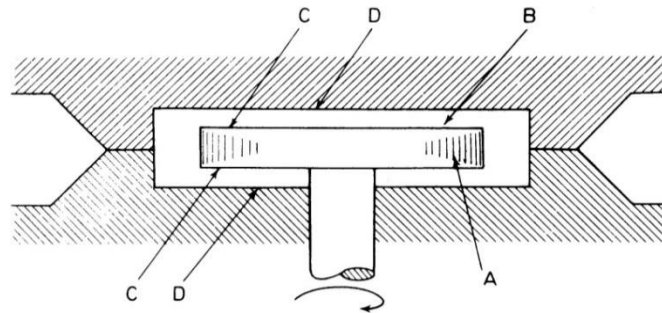


Figura 3.9 – Dettaglio di camera e rotore di un viscosimetro Mooney;

La coppia risultante applicata dall'albero dà una misura della effettiva viscosità della gomma. E' necessario un controllo accurato delle velocità di rotazione del rotore, della forza di chiusura che tiene accostate le semicamere ed in modo particolare della temperatura, mantenuta costante a 100°C. La mescola, introdotta nella camera di prova, viene lasciata preriscaldare per un minuto prima di azionare il rotore. Trascorsi 4 minuti è possibile avere una lettura veritiera del valore di viscosità Mooney.

Con il viscosimetro Mooney è possibile eseguire anche le prove di scottabilità e calcolare il tempo di scottatura t_3 : tempo necessario affinché il valore di viscosità cresca di 3 punti rispetto al valore minimo, mantenendo una temperatura costante di 121°C.

3.4.2 Curva reometrica

Lo studio del processo di vulcanizzazione e la misura dei parametri che lo regolano viene effettuata attraverso apparecchiature note come reometri o vulcanografi. Si tratta in genere di strumenti concettualmente simili al viscosimetro Mooney, in cui la registrazione della coppia resistente viene eseguita durante tutto il processo di reticolazione, fino alla vulcanizzazione completa del provino. Nel corso di una prova reometrica viene analizzato il cambiamento di stato delle mescole che, a causa del processo di reticolazione, passano da una fase prevalentemente viscosa ad una prevalentemente elastica. Il principio di funzionamento del reometro consiste nel misurare lo sforzo di taglio (coppia) che un rotore biconico esercita su un campione in gomma durante la vulcanizzazione. Il reometro utilizzato in laboratorio tecnologico è un reometro a rotore oscillante: una porzione di mescola viene interposta tra il rotore e due camere termicamente riscaldate a 185°C e mantenute chiuse ad una determinata pressione. Il rotore si muove di moto rotatorio alternato, con

differenti valori di ampiezza di oscillazione, per una durata di 6 minuti. Un esempio schematico di tale reometro è illustrato in Figura 3.10.

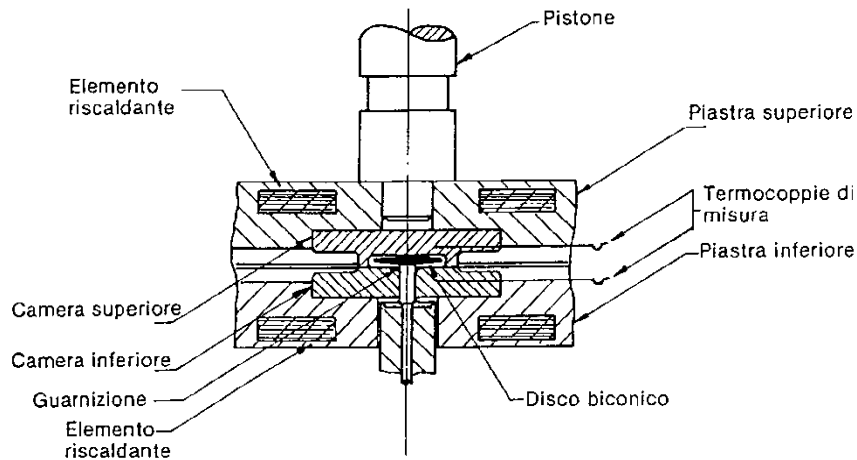


Figura 3.10 – Dettaglio di Reometro a rotore oscillante;

I reometri sono collegati con un supporto informatico, dove viene visualizzato in un grafico coppia-tempo l'andamento della prova e quindi della vulcanizzazione (esempio di tale diagramma in Figura 3.11).

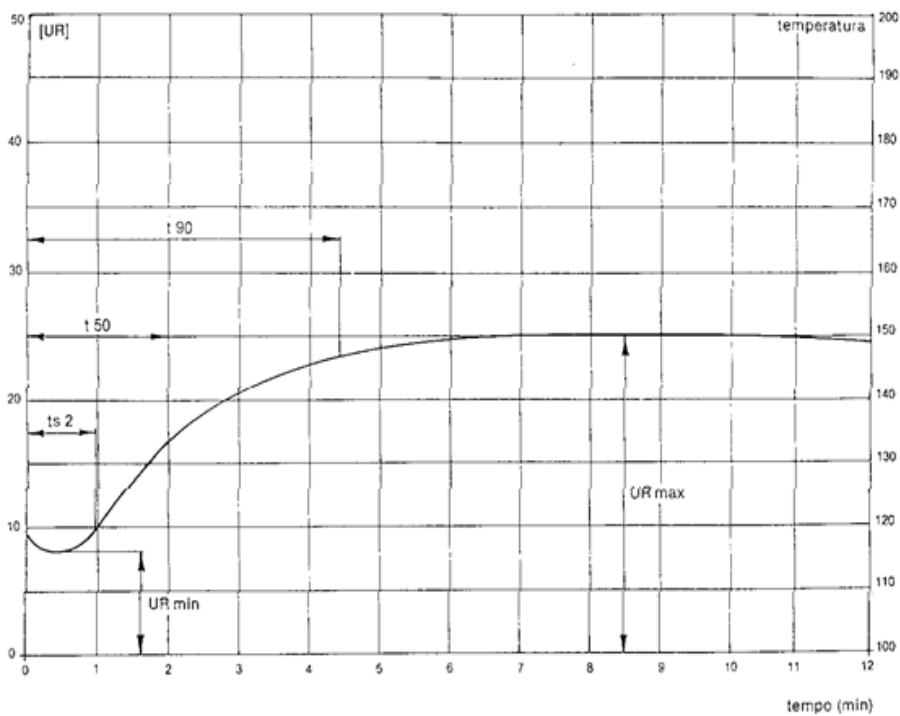


Figura 3.11 – Tipico diagramma coppia-tempo ottenuto con un reometro;

Dal diagramma normalmente si ricavano i seguenti valori caratteristici di una miscela:

- URmin o ML: rappresenta la coppia minima rilevata sulla mescola ed è proporzionale alla viscosità; il campione ha raggiunto la temperatura di prova e non è ancora iniziata la vulcanizzazione;
- URmax o MH: rappresenta la coppia massima rilevata nel tempo di prova impostato, sufficiente affinché il campione abbia raggiunto la completa vulcanizzazione;
- ts2: rappresenta la velocità di reticolazione di una mescola e permette di valutarne la sicurezza in fase di estrusione per impedirne vulcanizzazioni precoci; è il tempo di trattamento alla temperatura di prova affinché il valore di coppia aumenti di 2 punti rispetto al valore minimo;
- t90: rappresenta l'ottimo di vulcanizzazione, ovvero il tempo minimo per avere un grado di vulcanizzazione accettabile (approssimativamente il 90% della vulcanizzazione totale). E' il tempo di trattamento alla temperatura di prova necessario per raggiungere un valore di coppia pari al 90% del valore massimo;

Ripetendo le prove a temperature diverse è possibile stabilire l'influenza della temperatura sulla velocità di vulcanizzazione.

Da qui in avanti saranno esaminati i metodi di prova il prodotto vulcanizzato. Per realizzare la vulcanizzazione con la strumentazione di laboratorio si utilizza una piastra riscaldata elettricamente e raffreddata a ricircolo d'acqua. Tale vulcanizzazione in pressa prevede di portare la gomma cruda alla temperatura di lavoro (185°C) e di mantenerla a tale temperatura per un periodo sufficiente affinché avvenga la completa vulcanizzazione.

3.4.3 Prova a trazione al dinamometro

Il metodo principale per rilevare le caratteristiche meccaniche delle mescole vulcanizzate è la trazione dinamometrica: questa consiste nell'allungare progressivamente i provini di gomma fino alla loro rottura mediante un apposito macchinario, il dinamometro (Figura 3.12). Il dinamometro è in grado di agganciare il campione in esame alle due estremità mediante morsetti, di assicurare durante la prova l'allontanamento dei morsetti ad una velocità uniforme e prefissata (250 mm/min) e di rilevare, istante per istante, la forza che viene applicata al campione.



Figura 3.12 – Dinamometro impiegato per la prova a trazione del laboratorio tecnologico di Aristoncavi;

I parametri misurabili dalla prova a trazione sono essenzialmente tre:

- la resistenza a rottura o carico a rottura TS (*Tensile Strength*), espressa in N/mm^2 , è la forza misurata al momento della rottura riferita alla sezione del campione non allungato.
- l'allungamento a rottura Eb (*Elongation at break*), è l'allungamento percentuale del provino al momento della rottura, riferito alla lunghezza iniziale del campione;
- il *modulo*, o indice di rigidità, è la sollecitazione ad allungamento definito, la forza di trazione richiesta per ottenere un determinato allungamento (solitamente il 100%).

Il termine modulo, tuttavia, non è del tutto corretto, poiché oltre un certo allungamento non esiste più proporzionalità tra tensione ed allungamento: la legge di Hooke è applicabile agli elastomeri solo in un range di deformazione limitato, che varia da materiale a materiale (dallo 0% al 20%). Per questo motivo, durante la prova di trazione è opportuno registrare l'intera curva carico/deformazione (Figura 3.13). In questo modo è possibile ricavare il valore del carico relativo ad ogni allungamento, ossia il modulo. A differenza della resistenza a trazione (che non è altro che il modulo al momento di rottura), il modulo ad un determinato allungamento è sempre un parametro ben riproducibile. Il carico a rottura può essere spesso determinato dal caso: ci possono essere degli errori di ritaglio nel campione, o peggio la gomma può non essere ben amalgamata. Questi difetti del campione saranno maggiormente presenti tanto maggiore sarà il diametro iniziale (o il volume) del campione.

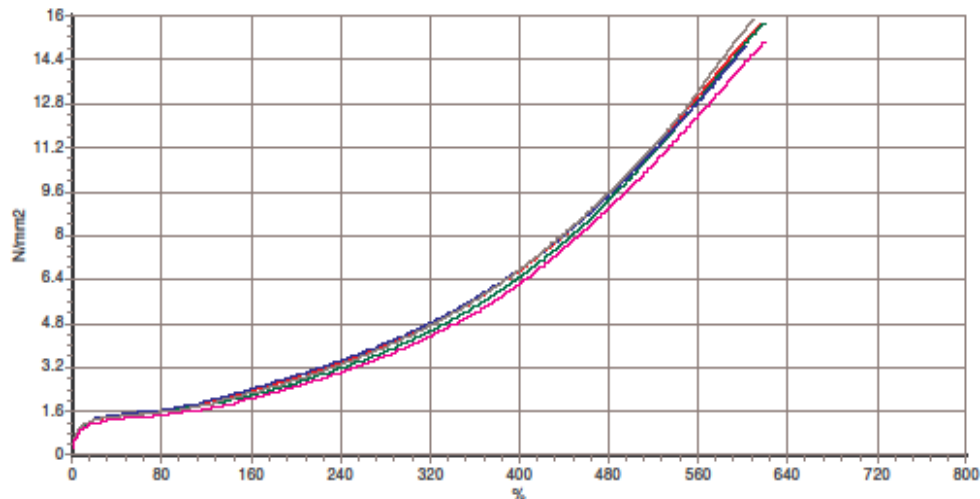


Figura 3.13 – Un esempio di curva dinamometrica tipica delle mescole a base CPE;

I provini impiegati per la prova a trazione al dinamometro sono provini sagomati ad asse rettilineo, in gergo detti “ad osso di cane”. La norma utilizzata [10] prevede che i provini rettilinei, detti anche fustelle, vengano ricavati da spessori di cavo allo stato di fornitura in un numero non inferiore a 5 e di dimensioni (riportate in Figura 3.14) così definite:

- Lunghezza complessiva provino: 75 mm;
- Lunghezza collo provino: 25 mm;
- Linea di fede (lunghezza compresa tra gli estensimetri): 20 mm;
- Larghezza collo provino: 4 mm;
- Spessore provino: da 0.6 a 2 mm;

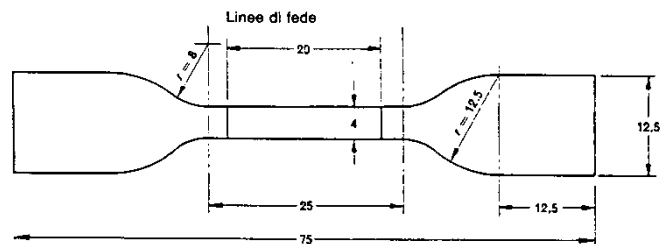


Figura 3.14 – Fustella per la prova a trazione con relative dimensioni;

I provini per la prove a trazione effettuate sulle mescole a base CPE sono stati ricavati dalle piastre di gomma ottenute con la vulcanizzazione in presse a caldo, rispettando le dimensioni definite da normativa.

3.4.4 Lacerazione

La prova a lacerazione è misurata anch'essa con il dinamometro. I risultati sono espressi in termini di *Tear strength* TS, ossia la forza massima, per unità di spessore del provino, applicata per lacerare il provino, in N/mm^2 . La prova viene eseguita allo scopo di stabilire il grado di sensibilità degli

elastomeri alla propagazione dello strappo in caso di danneggiamenti da taglio. La resistenza alla lacerazione di una gomma dipende dalla forma e dallo spessore del campione, dalla velocità con la quale è eseguita la prova (500 mm/min) e dalla temperatura. I valori rilevati consentono solo paragoni relativi, ma non consentono di trarre conclusioni riguardo al comportamento del prodotto finito.

Sono proposte molte tipologie differenti di provini di lacerazione, questo a causa della dipendenza della resistenza a lacerazione dalla geometria del provino. Il tipo di provino scelto per questo studio è quello “a calzoni”, adottato nella normativa tedesca VDE [11], poiché il risultato non risente della lunghezza dell’incisione e perché i risultati possono essere più facilmente correlati con le proprietà fondamentali del materiale. Il provino, riportato in Figura 3.15, deve avere le seguenti dimensioni:

- Lunghezza complessiva provino: 75 mm (25 mm tagliati e 50 mm disponibili al test);
- Larghezza provino: 30 mm;
- Spessore provino: da 0.6 a 2 mm;

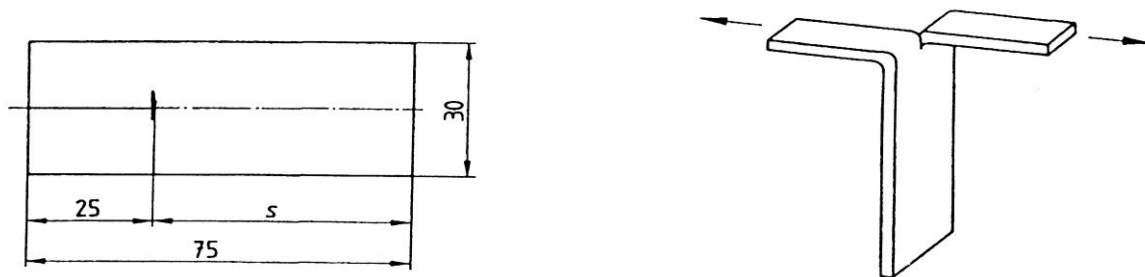


Figura 3.15 – *Provino per la prova a lacerazione VDE e relative dimensioni;*

Sul provino deve quindi essere fatto un intaglio che ne segue la linea mediana. La prova è realizzata come una prova a trazione, con le estremità dei due lembi tagliati come parti bloccate nei morsetti. Non sono utilizzati gli estensimetri, indispensabili alla prova a trazione per la misura dei moduli e dell’allungamento a rottura.

3.4.5 Abrasione

La determinazione in laboratorio dell’abrasione, ovvero dell’usura meccanica di un campione di gomma, serve a giudicare la resistenza degli elastomeri all’usura per attrito. La resistenza all’abrasione è particolarmente importante negli pneumatici, nei cavi elettrici, nelle soles delle scarpe ecc... È quindi logico che esistano svariate macchine per la prova di abrasione, standardizzate e non. L’abrasimetro utilizzato in questo studio è mostrato in Figura 3.16. L’usura della gomma è un processo complesso, che difficilmente può essere riprodotto in un breve esperimento da laboratorio. Tuttavia, nonostante la non eccellente correlazione tra prove di laboratorio ed uso pratico, vengono eseguite le prove di abrasione allo scopo di effettuare paragoni tra le varie qualità di gomma.

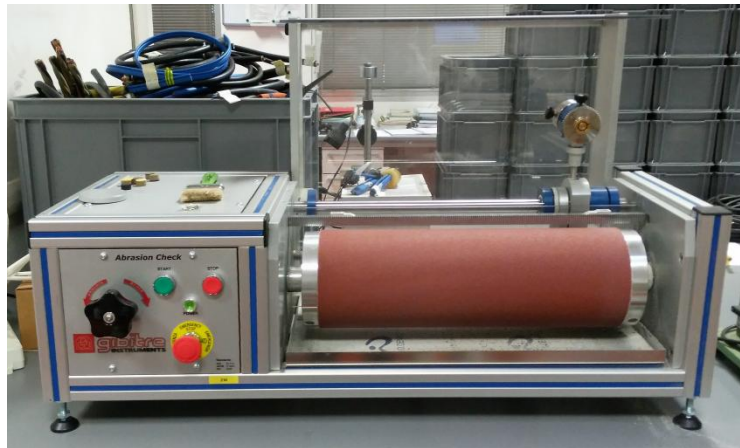


Figura 3.16 – Abrasimetro del laboratorio tecnologico di Aristoncavi;

La norma seguita [12] prescrive un foglio abrasivo incollato su di un rullo girevole di diametro 150 mm e lunghezza 500 mm, sul quale è fatto passare un provino cilindrico di 16 mm di diametro ed almeno 6 mm di spessore, ad una forza costante di 10 N, alla velocità di 0,32 m/s per una lunghezza complessiva di 40 m. La perdita di peso del provino, pesato prima e dopo la prova, è misurata in mg e tramutata in mm^3 tramite la misura di densità, andando così a definire il grado di abrasività, ossia la differenza volumetrica del provino tra il prima ed il dopo prova.

3.4.6 Resistenza agli olii

Le mescole vulcanizzate immerse in olio cambiano di volume, in dipendenza anche del tempo e della temperatura, e cambiano nelle proprietà fisiche per effetto del liquido assorbito. La prova ad immersione in olio ha lo scopo di misurare in termini percentuali la variazione del carico a rottura dei provini trattati rispetto ai provini non trattati. L'olio utilizzato per la prova è l'olio minerale IRM902. I provini, di dimensioni e forma pari a quelli della prova a trazione, sono immersi nel bagno d'olio, previamente riscaldato alla temperatura di 100°C . Sono mantenuti a tale temperatura per l'intera durata della prova, pari a 7 giorni. Alla fine della durata specifica, i provini sono tolti dall'olio, asciugati leggermente per rimuoverne l'eccesso e sospesi in aria a temperatura ambiente per almeno 16 ore, ma non oltre le 24 ore. Il calcolo del carico di rottura alla trazione si deve basare sulla sezione del provino misurata prima dell'immersione. La differenza tra il valore mediano ottenuto dai 5 provini immersi in olio ed il valore mediano dei valori ottenuti sui provini non trattati non deve superare il 40% affinché la prova si ritenga superata [13].

3.4.7 Invecchiamento termico

L'invecchiamento è considerato come una deteriorazione dovuta ad una prolungata azione del calore e dell'esposizione agli agenti atmosferici (aria, luce e radiazioni). L'invecchiamento termico quindi è un test eseguito per simulare l'invecchiamento naturale della gomma, accelerandolo per poterlo rilevare in tempi utili. In particolare, la prova di invecchiamento termico eseguita sulle gomme a base CPE prevede di mantenere per 7 giorni a 100°C i provini in una stufa. I provini

devono essere sospesi verticalmente nella stufa in modo da distare 20 mm uno dall'altro (Figura 3.17).



Figura 3.17 – *Provini appesi in stufa per invecchiamento termico;*

I provini utilizzati per la prova devono avere le stesse dimensioni dei provini utilizzati per la prova a trazione. E' importante, inoltre, utilizzare stufe separate per mescole diverse, poiché agenti vulcanizzati di natura diversa possono influenzarsi vicendevolmente per effetto delle sostanze emesse. Dopo essere stati invecchiati, i provini vengono estratti dalla stufa e lasciati riposare a temperatura ambiente, evitando la luce solare diretta, per almeno 16 ore. Successivamente sono eseguite le prove a trazione ed i valori ottenuti sono confrontati con quelli di analoghi provini non invecchiati. Per superare il test i risultati della prova non devono variare di più del 30% [14].

3.4.8 Allungamento a bassa temperatura

La prova di allungamento a bassa temperatura è svolta per testare l'applicabilità di una gomma a temperature molto inferiori di quella ambiente. Il test consiste in una prova a trazione eseguita con un usuale apparecchio di trazione installato però all'interno di una camera refrigerante. Il raffreddamento avviene in aria ad una temperatura di -35°C , ed il tempo di condizionamento dei provini non deve essere inferiore alle 16 ore. I provini vengono preparati con le seguenti misure:

- Lunghezza complessiva: 50 mm;
- Lunghezza collo provino: 22mm;
- Larghezza collo provino: 5mm;
- Spessore provino: da 0.6 a 2 mm.

Il provino è fissato alle estremità da morsetti, anch'essi condizionati. L'allungamento è determinato misurando al momento della rottura la distanza tra i morsetti. L'allungamento a rottura non deve risultare inferiore al 30% per almeno tre provini affinché la prova risulti superata [15].

3.4.9 Indice di ossigeno

Questo metodo è utilizzato per la determinazione del grado di infiammabilità della gomma vulcanizzata. La prova si basa sulla determinazione della minima concentrazione d'ossigeno che, in una miscela ossigeno/azoto, è necessaria per mantenere la combustione con presenza di fiamma (o di brace senza fiamma, purché risulti evidente la progressione della combustione). I provini sono costituiti da strisce piatte rettangolari aventi le seguenti dimensioni:

- Lunghezza: 80 mm;
- Larghezza: 7 mm;
- Spessore: 3 mm.

Ogni provino deve essere marcato mediante due linee di fede poste ad 8 ed a 58 mm dall'estremità superiore. Dopo aver tarato opportunamente il misuratore di concentrazione di ossigeno e aver regolato la concentrazione iniziale desiderata, si lascia fluire il gas per almeno 30 secondi per ambientare il sistema. Il dispositivo di accensione deve essere applicato fino al momento in cui la bruciatura del provino raggiunge la linea degli 8 mm, deve essere poi rimosso e contemporaneamente avviato un cronometro. Sono da determinarsi:

- 1) La concentrazione di ossigeno alla quale il provino brucia per un tempo uguale o maggiore ai 3 minuti, oppure per una lunghezza superiore ai 50 mm;
- 2) La concentrazione, più bassa della precedente, alla quale il provino si autoestingue entro i termini definiti al punto 1).

La più bassa concentrazione di ossigeno alla quale il provino non si autoestingue entro i limiti spazio-temporali sopra definiti viene assunta come valore di Indice di ossigeno [16].

3.5 Aggiunta del plastificante

Gli elastomeri ottenibili con il Polietilene Clorurato non sono facilmente lavorabili: la loro viscosità è tale che per poterli processare adeguatamente è necessario causarne una diminuzione significativa. L'altissima viscosità del prodotto è dovuta al peso molecolare del polimero: essa può essere abbassata se si riesce in qualche modo a spezzare parte delle catene polimeriche. Masticando la gomma nel mescolatore a freddo si riesce, in effetti, a conseguire questa riduzione di viscosità per azione sia del lavoro meccanico sia dell'ossigeno atmosferico. Tuttavia, alcune sostanze introducibili nella gomma permettono alle catene di scorrere più facilmente rendendo la miscela plastificata: queste sostanze sono i cosiddetti plastificanti.

Il plastificante può essere del tipo solvente o del tipo diluente. E' del tipo solvente quando esso è completamente compatibile con l'elastomero. In questo caso il plastificante si inserisce fra le macromolecole dell'elastomero allontanandole le une dalle altre e diminuendone l'attrazione intermolecolare. Pertanto il prodotto diviene più "mobile", più "plastico", ma allo stesso tempo, data la natura chimica del plastificante, si creano forze intermolecolari di Van der Waals fra le

macromolecole e le molecole del plastificante. Il plastificante diluente, invece, ha solamente la funzione di distanziare le catene macromolecolari della gomma senza che si creino forze secondarie. Vi sono alcuni plastificanti che, oltre a plastificare, aumentano l'autoadesività della mescola, altri che abbassano la temperatura di lavorazione o che migliorano la stabilità dimensionale. Solitamente il plastificante riduce il costo della mescola sia perché è un ingrediente meno costoso, sia per la riduzione del tempo di lavoro e di energia per la lavorazione che ne deriva. La plastificazione influisce, poi, sul manufatto vulcanizzato, giacché spesso ne modifica la resistenza alla trazione, il modulo, l'allungamento e la durezza.

Il plastificante utilizzato in questo progetto di tesi è lo ftalato di isodecile, normalmente abbreviato in DIDP dalle iniziali della terminologia inglese *Diisodecyl phthalate*. Il DIDP (rappresentato in Figura 3.18) è l'estere dell'acido ortoftalico e dell'alcol isodecilico. A temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore e inodore.

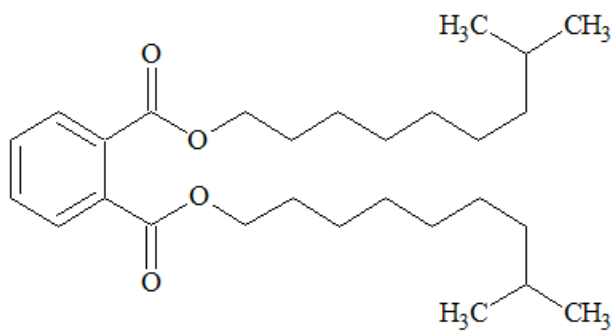


Figura 3.18 – Molecola di DIDP;

Il DIDP non figura tra gli ingredienti della mescola B-0 descritta in precedenza nonostante l'importante funzione plastificante che è in grado di esercitare. La motivazione risiede nel fatto che il DIDP è l'unico ingrediente della gomma CPE presente allo stato liquido a temperatura ambiente, in grado quindi di fungere da solvente nel quale disperdere le nanocariche, anch'esse assenti in B-0. Nel Capitolo 4 le miscele carica-DIDP saranno sottoposte al processo di sonicazione e in seguito aggiunte agli altri ingredienti che andranno a comporre le mescole nanocaricate.

3.6 Caratterizzazione delle mescole non caricate

Prima di aggiungere alla mescola B-0 questa miscela sia plastificante che rinforzante, è stato condotto uno studio riguardante l'effetto plastificante che il DIDP esercita sulla mescola cruda e sulla gomma vulcanizzata. La ricetta B-0 è stata modificata aggiungendo il DIDP in diverse proporzioni rispetto al CPE, allo scopo di eseguire una breve caratterizzazione valutando l'andamento della viscosità, della vulcanizzazione, delle proprietà meccaniche e della resistenza alla fiamma. Sono state formulate le mescole B20, B30, B50 e B70, così chiamate perché mescole Bianche, ossia senza carica (da qui la "B"), contenenti rispettivamente 20, 30, 50 e 70 phr di DIDP.

In Tabella 3.4 si riassumono le mescole considerate in questa analisi e si evidenzia la percentuale di plastificante all'interno della mescola.

Tabella 3.4 – Mescole bianche a crescente quantità di plastificante;

DIDP	B0	B20	B30	B50	B70
phr	0	20	30	50	70
%	0 %	13.6 %	19.1 %	28.2 %	35.5 %

Le suddette mescole sono state realizzate secondo la procedura descritta al §3.3.

3.6.1 Mescole non reticolate

Tramite l'utilizzo del viscosimetro Mooney e del reometro a rotore oscillante sono state misurate le proprietà delle mescole crude, non ancora vulcanizzate. In Figura 3.19 si riportano i valori di viscosità Mooney al variare dei phr di DIDP, mentre in Tabella 3.5 i risultati delle curve reometriche ottenuti dalle analisi al reometro.

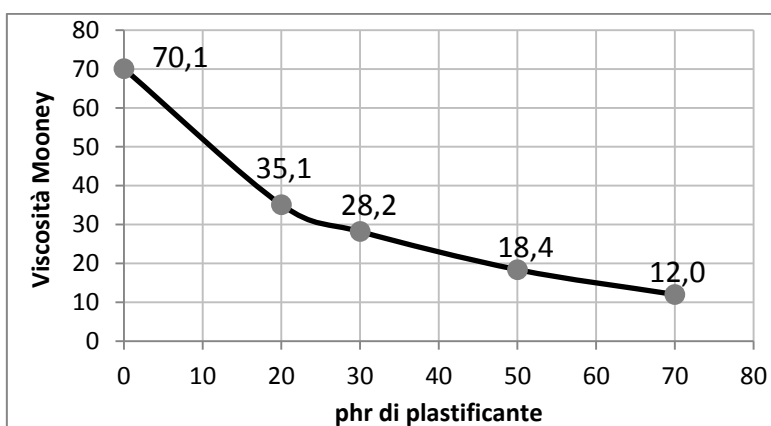


Figura 3.19 – Valori di viscosità Mooney al variare del DIDP;

È evidente la forte dipendenza della viscosità nei confronti del DIDP. Maggiore è il quantitativo di plastificante, minore sarà la densità dei legami tra macromolecole all'interno della mescola e, di conseguenza, minore sarà la viscosità.

Tabella 3.5 – Risultati delle curve reometriche;

	B0	B20	B30	B50	B70
ML	20.23	10.17	7.74	4.57	3.08
ts2	1.30	1.46	1.57	2.14	2.33
t90	4.20	4.46	4.47	4.56	5.00
MH	74.50	39.18	34.25	21.63	13.75

Il valore minimo di coppia ML è proporzionale alla viscosità e ne segue l'andamento. Anche il valore massimo di coppia MH, misura indiretta di rigidità e di modulo di elasticità, ricalca l'andamento della curva di viscosità. Ts2 è il parametro che esprime in maniera indiretta la velocità di vulcanizzazione. Si nota in Tabella 3.5 che la velocità di reticolazione cresce in maniera approssimativamente proporzionale alla quantità di DIDP: si ritiene che cospicue quantità di

plastificante causino una più omogenea dispersione di agenti e coagenti di reticolazione all'interno della matrice polimerica, velocizzando così il processo di indurimento della miscela. Il parametro t_{90} , infine, indica il tempo (in minuti) necessario a raggiungere un grado di vulcanizzazione ritenuto accettabile, ed è il tempo calcolato al 90% del valore massimo di coppia raggiunto. Si nota che all'aumentare della percentuale di DIDP aumenta la velocità di inizio vulcanizzazione, ma allo stesso tempo aumenta anche il tempo necessario per ultimare tale vulcanizzazione. Il plastificante quindi velocizza la reticolazione nelle prime fasi rendendo accessibile il perossido (agente vulcanizzante) a più macromolecole, ma allo stesso tempo aumenta leggermente la durata del processo, rendendolo compiuto in tempi superiori.

3.6.2 Analisi termogravimetrica

Le mescole plastificate con diversi phr di DIDP sono state sottoposte ad analisi termogravimetrica. L'obiettivo è quello di stabilirne la temperatura di prima decomposizione, monitorando allo stesso tempo le perdite percentuali in peso nei vari steps degradativi. In Figura 3.20 si riportano le curve di perdita in peso con l'aumentare della temperatura per le mescole B0, B20, B30 e B50.

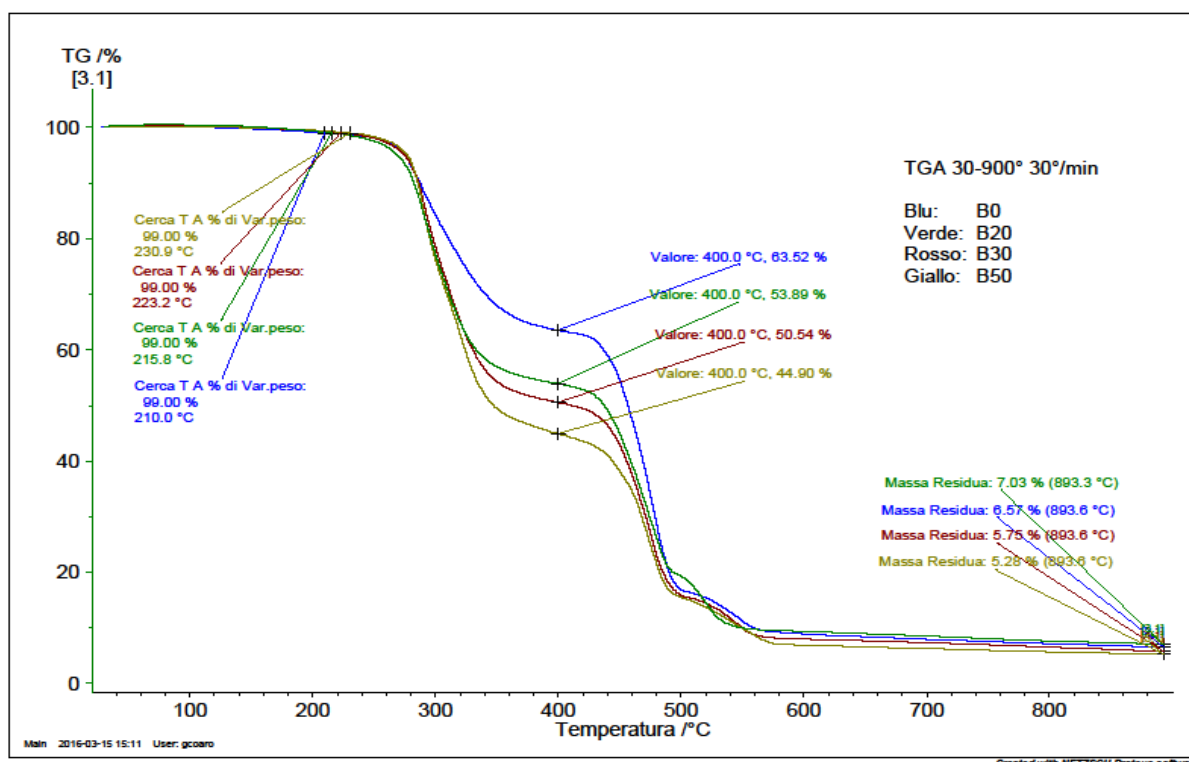


Figura 3.20 – Analisi TGA delle gomme non caricate aventi diversi gradi di plastificazione;

Per prima cosa, al crescere dei phr di plastificante si osserva un innalzamento della temperatura alla quale si ha la perdita di peso del primo punto percentuale (si passa da 210°C per B0 ai 230.9°C per B50). Si ricava quindi che il DIDP è in grado di ritardare leggermente la degradazione della miscela, di circa 2 gradi ogni 5phr aggiunti. A temperature prossime ai 400 °C tutte le mescole hanno terminato il primo step degradativo, associato alla perdita di acido cloridrico (HCl) dalla

catena idrocarburica del CPE e dall'evaporazione del DIDP, che avviene a circa 250°C. In Figura 3.21 sono riportate le quantità percentuali di plastificante e di HCl confrontate con le perdite percentuali al primo step degradativo.

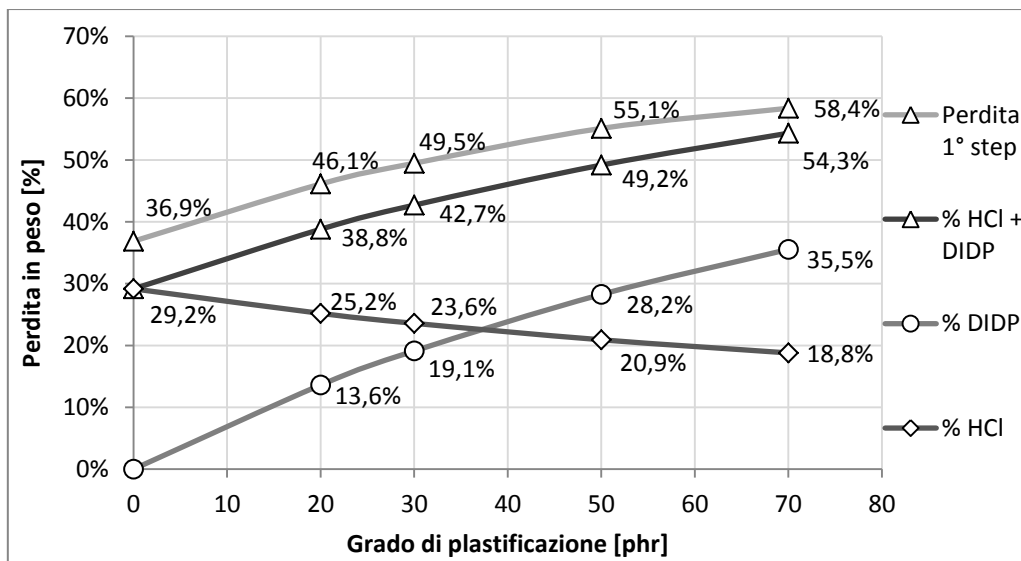


Figura 3.21 – Percentuali in peso di DIDP e HCl in rapporto alla perdita di peso al 1° step;

L'ovvio aumento percentuale di DIDP al crescerne dei phr è accompagnato da una diminuzione della percentuale di HCl liberata per un effetto di diluizione della miscela. Combinando insieme queste due percentuali si ottiene un andamento che ricalca quello della perdita in peso al primo step di degradazione. Il gap percentuale, lievemente decrescente all'aumentare del DIDP, tra la perdita al 1° step e la somma dei contributi di DIDP e HCl è dovuta a tutti gli altri ingredienti aggiunti alle mescole che degradano prima dei 400 °C.

Anche i residui a 900 °C decrescono all'aumentare del DIDP. I residui sono dovuti a tutte le componenti inorganiche della miscela (antifiamma, carrier di agenti e coagenti di reticolazione, ossido di Magnesio) e ai char, o residui carboniosi, formati ad alte temperature. L'effetto diluente del DIDP su questi composti porta i residui da 6.6 % per B0 al 5.3% per B50.

3.6.3 Gomme vulcanizzate

In seguito alle analisi svolte sulle mescole crude, sono state compiute le analisi sulle gomme vulcanizzate. Sono state eseguite la prova a trazione al dinamometro e la prova di lacerazione secondo norma tedesca per osservare in che entità il plastificante agisca sulle proprietà meccaniche. Sono stati inoltre calcolati gli indici di ossigeno per quantificare il contributo del plastificante nel ridurre la resistenza alla fiamma.

3.6.3.1 Proprietà meccaniche

In Tabella 3.6 sono riportati i valori di carico a rottura, allungamento a rottura e lacerazione delle mescole considerate.

Tabella 3.6 – Risultati delle prove meccaniche per le mescole Bianche;

	B0	B20	B30	B50	B70
TS	9,80	9,68	9,80	6,94	3,58
<i>st. dev.</i>	1,18	1,08	0,72	0,65	0,24
Eb %	534,2 %	590,1 %	664,8 %	721,9 %	805,9 %
<i>st. dev.</i>	16,2 %	14,6 %	14,4 %	43,8 %	22,3 %
ts	10,41	8,50	8,76	8,89	8,93

Per quanto riguarda il carico a rottura *TS* (*Tensile Strength*), si osserva un plateau fino ad una plastificazione della gomma corrispondente ai 30 phr di DIDP, dopodiché il carico a rottura crolla sensibilmente all'aumento del plastificante. In Figura 3.22 sono graficati i carichi a rottura mediani (in nero), mentre le due curve più chiare rappresentano i valori massimi e minimi ottenuti.

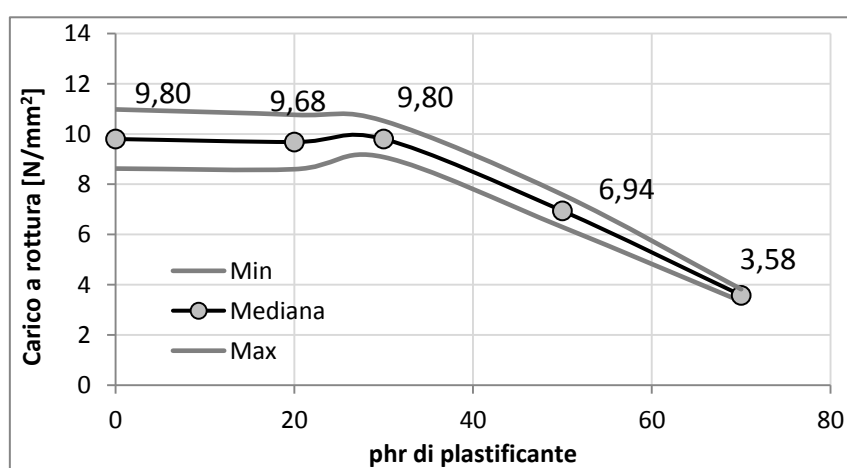


Figura 3.22 – Valori minimi, mediani e massimi dei carichi a rottura al variare del DIDP;

All'aumentare del contenuto di plastificante aumenta notevolmente la precisione dei risultati, soprattutto grazie alla maggiore omogeneità della gomma garantita dal plastificante. Passando da 30phr di DIDP ad un'assenza di plastificazione (0 phr), non si apprezzano differenze significative tra i valori mediani, diversamente dalla deviazione standard che invece aumenta, passando dal 7% al 12% del valore mediano.

Per quanto riguarda l'allungamento a rottura *Eb*, se ne apprezza l'incremento pressoché lineare all'aumentare del livello di plastificazione. Più grande è il contenuto di DIDP e più favoriti saranno i movimenti delle macromolecole del polimero, che srotola le sue catene idrocarburiche con facilità. Il valore di lacerazione *ts* (*Tear Strength*) invece non sembra molto influenzato dalla diversa quantità di plastificante, limitatamente al range di concentrazione esplorato. In assenza di plastificante tuttavia si osserva il massimo valore di lacerazione, quindi si ritiene che piccole quantità di plastificante (perlomeno inferiori ai 20 phr) causino un crollo nel valore di carico massimo della curva di lacerazione, che resta poi all'incirca costante per quantità crescenti di DIDP. Si riportano in Figura 3.23 le curve sforzo-deformazione a bassi allungamenti.

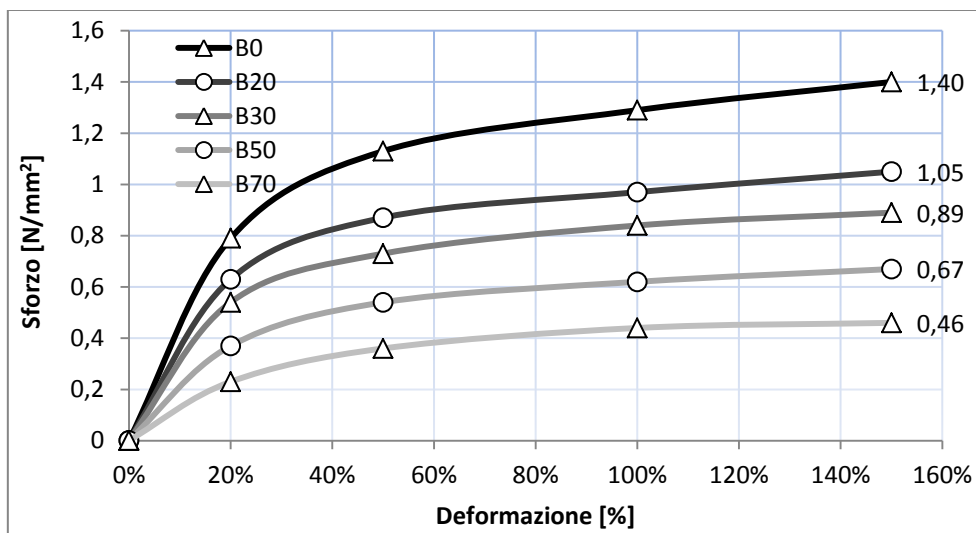


Figura 3.23 – Curva sforzo-deformazione a bassi allungamenti per le gomme considerate;

Le curve rappresentano l’andamento dello sforzo o carico al variare dell’allungamento % rispetto alla lunghezza originaria del provino. Il valore di carico ad un determinato allungamento è impropriamente detto *modulo*. In realtà il modulo elastico è calcolabile solamente nella regione Hookiana delle curve, ossia quella regione in cui lo sforzo è direttamente proporzionale all’allungamento (in queste curve fino ad un 10-15% massimo). Per deformazioni superiori sarebbe più opportuno chiamare i moduli “Indici di rigidità”. Si riscontra un forte incremento dei moduli (calcolati al 20, 50, 100 e 150% di allungamento) con il diminuire del DIDP. È noto infatti che il plastificante riduca fortemente le proprietà meccaniche e tale fenomeno si riscontra anche in questo studio.

3.6.3.2 Indice di ossigeno

L’effetto plastificante del DIDP si manifesta anche nella misura dell’Indice di ossigeno. Questo indice descrive l’infiammabilità della gomma vulcanizzata, determinando la minima concentrazione d’ossigeno in grado di mantenere la combustione con presenza di fiamma. In Tabella 3.7 si riportano gli indici ottenuti.

Tabella 3.7 – Indici di ossigeno ottenuti per le mescole considerate;

	B0	B20	B30	B50
O₂ Index	27.5	25.5	25.0	22.5

L’effetto del DIDP è quello di diminuire tale indice, all’incirca di un punto ogni 10 phr di DIDP. Di per sé il DIDP è un plastificante organico combustibile, anche se difficilmente infiammabile, quindi dovrebbe avere un effetto deprimente sulla resistenza alla fiamma. Inoltre le grandi quantità di plastificante utilizzate esercitano un effetto di diluizione degli antifiamma nella matrice polimerica. Sia il triossido di antimonio (additivo antifiamma) sia il CPE (contenente alogeni, quindi antifiamma) sono presenti in percentuali decrescenti al crescere del DIDP.

Capitolo 4

Miscele nanocomposite

In questo capitolo sono introdotte le nanocariche adoperate in questo progetto di tesi: le Delliti, argille appartenenti alla famiglia delle Smectiti. Dopo averle descritte ed analizzate termicamente, si presenta la procedura per la preparazione di queste nanocariche, che prima di essere addizionate agli altri ingredienti della miscela sono sottoposte ad onde ultrasoniche. Successivamente, dopo aver ottimizzato il processo di sonicazione, si discutono i risultati delle analisi in diffrazione ai raggi X sui campioni trattati. Verso la fine del capitolo si riassumono le condizioni ottimali del processo di sonicazione e si riporta lo schema di processo definitivo per la preparazione delle mescole nanocomposite.

4.1 Materiali nanocompositi e nanocariche

Un materiale composito è un materiale che presenta al suo interno almeno due fasi distinte dal punto di vista fisico-chimico. È un'unione tra due materiali, effettuata allo scopo di ottenere un prodotto con qualità superiori a quelle dei singoli componenti utilizzati. I materiali polimerici nanocompositi sono formati solitamente da due fasi principali: una dispersione di particelle rinforzanti (carica) all'interno di una fase continua (matrice polimerica). Le cariche rinforzanti oggetto di questa trattazione rappresentano una classe di materiali dette *nanocariche*, in cui almeno una dimensione su tre è dell'ordine di grandezza del nanometro (10^{-9} m). In particolare, verranno considerate le nanoparticelle lamellari, in cui solo una dimensione è dell'ordine del nanometro e il rapporto tra lunghezza e spessore della lamella è tipicamente dell'ordine delle migliaia.

La condizione fondamentale per ottimizzare le proprietà delle nanocariche è lo svilupparsi di interazioni tra matrice e particelle, di modo da favorire la trasmissione vicendevole degli sforzi. Per ottenere un buon nanocomposito è quindi necessario ridurre la grandezza originaria della particella inorganica, che solitamente ha dimensioni simili a quelli delle cariche convenzionali, quindi del millimetro o del micrometro. A seconda della natura dei componenti utilizzati e dei metodi di preparazione possono essere ottenuti tre diverse tipologie di compositi (Figura 4.1):

- Microcomposito a fasi separate, dove gli aggregati lamellari dell'argilla sono dispersi nella matrice polimerica senza creare sostanziali interazioni con le catene polimeriche; le proprietà di questo prodotto sono paragonabili a quelle di un materiale caricato con cariche convenzionali;
- Nanocomposito intercalato, dove le catene macromolecolari riescono ad interporsi tra le lamelle della nanocarica allargandole ed aumentandone la distanza reciproca;

- Nanocomposito esfoliato, dove gli aggregati di lamelle sono disaggregati in unità inferiori, talvolta di una singola lamella, e dispersi in modo più o meno ordinato nella matrice; in questo modo l'area superficiale aumenta in maniera considerevole, così come aumentano le interazioni carica-matrice. Nella realtà non si giunge mai a strutture completamente esfoliate, ma a strutture intercalate parzialmente esfoliate.

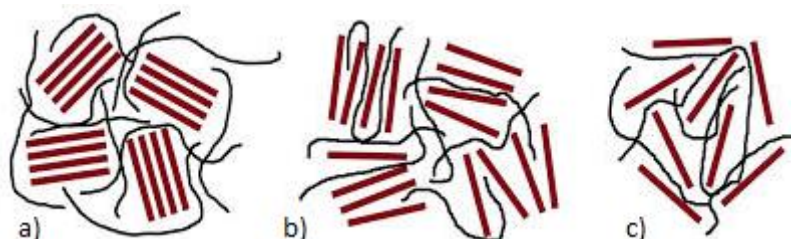


Figura 4.1 – a) separazione di fase, b) intercalazione e c) esfoliazione di un nanocomposito a matrice polimerica;

4.1.1 Silicati lamellari organicamente modificati (OMLS)

Tra tutte le tipologie di nanoparticelle, quelle che hanno riscosso maggior interesse nell'ambito industriale e della ricerca appartengono alla classe delle argille denominate *Fillosilicati stratificati*. Sono strutture cristalline a base di silicati di alluminio o magnesio, costituiti da una serie di lamelle con alternanza di fasi a reticolo cristallino ottaedrico di ossido di alluminio (Al^{3+}) e di fasi a reticolo tetraedrico di SiO_4^{4-} . In Figura 4.2 si riportano le strutture di due diversi fillosilicati: la Caolinite, con struttura 1:1 (un tetraedro ed un ottaedro), e la Montmorillonite, con struttura 2:1 (quindi 2 tetraedri alternati da un ottaedro).

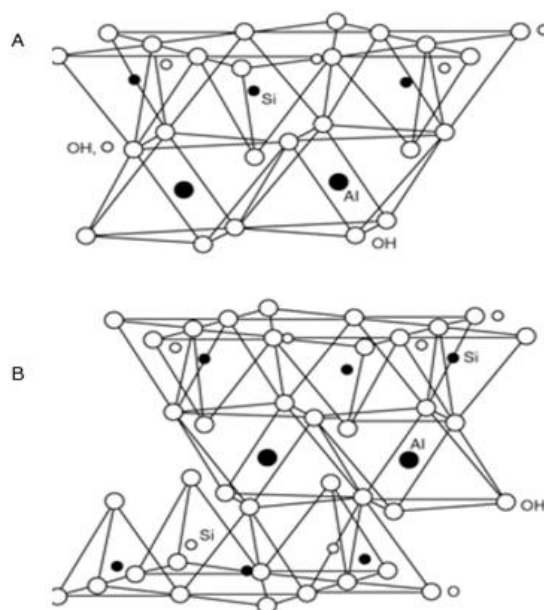


Figura 4.2 – Rappresentazione schematica della struttura della a) Caolinite (fillosilicato 1:1) e b) della Montmorillonite (fillosilicato 2:1);

Nel minerale naturale esistono dei difetti, dovuti al fatto che alcuni ioni Al^{3+} nell'ottaedro sono sostituiti da altri ioni metallici a più bassa valenza, come il magnesio o il ferro (Mg^{2+} e Fe^{2+}), generando un eccesso di carica negativa. Tale carica viene controbilanciata da cationi, generalmente di sodio o calcio (Na^+ e Ca^{2+}) che vanno a posizionarsi tra gli strati assieme alle molecole d'acqua di idratazione. La struttura lamellare che ne risulta è sostenuta dalle forze di Van der Waals e dalle forze elettrostatiche, che generano deboli legami tra ioni e lamelle. Queste forze possono essere agevolmente vinte e le lamelle intercalate o addirittura esfoliate, generando un gran numero di particelle submicroniche che offrono una grande superficie di interazione con la matrice polimerica. È proprio questa elevata superficie di interazione creata che è responsabile della modifica delle proprietà fisico-meccaniche del materiale composito [17].

Per essere utilizzati come carica rinforzante all'interno di un nanocomposito, i fillosilicati lamellari devono essere opportunamente resi idonei allo scopo, mediante purificazione e compatibilizzazione. L'argilla originaria, la Bentonite, contiene infatti impurezze, che vengono eliminate attraverso la sospensione dell'argilla in acqua, seguita da setacciatura, sedimentazione e centrifugazione per eliminare le particelle colloidali più pesanti. Nel caso della Montmorillonite, ad esempio, si ottiene una dispersione omogenea di lamelle in acqua, la cui carica superficiale negativa è bilanciata dagli ioni Na^+ che le circondano. I trattamenti di compatibilizzazione sono invece volti a compensare l'idrofilicità dell'argilla sodica, che è quindi poco compatibile con i polimeri organici, sostanzialmente idrofobi. Si ovvia a tale problema inducendo lo scambio dello ione Na^+ con molecole di tensioattivo cationico, contenenti una testa polare, con carica positiva, ed una coda più o meno lunga e ramificata dalle caratteristiche apolari [18] (Figura 4.3). La reazione è istantanea, il prodotto floccula e viene filtrato, essiccato e macinato a granulometria desiderata. L'argilla è resa quindi particolarmente idrofobica, divenendo più o meno affine alla matrice polimerica a seconda del tipo di compatibilizzante utilizzato. Quando avviene lo scambio cationico, le lamelle del silicato vengono intercalate dal tensioattivo, le cui code si dispongono più o meno ordinatamente nella regione interlamellare, portando ad un aumento della distanza tra le lamelle [19-20].

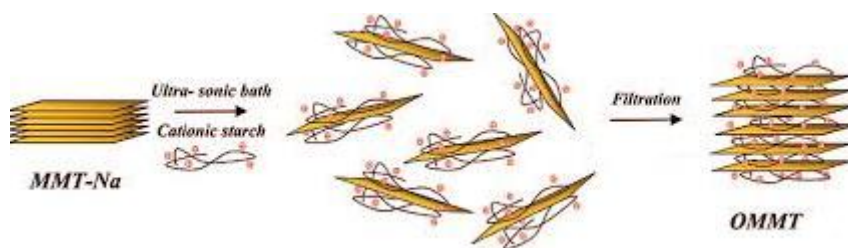


Figura 4.3 – Aggiunta del compatibilizzante ad una Montmorillonite sodica;

4.1.2 Le nanocariche impiegate

In questo elaborato saranno prese in considerazione tre diverse tipologie di Smectiti, miscele di minerali argillosi composti prevalentemente da Montmorillonite e, in minor misura, da Caolinite e Palygorskite. Trattandosi prevalentemente di argille a struttura cristallina di tre strati (T-O-T),

posseggono un'elevata capacità di scambio cationico (calcio, sodio e magnesio) e sono in grado di espandere facilmente la distanza tra gli strati a seguito di opportune lavorazioni. Le tre tipologie di Smectiti utilizzate nelle mescole a base CPE sono le seguenti:

Dellite HPS

La Dellite HPS (DHPS) è una Montmorillonite naturale altamente purificata ma non organo-modificata, prodotta e commercializzata da Laviosa Chimica Mineraria (Italia) [21].

Dellite 72T

La Dellite 72T (D72T) è una Montmorillonite naturale organo-modificata con il sale di ammonio quaternario di 2sego idrogenato-2metil-ammonio (Figura 4.4-a). È prodotta e commercializzata da Laviosa Chimica Mineraria (Italia) [21]. Il Segò (in inglese *Tallow*) è un insieme di acidi grassi composti da lunghe catene idrocarburiche.

Dellite 43B

La Dellite 43B (D43B) è una Montmorillonite naturale organo-modificata con il sale di ammonio quaternario di segobenzil-2metil-ammonio (Figura 4.4-b). È prodotta e commercializzata da Laviosa Chimica Mineraria (Italia) [21]. L'introduzione di una molecola contenente funzionalità aromatiche è volta alla ricerca di una compatibilità con l'analoga struttura presente nel plastificante.

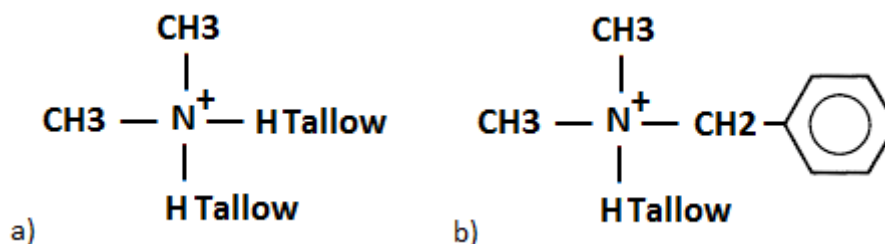


Figura 4.4 – Cationi dei Sali di ammonio quaternari utilizzati come modificanti nella a) Dellite 72T e b) Dellite 43B;

4.1.3 Caratterizzazione termica delle nanocariche

Sono state eseguite delle analisi termogravimetriche alle tre nanocariche presentate, con l'obiettivo di determinare la percentuale in peso di compatibilizzante organico, il grado di umidità ma soprattutto le temperature alle quali iniziano a decomporsi.

Termogravimetria fino a 900°C

Per prima cosa è stata condotta una TGA fino a 900°C per correlare le perdite in peso, di fase organica ed inorganica, alle temperature alle quali avvengono. In Figura 4.5 si riporta tale TGA. Dopo un preriscaldamento da temperatura ambiente fino a 110°C, si mantiene tale temperatura per 10 minuti per evidenziare la percentuale di peso relativa all'umidità della carica; dopodiché la temperatura è portata a 900°C con una rampa di 100°/min.

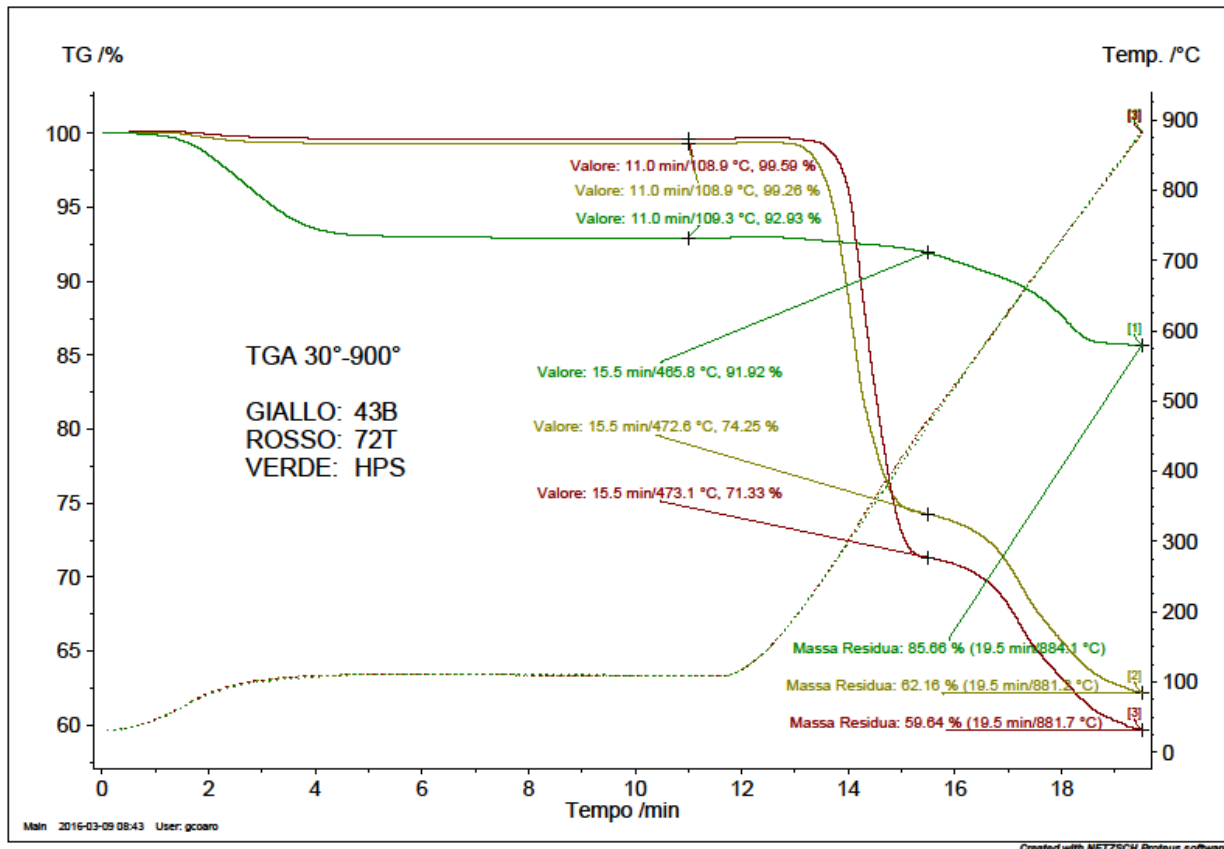


Figura 4.5 –TGA condotta da 30 a 900°C per le tre Delliti;

In Tabella 4.1 si riportano le percentuali di peso delle tre Delliti a diversi step degradativi calcolate tramite TGA e previste da scheda tecnica [21].

Tabella 4.1 –Perdite percentuali di peso a diversi step fino a 900°C;

	D72T	D43B	DHPS
Perdita Umidità %	0.41 %	0.74 %	7.07 %
Umidità % prevista	3 % max	3 % max	4 - 8 %
Perdita % del 1°step	28.26 %	25.01 %	1.01 %
Perdita % del 2°step	11.69 %	12.09 %	6.26 %
Perdita % complessiva	39.95 %	37.10 %	7.27 %
Calcinazione % prevista	36-38 %	36-38 %	4-6 %
Inorganico residuo (900°)	59.64 %	62.16 %	85.66 %

Il contenuto di umidità delle cariche è notevole solo nella DHPS, mentre è trascurabile nelle Delliti organomodificate. Nel primo step degradativo, che inizia attorno ai 200°C, avviene la decomposizione della fase organica presente nelle cariche modificate, quindi nei sali ammonio quaternario [22]. Questo è confermato dal fatto che DHPS non registra la grande perdita in peso delle altre due Delliti. Si ritiene che la debole perdita in peso della DHPS relativa al primo step sia dovuta all'acqua fisisorbita e all'acqua d'idratazione, più restia ad abbandonare l'argilla. Nel

secondo step invece, attorno ai 600°C, si verifica la deidrossilazione del fillosilicato, ossia la perdita dei gruppi OH delle argille [23]. La perdita alla calcinazione prevista da specifica è quindi dovuta alla somma di due differenti fenomeni: la decomposizione dei sali d'ammonio quaternari e la perdita dei gruppi ossidrilici. Il contenuto di compatibilizzante quindi è indicato dalla perdita di peso percentuale al primo step: circa 28% per D72T e 25% per D43B. Il residuo inorganico a 900°C rappresenta invece l'argilla smectitica.

Isoterma a 185°C

La miscela nanocomposita, dopo il processo di preparazione della nanocarica, subisce lo stesso ciclo di lavorazione delle mescole non caricate, quindi è soggetta a temperature massime di 185°C, molto vicine alle temperature di inizio decomposizione osservate in Figura 4.5. È stata perciò effettuata un'analisi termica mantenendo le nanocariche a questa temperatura per un periodo di 30 minuti, allo scopo di osservare l'eventuale decomposizione del compatibilizzante organico della carica. In Figura 4.6 si riportano le isoterme a 185°C delle tre Delliti.

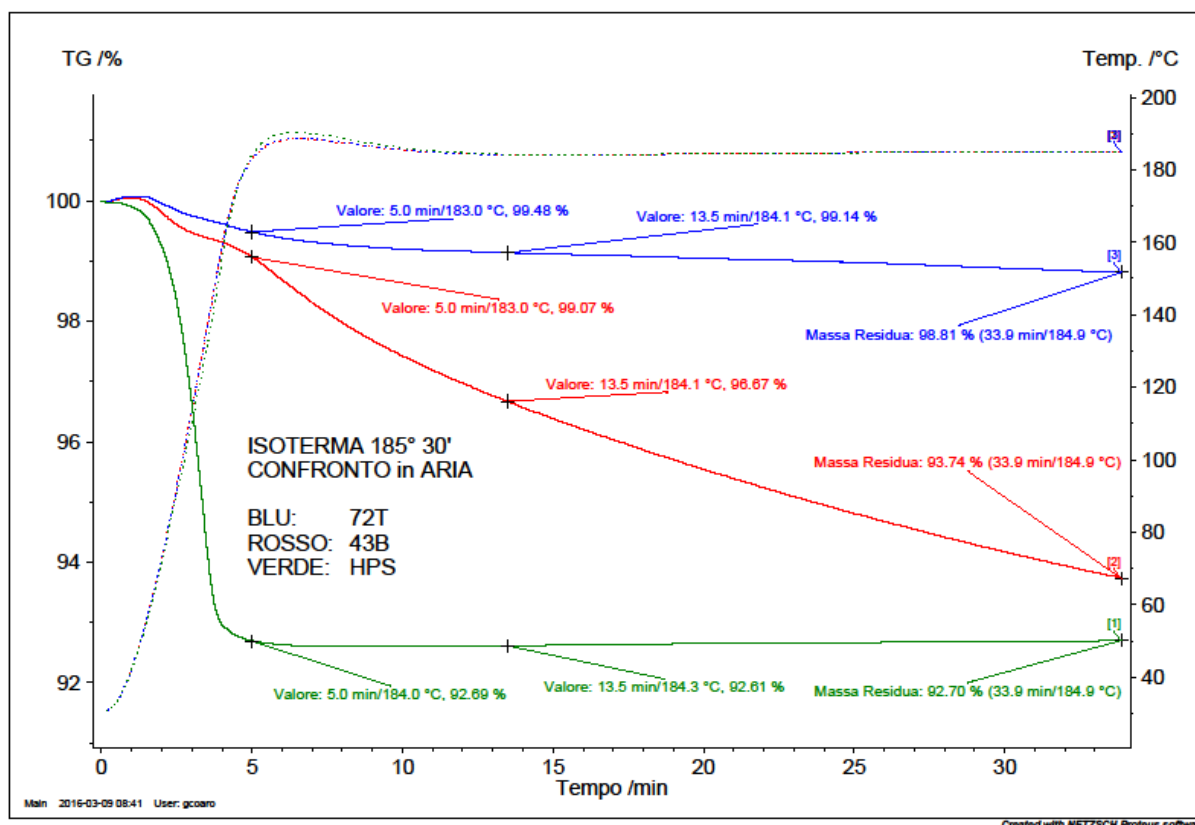


Figura 4.6 –Perdita in peso in isoterma a 185°C delle tre Delliti;

Dopo una prima fase della durata di 5 minuti circa, la temperatura arriva al set point con una rampa di 30°/min. Come previsto, la Dellite HPS, dopo aver perso l'umidità, non fa registrare ulteriori perdite di peso lungo tutta la durata dell'analisi. Diversa è la questione per le due Delliti organomodificate: mentre la D72T mostra una lieve perdita in peso dello 0.7% (umidità esclusa), la D43B fa registrare una variazione del 5.3%. In Figura 4.5 si può infatti osservare che la decomposizione di quest'ultima inizi leggermente prima, quindi a temperature inferiori, rispetto alla

D72T. Alla temperatura di lavorazione la Dellite 43B subisce un sensibile decremento percentuale, perdendo il 5.3 % di peso sul 25% attribuibile all'organomodifica, quindi all'incirca il 20% del compatibilizzante in 30 minuti. L'indagine è stata approfondita per questa Dellite, riscontrando una perdita di peso del 7.7% in 60 minuti di isoterma alle stesse condizioni precedenti, pari al 31% del compatibilizzante in un ora. Si ritiene quindi che le temperature di lavorazione siano accettabili per la Dellite 72T (ed ovviamente DHPS), mentre siano un po' troppo elevate per la Dellite 43B, che nei 10 minuti di esposizione alle alte temperature in fase di vulcanizzazione vede degradarsi il compatibilizzante di un'entità stimata del 10%.

4.2 Processo di Sonicazione

Le tre Delliti considerate possiedono una granulometria media dell'ordine dei micrometri, più precisamente 7-9 μm [21]. Per ottimizzare le proprietà delle cariche, tuttavia, le dimensioni medie delle particelle devono essere ridotte in spessore rispetto alla grandezza originaria, così da aumentare in maniera considerevole l'area superficiale e quindi le interazioni carica-matrice. A tale scopo si è deciso di sottoporre le cariche al processo di sonicazione: colpendo le Delliti con onde ad ultrasuoni l'intento è quello di frammentare gli agglomerati di carica, detti grani, in unità di dimensioni inferiori. In linea teorica, una frammentazione totale dei grani comporterebbe una configurazione composta da singole lamelle di Dellite senza più alcun ordine a lungo raggio, non appartenenti ad alcun reticolo cristallino e disperse in maniera omogenea nella matrice che le contiene.

Per sonicare le Delliti occorre un mezzo nel quale disperderle. Le possibili strade da intraprendere sono molteplici: dalla sonicazione in acqua a quella in solvente, dalla sonicazione in monomero a quella in polimero [24-25]. Fra tutte, ne sono state intraprese due, ritenute le più praticabili: la sonicazione in plastificante e la sonicazione in glicole. La sonicazione in plastificante, strada di gran lunga più percorsa in questo studio, prevede la dispersione della Dellite nel plastificante DIDP, parte integrante della ricetta della miscela e unico componente additivato allo stato liquido. Questa modalità di preparazione della nanocarica è ritenuta la più agevole, poiché la miscela ottenuta dopo sonicazione deve solamente essere pesata assieme agli altri ingredienti ed inserita nel Banbury per il confezionamento. Non si rendono necessari altri steps di processo per separare il mezzo sonicante, poiché il mezzo sonicante è esso stesso un componente della gomma.

La sonicazione in glicole, utilizzato solamente come solvente e non come componente della gomma, deve prevedere una fase di separazione del solvente o quantomeno di concentrazione della nanocarica e riduzione del solvente. Come si noterà nel Capitolo 6 di questo elaborato, il processo di sonicazione in glicole e di successiva concentrazione della miscela presenterà più di qualche complicanza.

4.2.1 Il Sonicatore

Il sonicatore è uno strumento che sfrutta gli ultrasuoni, ossia le onde sonore di frequenza superiore ai 19 kHz. È impiegato con diverse finalità: pulizia oggetti quali lenti o gioielli, preparazione di campioni per analisi NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*), dispersione di soluti in determinati solventi e sostenimento di reazioni (sonochimica). In questo studio è stato utilizzato per disperdere la nanocarica nel mezzo propagatore di ultrasuoni e per disaggregare gli agglomerati di particelle (*clusters*). Le principali tecnologie nel campo degli ultrasuoni sono i bagni ad ultrasuoni ed i sonicatori a sonda (*ultrasonic probe*). Questi ultimi sono i più versatili, e costituiscono la scelta più adatta per applicazioni che richiedono alte densità di energia ultrasonica. Il sonicatore adoperato è *Ultrasonic probe VC505[®]*, mostrato in Figura 4.7, fornito dalla Sonics Vibra-Cell, dalla potenza di 500 W e dotato di una sonda, o *extender*, lunga 25 cm e di diametro 1.3 cm. Tale sonda è indicata per volumi di soluzioni comprese fra i 10 e i 400 ml e che richiedono alte intensità di energia e l'impiego di solventi organici.



Figura 4.7 - Sonicatore VC505[®] prodotto dalla Sonics Vibra-Cell;

Questo sonicatore a sonda è costituito da tre componenti principali:

- un generatore di corrente, che amplifica i 50/60 Hz della corrente alternata di rete ai 20 kHz della corrente ad alta energia;
- un converter, che applicando tale corrente ad un cristallo piezoelettrico, converte l'energia elettrica in piccole vibrazioni meccaniche;
- una sonda (*probe*) o puntale, che amplifica tali vibrazioni longitudinali e le trasmette al liquido sotto forma di onde ultrasoniche.

Le onde ultrasoniche consistono in un'alternanza di zone di compressione e zone di depressione. Queste variazioni di pressione fratturano il liquido nelle zone in depressione, a causa della pressione negativa, creando milioni di bollicine microscopiche (fenomeno della *cavitazione*). Con l'avanzare del fronte d'onda le bollicine sono sottoposte ad una pressione positiva, oscillano e crescono fino ad una dimensione instabile di circa 100 μm . A questo punto tali bolle implodono, creando onde d'urto e turbini. Durante il collasso le bollicine si riscaldano intensamente ed al loro interno si possono raggiungere temperature di 5000 °C e pressioni di 500 atm. I tempi di vita di queste microbolle

sono di pochi istanti e la soluzione va incontro a riscaldamenti e raffreddamenti con velocità superiori a $100^\circ/\text{s}$. Sebbene questo fenomeno di cavitazione duri pochi microsecondi e la quantità di energia rilasciata dalla singola bolla sia minima, l'energia cumulata di milioni di bolle è estremamente alta.

4.2.2 Le fasi del processo

Il processo che parte dalle materie prime (carica e plastificante) e porta alla miscela sonicata consta di tre fasi: pesatura, miscelazione e sonicazione.

4.2.2.1 Pesatura

La pesatura della nanocarica e del plastificante DIDP è stata effettuata tramite l'utilizzo di una bilancia con precisione il centesimo di grammo. I due componenti sono stati pesati separatamente ed addizionati in becker dalla capienza variabile, dai 200 ai 600 ml, a seconda della quantità di miscela da trattare. Le quantità di miscela da sonicare sono definite dalla quantità che si renderà necessaria in fase di compounding della mescola: si osservi in Tabella 4.2 un esempio di calcolo dei quantitativi necessari.

Tabella 4.2 – Calcolo delle quantità di miscela da sonicare in funzione della gomma che si vuole ottenere;

	Miscela (tot)	Miscela B-0	DIDP	Dellite
phr	$127+50+4 = 181$	127	50	4
Conc. % in gomma			$50 / 181 = 27.6\%$	$4 / 181 = 2.2\%$
Conc. % in DIDP				$4 / (50+4) = 7.4\%$
Grammi in mescola	1300		$28.7 / 0.074 = 359.1 \text{ g}$	$1300 \times 2.2 = 28.7 \text{ g}$
Grammi sonicati	$425 + 34 = 459$		$34 \times (50 / 4) = 425 \text{ g}$	34 g > 28.7

Le celle a sfondo rosso sono vincoli del sistema: la mescola deve pesare 1300 grammi per poter riempire completamente la camera del Banbury; inoltre tutti gli ingredienti della mescola esclusi carica e DIDP, quindi in pratica la mescola B-0, hanno una quota proporzionale a 127 phr. Le due variabili manipolate sono quelle in celle a sfondo blu: i phr di Dellite, che incideranno sulla percentuale di carica della gomma, ed i phr di DIDP, che influenzeranno la plastificazione della mescola. Scegliendo di aggiungere 4 phr di carica in una mescola plastificata con 50 phr di plastificante, si ricava direttamente la percentuale di Dellite presente nella mescola (2.2%) e quella presente nel DIDP (7.4%). Conoscendo il peso totale che dovrà possedere la mescola e le percentuali di concentrazione della Dellite in DIDP e nella gomma, si derivano le quantità minime in grammi di DIDP e Dellite necessarie a garantire le proporzioni desiderate (celle a sfondo verde). Considerato che il processo di sonicazione è discontinuo e prevede delle fasi intermedie di pulizia e miscelazione, nei quali una piccola parte della miscela viene perduta, si processa un quantitativo di miscela superiore a quella strettamente necessaria.

4.2.2.2 Miscelazione

Una volta ricavati i pesi necessari si aggiunge la Dellite al becker del DIDP, pochi grammi alla volta per non perdere polveri di carica durante l'addizione. Durante l'addizione la Dellite è agitata con una bacchetta metallica per fare in modo che si bagni di plastificante il più possibile. Senza agitazione la carica, di densità inferiore al DIDP, sarebbe sostenuta dal pelo libero del plastificante (Figura 4.8).



Figura 4.8 – Dellite 72T in polvere addizionata al DIDP;

Poco dopo l'inizio dell'agitazione, la Dellite, che è un'argilla, forma degli agglomerati colloidali che tendono a restare uniti, ad accumularsi sulle pareti del becker e difficilmente a bagnarsi. Per questo motivo, una volta che tutta la polvere di Dellite è stata aggiunta ed agitata all'interno del DIDP, la soluzione viene miscelata ulteriormente con un trapano avente una girante, o *impeller*, a dispersione assiale, che non crea segregazione, per una durata di 5 minuti. Alla fine di tale procedura gli agglomerati di carica non sono più visibili ad occhio nudo e si è ottenuta una fine dispersione della carica all'interno della matrice DIDP. La miscela è ora pronta per essere sonicata.

4.2.2.3 Sonicazione

La soluzione Dellite/DIDP miscelata è sottoposta a sonicazione. Il becker in vetro pyrex contenente la soluzione è posto in un pesafiltri, anch'esso in vetro pyrex, contenente acqua e ghiaccio. Il pesafiltri ha la funzione di bagno termostatico e raffredda la miscela che si scalda durante la sonicazione. La sonda del sonicatore è inserita al centro della miscela fino a circa un centimetro dal fondo del becker, dopodiché si chiude la portella e si aziona la macchina. Il sonicatore restituisce principalmente due informazioni leggibili al display: la potenza istantanea in Watt e l'energia cumulata in Joule. Si può leggere inoltre, cambiando impostazioni, il tempo trascorso dall'avvio della macchina. È possibile impostare un timer che fermi la macchina dopo un prefissato intervallo di tempo. Le variabili manipolabili in questa fase del processo sono essenzialmente due: il tempo e l'ampiezza dell'onda ad ultrasuoni. Lo studio sulla scelta di tali parametri verrà analizzata al paragrafo §4.2.4.

4.2.3 Viscosità Brookfield

Intuitivamente si osserva una “gelatinizzazione” della miscela una volta avvenuta la sonicazione (Figura 4.9). Scientificamente, invece, tale fenomeno è spiegabile con l’aumento della viscosità del fluido. Il mezzo utilizzato per misurare tale grandezza è il viscosimetro *Brookfield*.



Figura 4.9 – Visibile aumento di viscosità in una miscela sonicata D72T-DIDP;

Questo tipo di viscosimetro misura la forza necessaria per mantenere in rotazione un sensore a forma di disco, detto *spindle* o mandrino, a velocità angolare costante ed immerso nel fluido da misurare. La forza misurata dipende dalla viscosità del fluido, restituita a display in centipoise [cP]. Il volume di fluido necessario alla misurazione non deve essere inferiore ai 300-500 ml, a seconda del fluido ma soprattutto della geometria del becker utilizzato. Brookfield ha sviluppato uno strumento in grado di misurare un vasto campo di viscosità, usando diversi tipi di spindle agenti in diversi campi di velocità di rotazione. Il viscosimetro utilizzato in questo studio è dotato di 6 spindle, per fluidi a viscosità crescenti, e spazia da una velocità di rotazione in giri al minuto (rpm) da 0.1 a 100. Ogni combinazione spindle/fluido determina una forza di fondo scala ad un dato valore di gradiente di velocità. In altri termini la viscosità in cP può variare da un minimo (suggerito 20%) ad un valore massimo (suggerito 80%) del fondo scala, ad un determinato gradiente di velocità.

Le misure di viscosità sono state effettuate per diversi stati di sonicazione: è stata misurata la viscosità dei campioni miscelati al trapano, quindi ad istante zero, e successivamente è stata ripetuta la misura ogni 5 minuti di sonicazione. Ogniqualvolta la misura di viscosità supera il valore massimo o minimo di fondo scala, si provvede a sostituire lo spindle con uno più adeguato (il precedente se si tocca il minimo della scala, il successivo se si tocca il massimo).

Per questo motivo si utilizza un bagno termostatico di acqua a 25°C per uniformare le misurazioni, poiché la misura di viscosità dipende fortemente della temperatura alla quale viene determinata. Si ribadisce che la temperatura della miscela nel sonicatore aumenta grazie a parte dell’energia fornita

dalle onde ultrasoniche, ma questo aumento di temperatura è a sua volta compensato dal pesafiltri che contiene acqua ghiacciata. Tra la fine dello step di sonicazione e la misura di viscosità occorre attendere una decina di minuti per uniformare la temperatura dei campioni, poiché cattivi conduttori termici.

4.2.4 Miscele sonicate

Con il sonicatore sono state preparate diverse miscele Dellite-Plastificante, impiegate poi per la formulazione di mescole elastomeriche. In Tabella 4.3 si riportano tutte le miscele a diversa concentrazione e tipologia di Dellite sottoposte a sonicazione.

Tabella 4.3 – Combinazioni concentrazione-carica soggette a sonicazione;

Concentrazione %	2.9%	3.8%	5.6%	7.4%	10.7%	13.8%	14.2%	15.1%
D72T	X	X	X	X	X	X	X	X
D43B				X	X			
DHPS				X				

In prima analisi si è scelto di operare con una Dellite organomodificata, ritenuta più affine al plastificante, ed in particolare con la Dellite 72T, con organomodifica esclusivamente alifatica, considerando i risultati ottenuti in §4.1.3, che mostrano una resistenza alla temperatura di lavorazione inferiore per la D43B, avente organomodifica con funzionalità aromatica, rispetto alla D72T. Successivamente sono stati preparati campioni a diverse concentrazioni anche per le altre due Delliti: la D43B e la DHPS.

Nel sonicare le miscele Dellite/DIDP sono emerse alcune problematiche:

- Concentrazioni troppo elevate di Dellite in DIDP causano un aumento di viscosità della miscela tale da mandare in blocco il sonicatore, che non è più in grado di erogare potenza nel mezzo pastoso formatosi. La concentrazione più alta alla quale la sonicazione è stata condotta con successo è del 15.1%, la concentrazione massima testata è del 21%. Questo limite superiore di concentrazione in DIDP pone, di conseguenza, un limite anche alla concentrazione massima di nanocarica inseribile nella gomma, pari a circa il 4.5%.
- La misura di viscosità effettuata con il viscosimetro Brookfield varia a seconda del gradiente di velocità alla quale è sottoposto il fluido. In questo caso il fluido ha comportamento non Newtoniano e, in particolare, pseudoplastico poiché la misura di viscosità decresce all'aumentare del gradiente di velocità (*shear rate*). Tecnicamente questo fenomeno è conosciuto come *shear thinning* [26]. È quindi più complicato confrontare tra loro le miscele, si dovrà scegliere una velocità rappresentativa e confrontare i diversi

campioni in condizioni di pari gradiente di velocità. La velocità di rotazione scelta per questa analisi è di 50 rpm, ritenuta in grado di bene rappresentare tutti i campioni analizzati.

- La Dellite HPS ha mostrato grandi difficoltà nel disperdersi all'interno del plastificante e la sonicazione non ha sortito l'effetto disperdente/disgregante voluto. Per di più, lasciando riposare la miscela, si è osservata una forte sedimentazione della carica (Figura 4.10).



Figura 4.10 – Sedimentazione della miscela sonicata DHPS/DIDP;

Sono state misurate le viscosità in cP delle miscele sonicate, tutte a temperatura costante di 25°C. I risultati ottenuti evidenziano importanti differenze a seconda dei seguenti parametri:

- Concentrazione della nanocarica nel DIDP;
- Tipologia di nanocarica;
- Durata del processo;
- Energie e potenze erogate dal sonicatore;
- Gradiente di velocità del viscosimetro;

4.2.4.1 Viscosità a variare del tempo e dell'ampiezza d'onda

In Figura 4.11 si riporta l'aumento di viscosità nel tempo di una miscela D72T-DIDP, premiscelata e poi sonicata per 60 minuti.

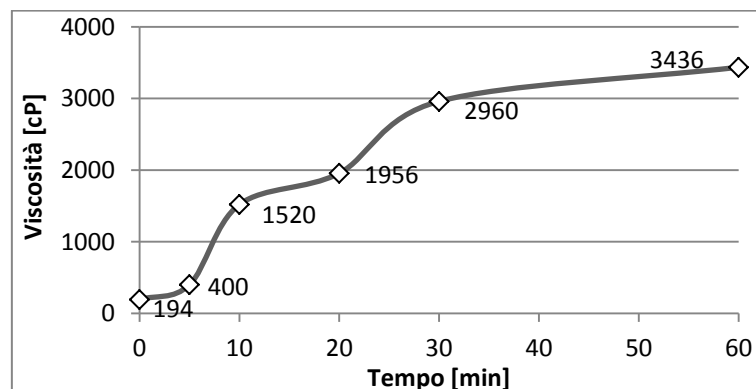


Figura 4.11 – Aumento di viscosità nel tempo di una miscela Dellite 72T – DIDP;

L'aumento di viscosità nel tempo è tale che dopo circa 20 minuti è cresciuta di un ordine di grandezza. Dopo circa 30 minuti, invece, l'aumento di viscosità sembra subire un rallentamento. L'aumento di viscosità della miscela Dellite-DIDP coincide con la trasformazione della miscela liquida e di color giallo spento in una pasta fitta e di color giallo scuro. Se la viscosità di una miscela cresce sensibilmente, allora si stanno generando delle interazioni tra carica e plastificante che prima non erano in grado di crearsi. Queste nuove interazioni nascono dalla frammentazione ed esfoliazione dei pacchetti di lamelle della nanocarica, che ricevono energia dalle onde ultrasoniche e si disgregano disperdendosi nel plastificante. L'aumento dell'area di contatto tra carica e matrice favorisce la formazione di legami, aumentando così la viscosità del mezzo. Quando molti fascicoli di lamelle sono stati distrutti, la viscosità crescente del mezzo ostacola la propagazione dell'energia, sia quella delle onde ultrasoniche sia quella termica: la miscela infatti tende ad addensarsi sempre più nelle regioni limitrofe all'extender del sonicatore e a surriscaldarsi limitatamente in questa zona; nelle regioni più esterne invece, a contatto con le pareti del becker, la temperatura è inferiore (anche grazie al bagno termostatico) e lo stato del mezzo è più prossimo a quello liquido che a quello solido. Questi fenomeni avvengono solamente dopo che la viscosità è già aumentata di almeno un ordine di grandezza, approssimativamente dopo 20-30 minuti di sonicazione, variabili di miscela in miscela. La sonicazione quindi sembra essere performante fino al momento in cui non si giunge a questo plateau.

Si osservi in Figura 4.12 la variazione di potenza specifica erogata dal sonicatore per la stessa miscela.

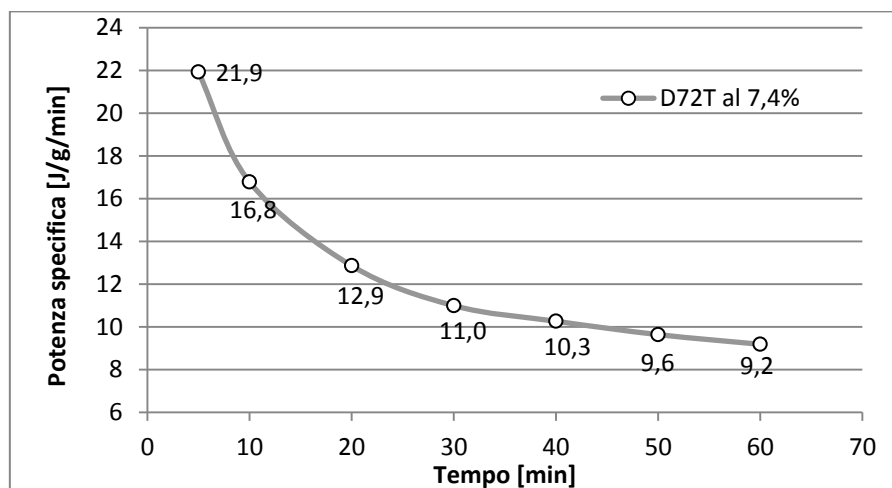


Figura 4.12 – Decrescita nel tempo della potenza specifica in J/g/min assorbita da una miscela Dellite 72T-DIDP;

In questo caso si osserva una riduzione della velocità di decremento della potenza erogata trascorsi all'incirca 30 minuti. L'ordinata rappresenta l'energia nel tempo in Joule al minuto, per unità di massa in grammi di campione, fornita dal sonicatore alla miscela considerata. Con l'aumentare della viscosità il sonicatore eroga sempre meno energia poiché il mezzo pastoso compie sempre più resistenza ad una sua corretta trasmissione. Una volta aumentata di molto la viscosità il sonicatore distribuisce una quantità di energia inferiore agli stadi iniziali e sempre lievemente decrescente, anche se la velocità di decrescita tende a ridursi e stabilizzarsi. In questa fase, come già affermato,

la sonicazione non sembra più avere effetti notevoli sulla miscela. Si è deciso quindi, per i campioni analizzati a seguire, di eseguire la sonicazione solamente fino ai 30 minuti.

Un parametro modulabile del sonicatore è l'ampiezza d'onda ultrasonica, espressa come percentuale rispetto al massimo. Il range percentuale consigliato nel caso si utilizzi l'extender va dal 10% al 70%. In Figura 4.13 si osservano gli andamenti di energia specifica cumulata (in J/g) nel tempo per miscele D72T-DIDP.

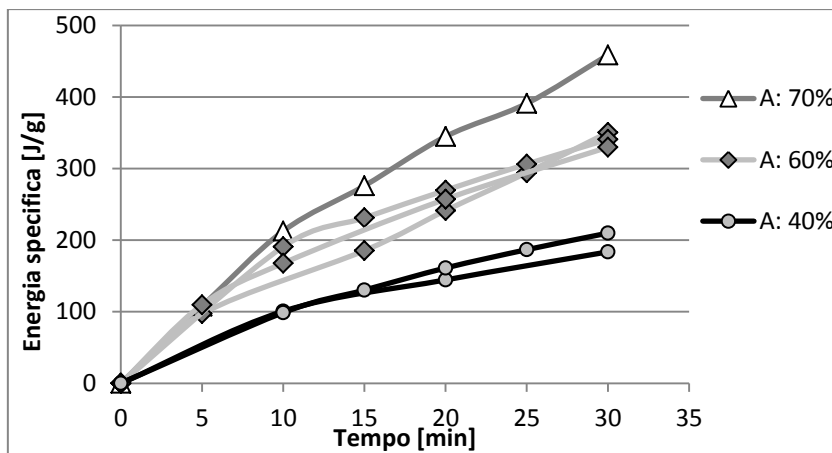


Figura 4.13 – Curve di energia specifica cumulata nel tempo per miscele Dellite 72T-DIDP;

Sono state sonicate miscele fornendo il 40%, 60% e 70% di ampiezza d'onda A. Si nota, come era ipotizzabile, che all'aumentare dell'ampiezza d'onda impostata aumenta anche l'energia specifica cumulata. Tuttavia, mentre per le miscele sonicate al 40% o 60% di A non si verificano interruzioni impreviste nel processo di sonicazione, nelle miscele sonicate al 70% di A è frequente che la macchina segnali errore poiché non in grado di erogare adeguatamente l'energia richiesta. Si è deciso quindi di operare alla massima percentuale di A alla quale non si manifestino errori nella strumentazione, quindi al 60% dell'ampiezza d'onda massima.

4.2.4.2 Viscosità al variare della concentrazione e del gradiente di velocità

In Figura 4.14 si riportano le viscosità delle miscele sonicate per 30 minuti al 60% di A al variare della concentrazione. Ogni punto del grafico quindi corrisponde ad un singolo campione.

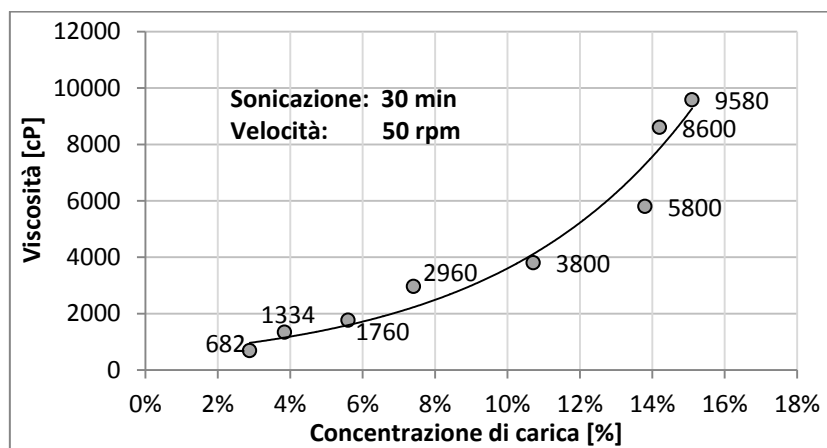


Figura 4.14 – Viscosità di miscele sonicate 30 min al 60% di A a diversa concentrazione di D72T;

Si riscontra un incremento a tendenza esponenziale della viscosità al crescere della percentuale di carica all'interno del plastificante. Maggiore sarà la frazione ponderale di carica e maggiori saranno gli effetti causati dalla disgregazione della carica una volta fornita energia all'interno del fluido. In Figura 4.15 sono invece riportati gli andamenti delle viscosità nel tempo delle miscele per alcune concentrazioni di D72T.

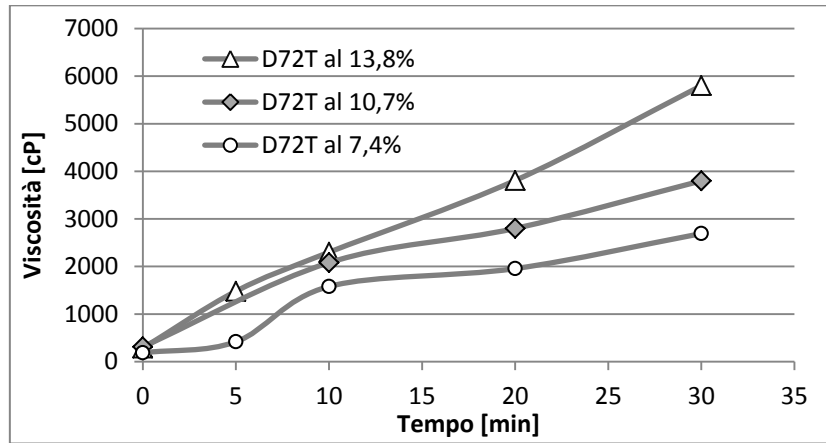


Figura 4.15 – Viscosità nel tempo per miscele Dellite 72T-DIDP a diversa concentrazione;

Si riscontra il già descritto incremento della viscosità al crescere della concentrazione di carica in miscela. In questa figura, tuttavia, si osserva che all'aumentare della concentrazione decresce il tempo al quale si verifica il cambio repentino di pendenza della curva. Questo fenomeno si osserva bene per i campioni al 7.4% e al 13.8% di carica: mentre nel campione a minor concentrazione la viscosità aumenta improvvisamente tra i 5 ed i 10 minuti (corrispondente al flesso della curva), per il campione a maggiore concentrazione questo fenomeno avviene prima dei 5 minuti. Ciò significa che al campione più concentrato è sufficiente un tempo inferiore rispetto al meno concentrato per far incrementare la viscosità della stessa quantità. Questo è consistente al fatto che l'uno possenga quasi il doppio della carica dell'altro.

Tutte le misure di viscosità fin qui riportate sono state effettuate con un gradiente di viscosità prestabilito, ossia una velocità di rotazione dello spindle del viscosimetro di 50 rpm. Si analizzano in Figura 4.16 le misure di viscosità effettuate anche ad altri gradienti di velocità, parametrizzate secondo la concentrazione di carica.

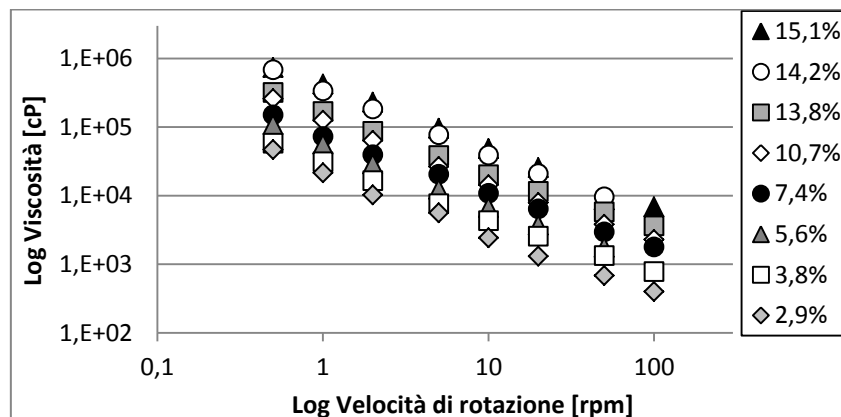


Figura 4.16 – Log di Viscosità per miscela a diversa concentrazione al variare del log della velocità di rotazione;

Come già affermato, la misura di viscosità restituisce valori differenti a seconda del gradiente di velocità alla quale i campioni sono sottoposti poiché la miscela carica-plasticante ha comportamento pseudoplastico. La misura di viscosità decresce linearmente in scala logaritmica all'aumentare della velocità di rotazione. Bene si evidenzia, anche in questo grafico, come la viscosità aumenti anche più di un ordine di grandezza con il crescere della concentrazione di carica in DIDP.

4.2.4.3 Viscosità e potenze al variare della tipologia di carica

Si mettono a confronto in questo sotto-paragrafo le misure di viscosità ottenute con le diverse tipologie di nanocariche utilizzate in questo studio. In Figura 4.17 si accostano gli andamenti di viscosità della Dellite 43B, alle concentrazioni del 7,4% e 10,7%, con quelli ad analoghe concentrazioni della Dellite 72T.

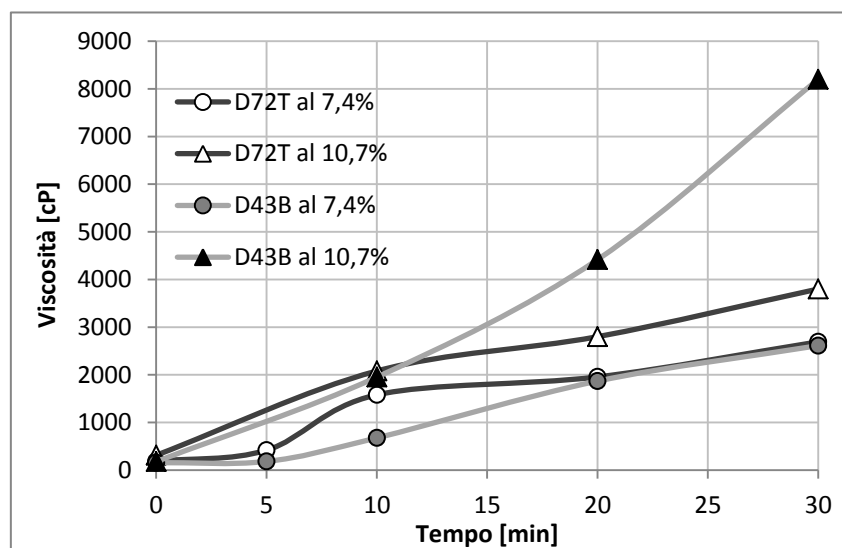


Figura 4.17 –Viscosità nel tempo per le Delliti 72T e 43B concentrate entrambe al 7,4% e 10,7%;

Per quanto riguarda le due cariche concentrate al 7,4%, si nota che superati i 20 minuti di sonicazione le due viscosità sono praticamente coincidenti, così come nei primi 5 minuti. Diversi però sono i due andamenti nella fase centrale del processo: mentre la D72T mostra un forte incremento della viscosità tra 5 e 10 minuti, la D43B ha un incremento più graduale, ma che conduce nel tempo agli stessi valori. Aumentando la concentrazione al 10,7 %, iniziano a delinearsi forti differenze di viscosità dopo i 10 minuti: la D72T aumenta di viscosità più o meno con la stessa velocità dei primi minuti, mentre la viscosità della D43B sembra incrementare ancor più rapidamente dopo i 15 minuti. Alla fine del processo la viscosità di quest'ultima è circa il doppio della prima: si ipotizza che la carica D43B all'interno della matrice DIDP si sia frammentata in maniera più efficace, creando un'area superficiale superiore rispetto alla D72T. Questa differenza di viscosità tra le due cariche sonicate si percepisce anche in fase di compounding della miscela nanocaricata: quando si va ad aggiungere la miscela nel sacchetto in EVA contenente tutti gli altri ingredienti, la D72T è letteralmente versata, mentre la D43B è addizionata tramite l'utilizzo di una spatola.

Si analizzano ora gli andamenti nel tempo delle potenze specifiche assorbite dalle miscele concentrate al 7,4% ed ottenute con le tre tipologie di cariche: D72T, D43B e DHPS. In Figura 4.18 si osserva una forte differenza di energia assorbita da parte delle tre nanocariche.

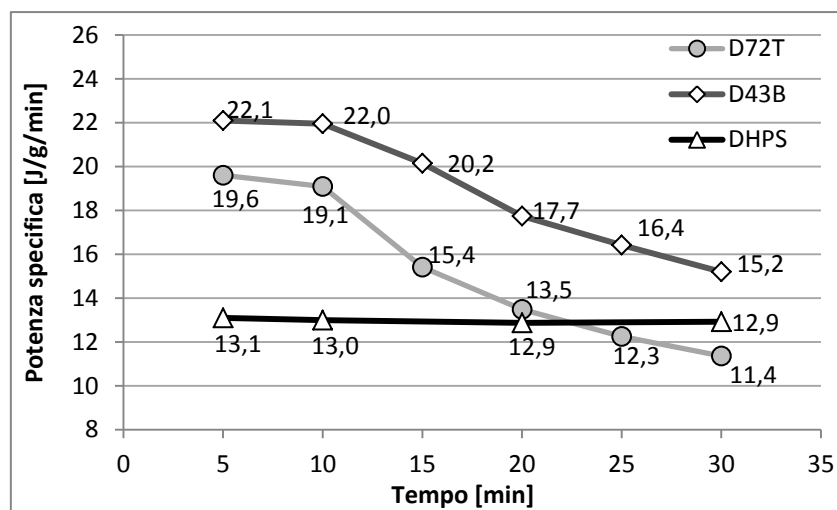


Figura 4.18 –Potenza specifica nel tempo per le tre cariche concentrate al 7,4%;

Nel dettaglio, la curva relativa alla D43B ha lo stesso andamento della 72T, fatta eccezione per la zona intermedia 5-15 minuti dove la D72T ha un brusco calo. Tuttavia, i valori di energia specifica assorbita nel tempo della curva D43B sono sempre un 15-30% superiori a quelli della curva relativa alla D72T, così come la viscosità della prima si mantiene superiore alla seconda. Più energia è fornita, più lamelle saranno separate e più la viscosità sarà incrementata. L'andamento della curva relativa alla DHPS, invece, è approssimabile ad una linea retta orizzontale, costantemente fissa al valore di 13 J/g/min. Se non varia la potenza assorbita nel tempo significa che nella miscela non sta accadendo nulla di significativo in termini di disgregazione lamellare: la viscosità di questa miscela infatti resta prossima ai valori iniziali, ossia del miscelato non sonicato, per tutta la durata del processo di sonicazione.

4.3 Analisi XRD

La tecnica della diffrazione di raggi X si basa sul fenomeno della diffrazione: somma coerente di tutte le onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi che si trovano lungo una stessa famiglia di piani reticolari. Per manifestarsi, richiede necessariamente la presenza di un ordine a lungo raggio, come si riscontra nei cristalli. La diffrazione di polveri XRPD (*X-ray powder diffraction*) permette di riconoscere e quantificare le fasi cristalline di un campione solido e di ricavarne informazioni inerenti la struttura cristallina e la dimensione dei cristalliti (*crystal size*).

L'analisi in diffrazione si basa sulla *legge di Bragg* che correla l'angolo θ di incidenza dei raggi X alle distanze tra i piani reticolari delle strutture cristalline secondo la seguente funzione:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (4.1)$$

λ è la lunghezza d'onda del fascio e dipende dal tipo di materiale usato per la misura, solitamente rame, Cu, o cobalto, Co (in questo caso Co, $\lambda = 1.78901$). n è un numero intero detto ordine di riflessione o di interferenza o di diffrazione, d è la distanza tra due piani reticolari adiacenti in Å ($10\text{Å} = 1\text{nm}$) e θ è l'angolo di incidenza tra i raggi X ed i piani cristallini (Figura 4.19). Una famiglia di piani reticolari caratterizzata da una sola distanza d può dar luogo a più effetti di diffrazione (riflessi) di ordine 1,2,3 ecc. Solitamente i riflessi di ordine superiore a 1 sono molto deboli e sono visibili principalmente per le strutture a strati come i fillosilicati.

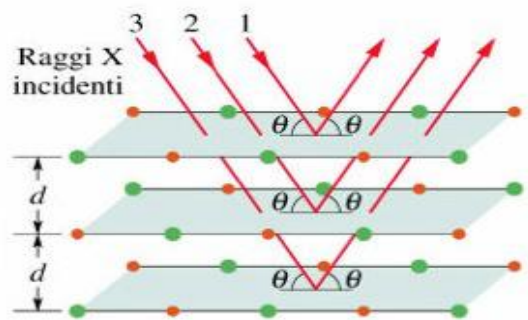


Figura 4.19 - Diffrazione di raggi X: θ è l'angolo di incidenza, d la distanza tra piani reticolari;

Analizzando in XRPD una polvere di una fase cristallina si otterranno degli effetti di diffrazione (detti picchi o riflessi) che corrisponderanno alle diverse distanze interplanari contenute nella sua struttura. Le intensità dei picchi osservati dipendono dalle specie atomiche presenti, dalle distanze interatomiche e dai moti vibrazionali degli atomi stessi. Pertanto le fasi cristalline sono distinguibili tra loro per l'insieme degli effetti di diffrazione che costituiscono una sorta di “impronta digitale” della struttura [29]. Il riconoscimento avviene tramite confronto con banche dati delle fasi cristalline.

Dall'analisi XRPD delle tre Delliti in questione si è potuto in particolare determinare il d-spacing basale, ossia la distanza che intercorre tra i piani cristallografici basali (001) della montmorillonite che è la fase mineralogica di cui sono costituiti i campioni. La distanza interplanare basale di questa fase è di estrema importanza perché risente direttamente delle modificazioni (scambio cationico, intercalazioni, stato di idratazione) subite dal campione.

Le analisi sono state condotte su un diffrattometro Panalytical X'Pert Pro (Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova) equipaggiato con tubo a raggi X al cobalto (setting 40 kV – 40 mA) e con rivelatore allo stato solido X'celerator. Le scansioni coprono il range angolare tra 1.5° e 20° di 2θ con un tempo di conteggio di 60s per step di $0,017^\circ$ di 2θ .

Sono state compiute analisi XRD su diverse tipologie di campioni che rappresentano gli steps del processo di realizzazione delle mescole ritenuti più significativi. Sono stati compiuti diversi studi: alcuni relativi al confronto tra nanocariche, altri relativi al confronto tra diversi mezzi di sonicazione. In Tabella 4.4 sono riassunte tutte le prove effettuate.

Tabella 4.4 – Campioni soggetti ad analisi XRD ;

	Polvere	Mix (DIDP)	Sonicate (DIDP)	Gomma	Sonicate (EG)	Gomma (EG)
D72T	x	x	x	x	x	x
D43B	x	x	x			
DHPS	x	x				

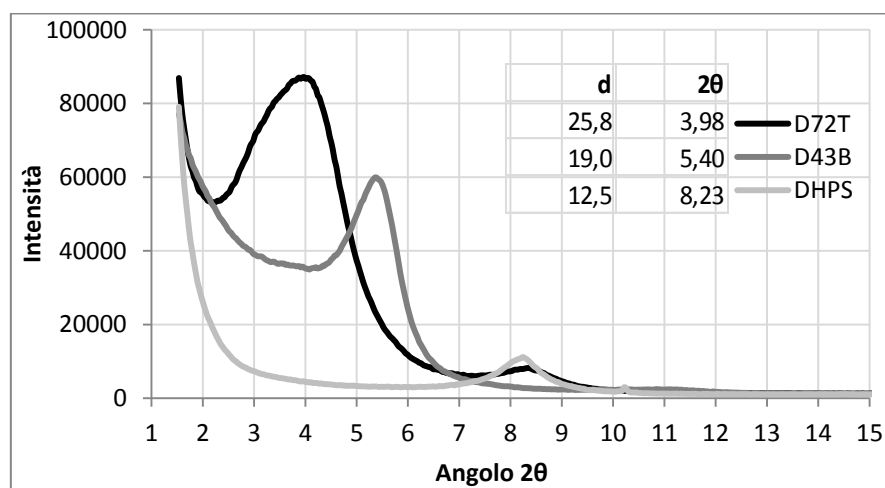
4.3.1 Nanocariche in polvere

Le analisi XRD svolte sulle tre cariche hanno dato gli esiti di Tabella 4.5 in termini di d-spacing basale.

Tabella 4.5 – Distanze interlamellari per le Delliti esaminate;

	Del 72T	Del 43B	Del HPS
2θ	3.976	5.395	8.233
d [Å]	25.80	19.02	12.47

Per quanto riguarda la Dellite HPS (naturale, non organomodificata), la distanza tra piani è tipica delle Smectiti sodiche (di cui le Montmorilloniti fanno parte) e si attesta attorno ai 12-13 Å (le Smectiti calciche invece presentano d-spacing tipicamente attorno ai 15 Å)[27]. Le Delliti 72T e 43B sono anch'esse Smectiti al Sodio (come la HPS) alle quali però è addizionata un'organomodifica o compatibilizzante. Entrambe le organomodifiche sono dei sali di ammonio quaternari, tuttavia, mentre quella della D72T è esclusivamente alifatica, quella della D43B possiede anche un anello aromatico. L'organomodifica della D72T porta la distanza tra piani adiacenti a 25.80 Å, mentre quella della D43B a 19.0 Å, come si osserva in Figura 4.20. Si ipotizza che il compatibilizzante aromatico, inseritosi tra i piani della Dellite, abbia creato dei forti legami con essa data la maggiore polarità rispetto al compatibilizzante alifatico. Quest'ultimo invece, inseritosi tra i piani dell'argilla, ha distanziato maggiormente i piani adiacenti grazie al maggior ingombro creato dalle catene alifatiche, presenti in quantità doppia rispetto all'organomodifica aromatica.

**Figura 4.20** – Diffratogramma delle tre polveri in esame: in ordinata l'intensità (in conteggi), in ascissa l'angolo 2θ;

4.3.2 Nanocariche miscelate in plastificante

È stata esaminata, tramite analisi XRPD, l'interazione delle tre Delliti oggetto di studio con il plastificante utilizzato nelle mescole elastomeriche, al fine di comprendere l'effetto che il processo di sonicazione esercita sulla variazione del d-spacing lamellare.

Per prima cosa, le tre nanocariche sono state miscelate al plastificante. Sono stati preparati dei campioni costituiti da Dellite in polvere aggiunta al DIDP, liquido utilizzato come plastificante in fase di compounding della mescola ma allo stesso tempo come mezzo nel quale la Dellite sono sottoposte a sonicazione. Le tre nanocariche sono state addizionate al DIDP in proporzione 4:50, con una concentrazione del 7.4%, e sono state miscelate tramite l'utilizzo di un trapano elettrico.

In Figura 4.21 si riporta il confronto tra i campioni di Dellite 72T in polvere e la stessa Dellite miscelata con DIDP.

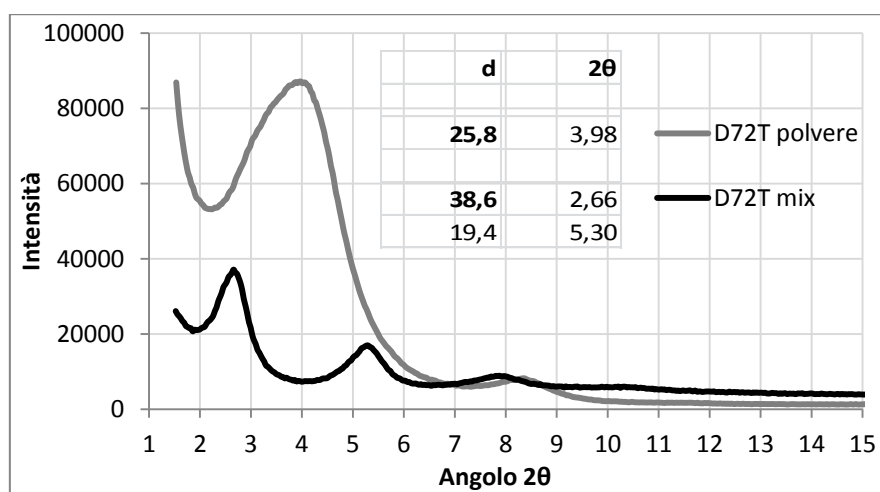


Figura 4.21 – D72T in polvere e miscelata al DIDP: in ordinata l'intensità (in conteggi), in ascissa l'angolo 2θ ;

Il picco del campione in polvere, posizionato a 25.8° , non è più presente nel campione miscelato; si osserva invece un picco in corrispondenza dei 2.66° di 2θ , corrispondente ad una distanza interplanare di 38.6 \AA . La miscelazione ha sortito un effetto notevole sulla Dellite 72T, poiché la distanza interplanare è aumentata di quasi 13 \AA , corrispondenti ad un aumento di d-spacing di circa il 50%. il DIDP sembra quindi in grado di intercalare la nanocarica, di inserirsi tra i piani della Dellite e di allargare di conseguenza la distanza tra essi.

L'intercalazione di molecole organiche tra i piani basali della montmorillonite, ovvero l'alternanza ordinata tra singoli layer di montmorillonite e del composto intercalato, può essere assimilato alla interstratificazione tra due strutture diverse come avviene negli interstratificati argillosi naturali [28]. Se l'interstratificazione è regolare (superstrutture) i picchi di diverso ordine di riflessione del piano basale (n è l'ordine di riflessione nella legge di Bragg) rispetteranno perfettamente la legge di Bragg. Pertanto la distanza interplanare del riflesso 001 sarà un multiplo intero (d/n) delle distanze interplanari del riflesso 002 e del riflesso 003. Nel campione miscelato, infatti, si nota chiaramente l'esistenza di più picchi a distanze regolari. Questi corrispondono a effetti di diffrazione di diverso ordine (n) prodotti dalla stessa famiglia di piani cristallografici (piani basali). Nel caso in esame, il

primo picco ($n=1$) corrisponde a $d = 38.6$ Å e il secondo picco ($n=2$) a $d=19.4$, circa il doppio del primo, ed il terzo ($n=3$) a $d = 13.0$, molto prossimo al triplo del primo. Quando invece l'alternanza tra layers di montmorillonite e layers di composto intercalato non si susseguono nella struttura in modo regolare si ottengono dei picchi di ordine n che si discostano dalla perfetta periodicità. In questo caso si tratta dunque di interstratificati disordinati [28].

In Figura 4.22 si riporta il confronto tra i campioni di Dellite 43B in polvere e la stessa Dellite miscelata con DIDP.

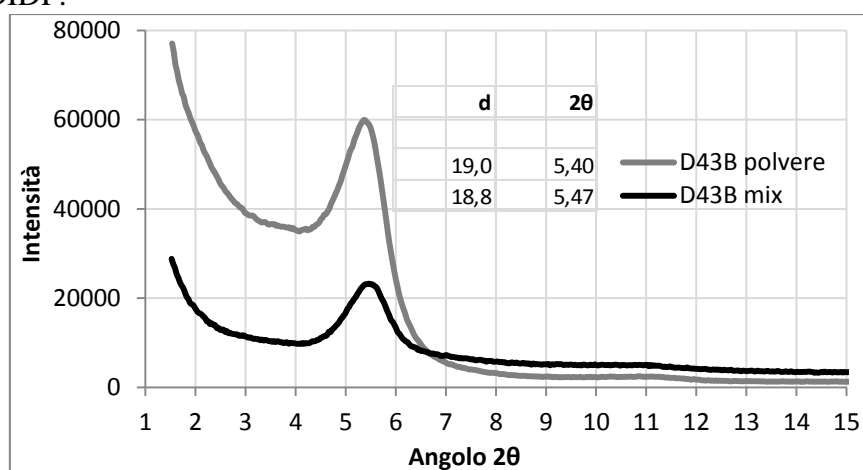


Figura 4.22 – D43B in polvere e miscelata al DIDP: in ordinata l'intensità (in conteggi), in ascissa l'angolo 2θ ;

In questo caso la miscelazione non sembra aver sortito alcun effetto sulla nanocarica, poiché entrambi i campioni presentano un unico picco, posizionato tra i 5.4 ed i 5.5 gradi e corrispondente ad una distanza tra piani adiacenti di circa 19 Å. Il DIDP non sembra essersi inserito tra le lamelle della Dellite: si ipotizza che il d-spacing originario della D43B non sia sufficientemente elevato per far avvenire questo fenomeno. La polvere di Dellite 72T osservata in precedenza, presenta invece un d-spacing di 26.8 Å, da quanto si desume sufficiente per permettere l'ingresso del plastificante all'interno della struttura cristallina della Dellite.

Analoghi esiti si riscontrano analizzando il confronto tra i campioni di Dellite HPS in polvere e la stessa Dellite miscelata con DIDP, visibile in Figura 4.23. Entrambi i campioni presentano un picco relativo ad un d-spacing di 12.5 Å, insufficiente all'ingresso del DIDP tra i piani della DHPS.

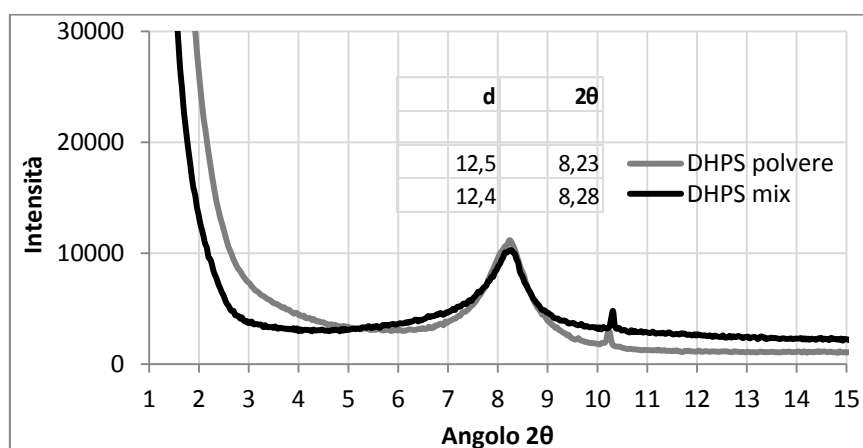


Figura 4.23 – DHPS in polvere e miscelata al DIDP: in ordinata l'intensità (in conteggi), in ascissa l'angolo 2θ ;

4.3.3 Nanocariche sonicate in plastificante

Successivamente sono stati analizzati i campioni delle Delliti 72T e 43B sonicate in DIDP. Il processo di sonicazione è stato effettuato con l'apparecchiatura Sonics Vibracell per una durata complessiva di 30 minuti, ad un'ampiezza d'onda pari al 60% del limite massimo imposto dal macchinario. I campioni sono stati preparati eseguendo dapprima una miscelazione carica-plastificante tramite l'utilizzo di un trapano elettrico, e successivamente la sonicazione secondo procedura descritta. In Figura 4.24 si riporta il confronto tra i campioni di Dellite 72T miscelata in DIDP e la stessa Dellite sonicata in DIDP.

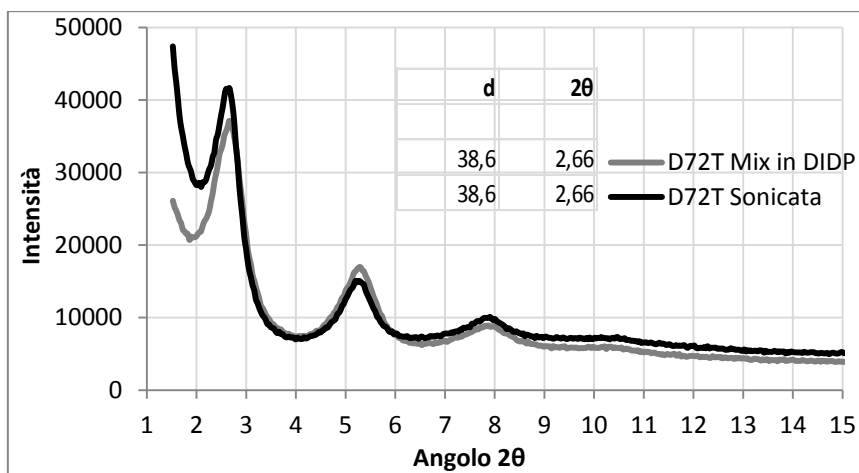


Figura 4.24 – D72T miscelata e poi sonicata in DIDP: in ordinata l'intensità (in conteggi), in ascissa l'angolo 2θ;

Non si apprezzano differenze alcune tra le due curve: i picchi sono entrambi allineati a $\theta = 2.66$, pari ad una distanza interplanare di 38.6 Å. Il processo di sonicazione non sembra quindi aver contribuito in alcun modo all'aumento del d-spacing. Diversa è la questione per i campioni di Dellite 43B miscelata in DIDP e la stessa Dellite sonicata in DIDP. Come si evince dalla Figura 4.25, il campione sonicato presenta una “spalla” a basso angolo ($\theta = 2.53$) corrispondente ad una distanza d pari a 40.5 Å.

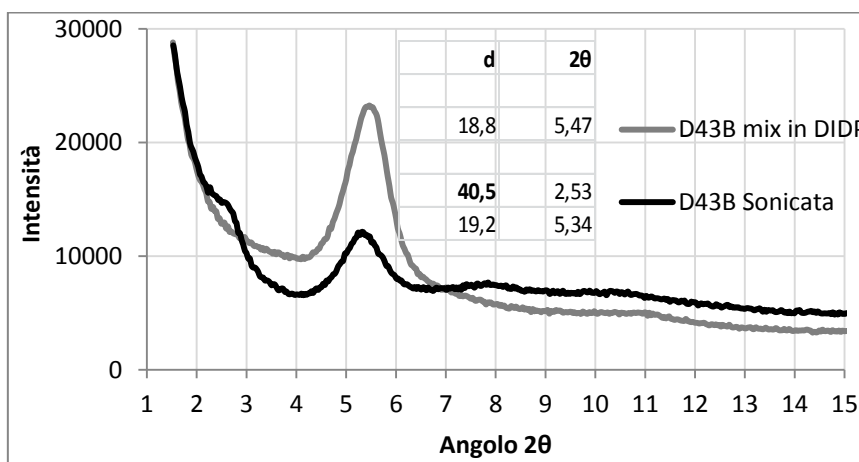


Figura 4.25 – D43B miscelata e poi sonicata in DIDP: in ordinata l'intensità (in conteggi), in ascissa l'angolo 2θ;

Questa spalla è a tutti gli effetti un picco, camuffato però dall'intensità del fondo, molto elevata a basso angolo per questo campione. Il picco del campione miscelato, corrispondente a 18.8 \AA , non è scomparso nel campione sonicato, anzi è posizionato ad una distanza di 19.2 \AA , leggermente più a sinistra, ed è il picco prevalente, con intensità confrontabile al picco precedente ma area notevolmente maggiore. Si ritiene quindi che il DIDP si intercali in una porzione di Dellite 43B, mentre un'altra porzione non sia coinvolta dal processo di sonicazione e conservi il d-spacing originario della Dellite 43B (circa 19 \AA). L'energia trasmessa dagli ultrasuoni è capace di forzare, almeno in parte, l'ordine lamellare e di inserirvi delle molecole di plastificante. Si riportano in Figura 4.26 il confronto tra le due Delliti soniccate ed i relativi valori di 2θ e d.

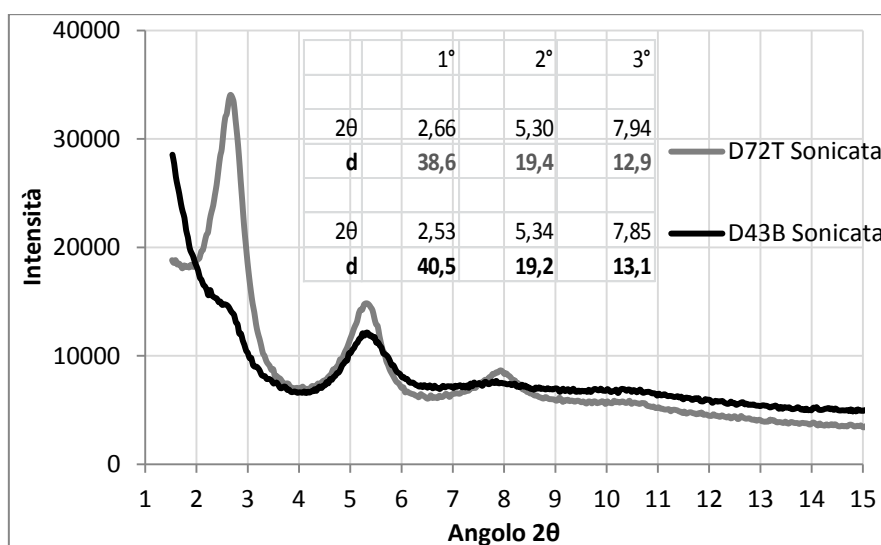


Figura 4.25 – Campioni soniccati di D72T e D43B: in ordinata l'intensità (in conteggi), in ascissa l'angolo 2θ ;

Il fatto che il secondo picco sia di poco meno intenso del primo (diversamente dalla D72T) fa pensare ad una somma di effetti: una parte del secondo picco sarà costituito dal riflesso di ordine 2 relativo alla Dellite 43 intercalata, un'altra parte invece coinciderà con il picco originale della 43B.

4.3.4 Funzione del processo di sonicazione

Sono state condotte analisi sulla Dellite 72T inerenti allo spostamento dei picchi in funzione del tempo di sonicazione. Non sono stati osservati differenti d-spacing al crescere del tempo, come non si sono osservate apprezzabili difformità di larghezza dei picchi, tutti molto regolari. Ne deriva che il processo di sonicazione, per questa Dellite, non influisce sulla distanza tra piani adiacenti dell'argilla. La funzione del processo di sonicazione non è tanto l'intercalazione del plastificante all'interno delle Smectiti, quanto la dispersione e la frammentazione, una volta rigonfiati dal DIDP, dei grani di argilla all'interno della matrice. La fine dispersione della Dellite all'interno della matrice, frammentata in aggregati di dimensioni nanometriche, permette di 'bagnare' di plastificante una quantità maggiore di Dellite, ed è la causa dell'incremento dell'area superficiale e della viscosità della miscela descritto in §4.2.

4.4 Processo di realizzazione della gomma nanocaricata

Al Capitolo 2 di questo elaborato è descritta la procedura per realizzare la miscela B-0, ossia bianca e non plastificata, e le mescole plastificate a diverse quantità di DIDP.

Nel Capitolo 3, invece, sono espone tutte le fasi di trattamento alle quali le nanocariche sono sottoposte prima di essere aggiunte in ricetta.

In questo paragrafo del Capitolo 4, infine, si integrano tutti i singoli steps che hanno condotto alla gomma vulcanizzata, definendo così lo schema di processo utilizzato in questa tesi per la produzione di miscele elastomeriche nanocomposite. In Figura 4.26 si riporta lo schema di processo messo a punto.

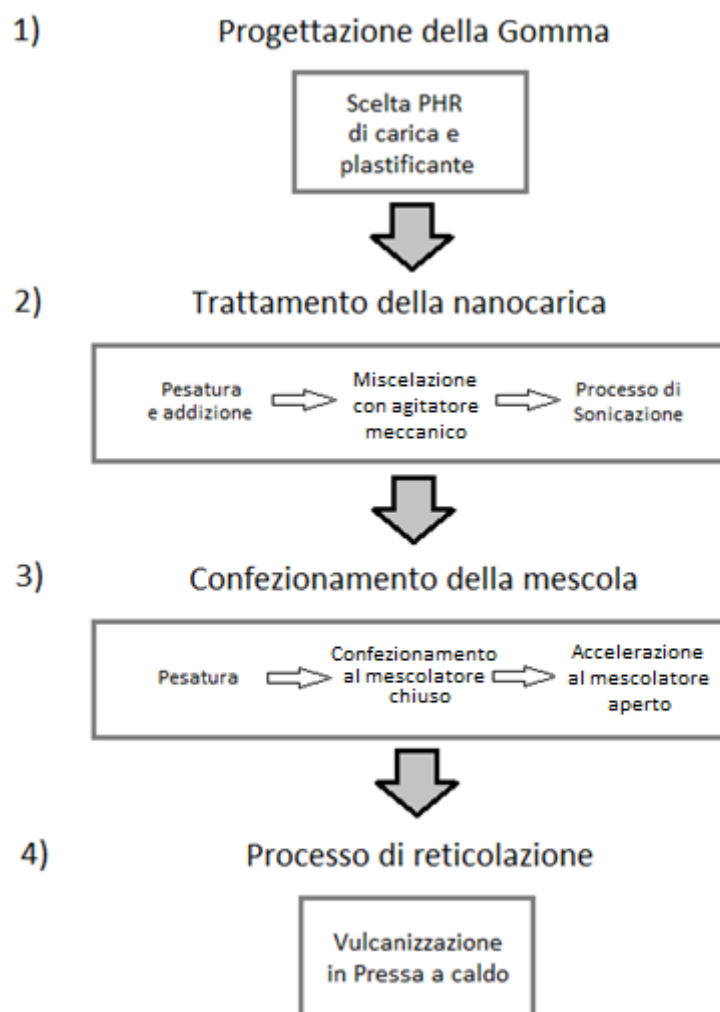


Figura 4.26 – Schema di processo per la realizzazione di gomme nanocomposite;

Nei capitoli seguenti verranno caratterizzate svariate tipologie di gomme, tutte prodotte secondo questo schema di processo, eccezion fatta per:

- Gomme plastificate non caricate, ossia le mescole Bianche, della serie B0, B20, B30... che non prevedono la fase 2): Trattamento della carica;
- Gomme contenenti carica tal quale, non sonicata ed aggiunta alla mescola sotto forma di polvere; anch'esse non prevedono la fase 2): Trattamento della carica;
- Gomme prodotte utilizzando Etilene Glicole: queste gomme saranno trattate al Capitolo 6 e necessiteranno di un ulteriore fase intermedia tra il trattamento della carica (fase 2) ed il confezionamento della mescola (fase 3).

Capitolo 5

Caratterizzazione delle gomme

In questo capitolo si tratta la caratterizzazione delle miscele elastomeriche prodotte. Le diverse tipologie di mescole (caricate e non) sono confrontate sulla base delle loro caratteristiche a crudo (non reticolate) e dopo reticolazione (gomme vulcanizzate). Vengono descritte le proprietà meccaniche, di invecchiamento e di resistenza alla fiamma delle gomme prodotte. È inoltre realizzata un'analisi sulla composizione e sulla morfologia di tali gomme. I criteri di confronto utilizzati sono il grado di plastificazione della gomma, la diversa quantità-tipologia di carica addizionata e l'utilizzo o meno del trattamento di sonicazione delle nanocariche.

5.1 Miscele elastomeriche realizzate

Le diverse tipologie di gomme ottenibili combinando tra loro tutte le possibili variabili in gioco (dalla quantità alla qualità di carica, plastificante e processo) sono pressoché infinite, ma non tutte sono però realizzabili. Alcuni limiti sono posti da:

- il livello di plastificazione in presenza di nanocarica sonicata, mai considerato in questo studio al di sopra dei 50 phr poiché, come osservato al §3.6, le proprietà meccaniche decrescono rapidamente, e non considerato sotto i 20 phr poiché insufficiente a garantire una adeguata quantità di carica alla mescola;
- la concentrazione della nanocarica in mescola (minore del 5%), conseguenza della concentrazione massima di nanocarica ottenibile nella miscela da sonicare (il 15%);
- il processo di trattamento della carica, in particolare: la potenza erogabile dal sonicatore, il tempo utile al trattamento ed i volumi di miscela da trattare.

5.1.1 Schema riassuntivo

Sono qui riassunte in Tabella 5.1 tutte le mescole soggette a caratterizzazione, per un totale di 22 differenti gomme a base CPE. Di queste, 17 sono nanocomposite, 12 delle quali contenenti carica sonicata.

Tabella 5.1 – Schema riassuntivo delle gomme caratterizzate;

DIDP →	0 phr	20 phr	30 phr	50 phr	70 phr
Bianchi - 0.0 %	o	o	o	o	o
Nanocarica					
D72T - 1.1 %			S	S	
D72T - 2.2 %	ns	S	S - ns	S - ns	
D72T - 3.3 %			S	S	
D72T - 4.4 %				S	
D43B - 2.2 %			S - ns	S - ns	
D43B - 3.3 %				S	
DHPS - 2.2 %				S	

Le celle contenenti il simbolo “o” indicano le mescole bianche, ossia senza nanocarica, già caratterizzate al §3.6. Le celle con il simbolo “S” rappresentano le mescole che contengono nanocarica sottoposta al processo di sonicazione, diversamente da quelle contenenti “ns” alla quali è stata addizionata la nanocarica non trattata quindi non sonicata. Infine, le celle in cui sono presenti entrambi i simboli “S” e “ns” descrivono due mescole uguali in composizione ma differenti per lo stato della carica, in una gomma sonicata e nell’altra meno.

5.1.2 Analisi di composizione

Sono state effettuate delle analisi termogravimetriche (TGA) alle gomme nanocaricate per controllarne le composizioni e stabilire le variazioni di temperatura alle quali iniziano gli steps degradativi rispetto alle corrispettive gomme non caricate. In Figura 5.1 si riportano le TGA delle gomme contenenti il 2.2 % di D72T sonicata, disperse rispettivamente in 50 e 30 phr di DIDP e confrontate con le relative mescole non caricate.

Nel confronto a 50 phr, la mescola caricata, chiamata 50-2.2% D72T, perde il primo punto percentuale in peso a 229°C, due gradi in meno della mescola B50. Nel confronto a 30 phr, invece, è B30, mescola non caricata, ad iniziare la degradazione 1.6 °C prima della mescola caricata, chiamata 30-2.2% D72T. Osservando le derivate alle curve si trova che nel primo confronto la caricata degrada più velocemente della bianca, mentre nel secondo le velocità di degradazione sono pressoché identiche. Si ritiene che la carica non sia in grado di shiftare significativamente la temperatura di degradazione, ed il suo contributo è meno sensibile di quello del diverso grado di plastificazione visto al §3.6.2.

Per quanto riguarda i residui a 900 °C, le mescole caricate hanno un 2.2% di nanocarica che le mescole B30 e B50 non hanno. Di questo 2.2%, trattandosi di Dellite 72T, circa il 60% corrisponde ad inorganico (§4.1.3), per un complessivo 1.3% di peso aggiuntivo che si dovrebbe ritrovare nel residuo. A conti fatti, il confronto a 50 phr evidenzia una differenza del 1.2%, quello a 30 phr del 1.4%.

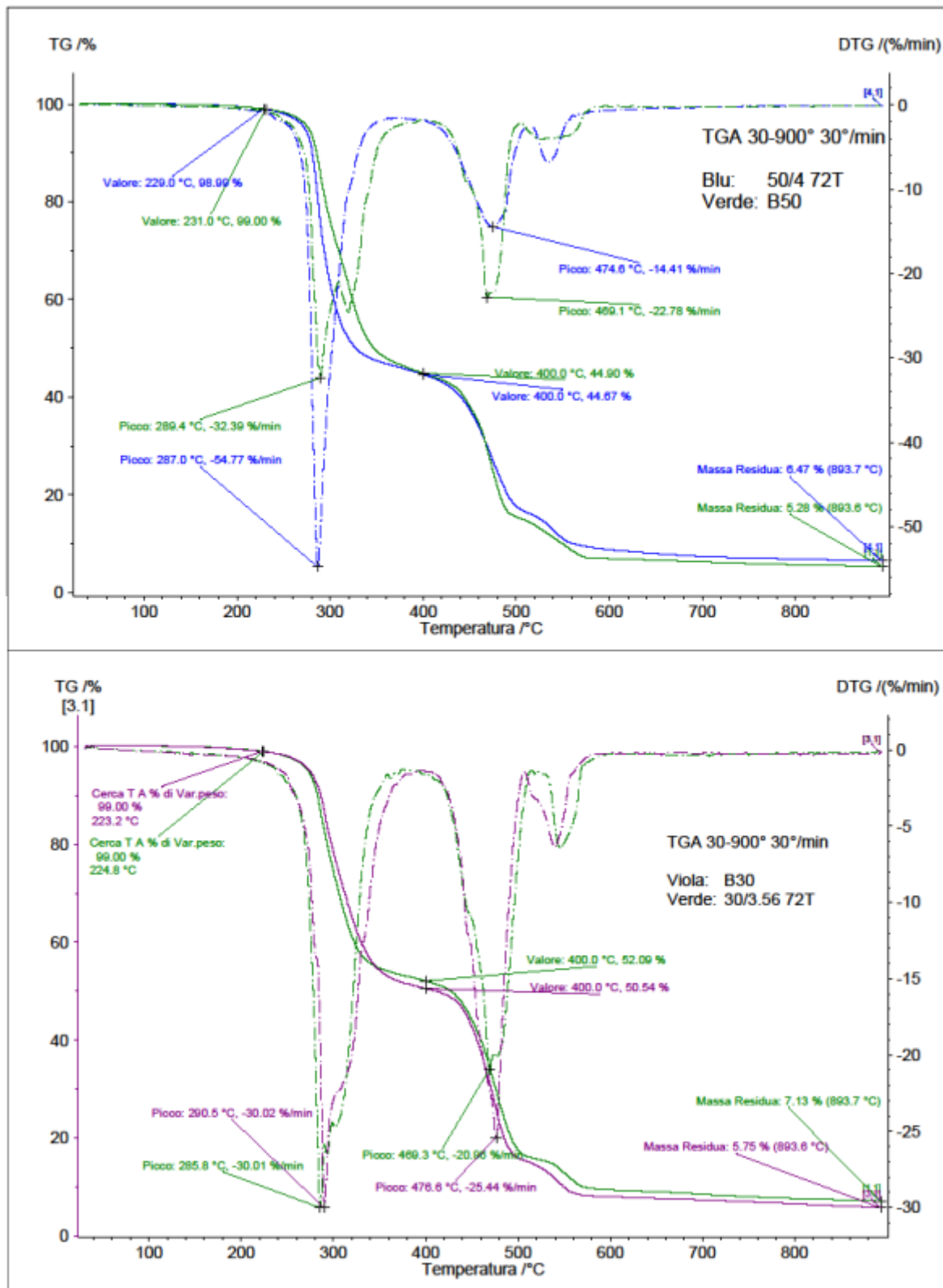


Figura 5.1 – TGA delle gomme B50 e 50-2.2% D72T (sopra), B30 e 30-2.2% D72T (sotto);

5.2 Analisi sulle miscele non reticolate

Per le miscele crude, non reticolate, sono state eseguite delle misure di viscosità Mooney e sono stati ricavati i parametri più significativi dalle curve reometriche. In Figura 5.2 e 5.3 sono riportate le viscosità Mooney delle mescole caricate rispettivamente con D72T e D43B.

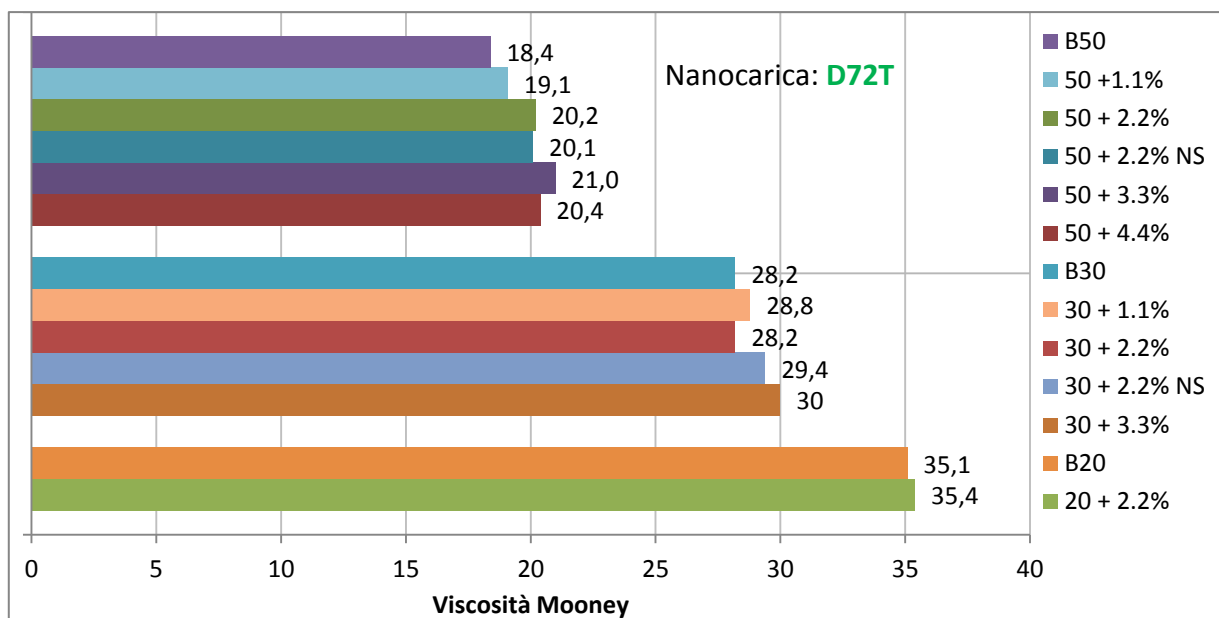


Figura 5.2 – Viscosità Mooney delle mescole nanocomposite con D72T;

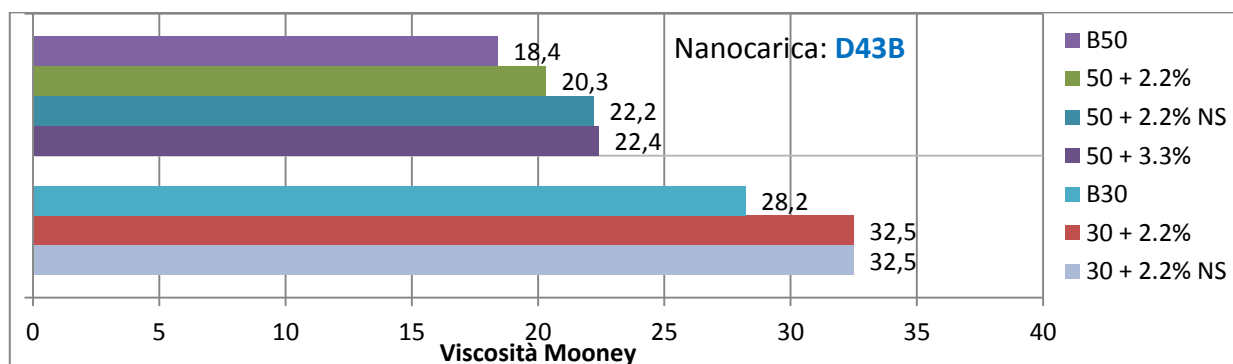


Figura 5.3 – Viscosità Mooney delle mescole nanocomposite con D43B;

Al crescere del plastificante si osserva un decremento della viscosità delle mescole. L'aggiunta di nanocarica è in grado di innalzare di qualche punto la viscosità delle mescole, ed il contributo è tanto maggiore quanto maggiore è la percentuale di nanoclay addizionata. Parlando di incrementi percentuali di viscosità, l'effetto della carica D72T sembra smorzarsi al decrescere del plastificante, da circa il 10% all'1%, mentre quello della carica D43B si amplifica, dal 10% al 15%.

Per quanto riguarda le curve reometriche, non si sono evidenziate variazioni significative tra miscele bianche e nanocomposite a pari plastificazione. Sia i tempi necessari a raggiungere il 90% di reticolazione (t_{90}), sia i tempi dopo i quali inizia la reticolazione (t_{s2}) restano costanti, salvo piccole variazioni dovute all'incertezza di misura.

5.3 Verifica del grado di reticolazione

Le mescole confezionate al Banbury ed accelerate al mescolatore sono successivamente vulcanizzate su piastra, seguendo il processo descritto in §3.3. È opportuno verificare che la gomma così ottenuta abbia completato la reticolazione al massimo delle proprie possibilità o che, d'altro canto, la vulcanizzazione non sia stata ultimata. Quest'ultimo caso comporterebbe che una piccola frazione di agente vulcanizzante addizionato alla mescola non sia stato decomposto e che non abbia ancora reagito con il polimero. Per controllare l'avvenuta vulcanizzazione e valutarne percentualmente l'efficienza, si può stimare il *Grado di reticolazione percentuale*, che mette in relazione la reticolazione di una mescola cruda con quella di una gomma che ha già subito la vulcanizzazione. A tale scopo sono state condotte delle analisi DSC, che hanno permesso di evidenziare la temperatura alla quale incomincia la decomposizione del perossido e di calcolare l'area del picco esotermico relativo alla vulcanizzazione (il calore di reazione, in J/g). Con le aree ottenute rispettivamente dalle curve del crudo e della gomma già vulcanizzata, è stato possibile stimare il grado di reticolazione tramite la seguente relazione:

$$Gr \% = \left(1 - \frac{A_{gomma}}{A_{crudo}}\right) \cdot 100 \quad (5.1)$$

Tutte le analisi DSC effettuate sono state condotte in ambiente inerte (azoto), in un range di temperatura compreso tra 40 e 240°C, con una rampa di riscaldamento di 20°/min. Si riporta in Figura 5.4 l'analisi DSC della mescola B50, ossia senza carica e con 50phr di DIDP.

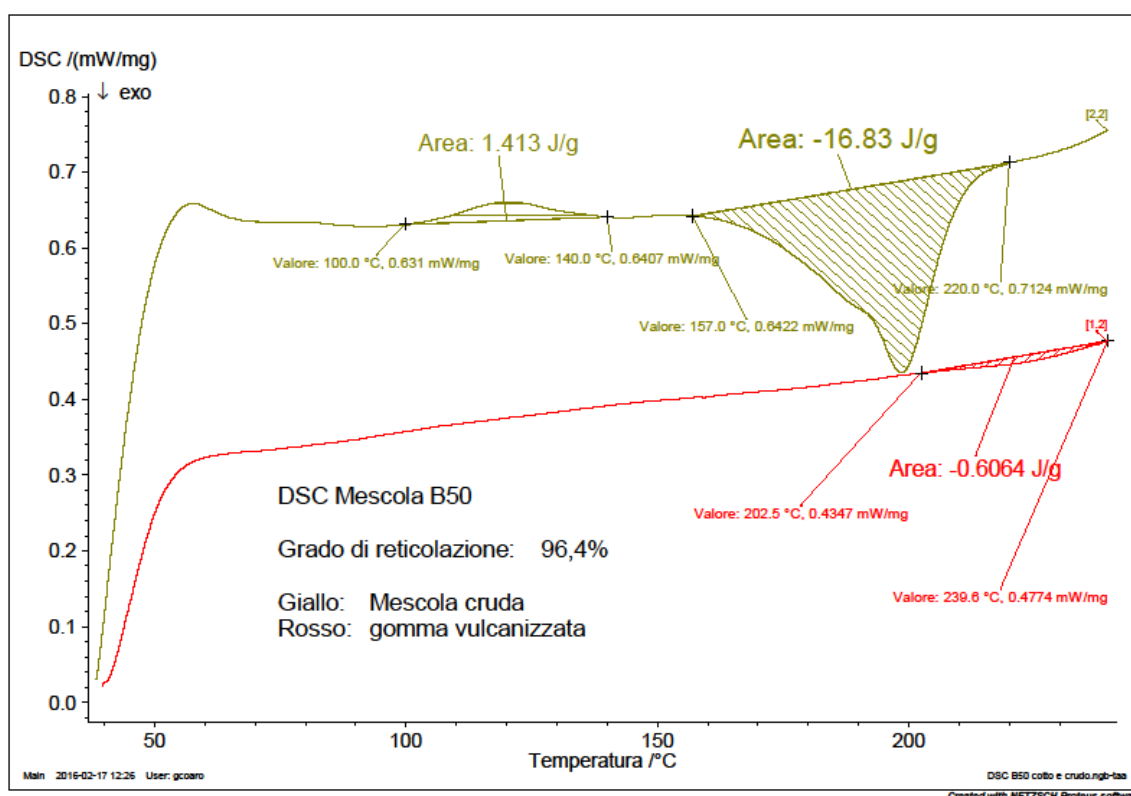


Figura 5.4 – DSC della mescola B50 prima e dopo reticolazione;

Si osserva che la gomma vulcanizzata ha un debole picco esotermico situato tra i 200°C ed i 240°C, temperature che normalmente non vengono raggiunte nel processo produttivo standard. Si ritiene che tale picco sia dovuto alla lieve quantità di perossido che ancora non ha reagito dopo la vulcanizzazione in piastra e riposa all'interno della matrice polimerica. Per calcolare il grado di reticolazione serve osservare anche la curva della mescola cruda. Questa volta si incontrano due picchi ben distinti: il primo, tra 100°C e 140°C, è endotermico ed è il processo di fusione della fase cristallina del CPE descritto in §3.1.1; il secondo è esotermico e rappresenta la reazione di decomposizione del perossido con conseguente formazione di legami tra le catene alifatiche del polimero. Questo picco si manifesta alle temperature di attività del perossido, tra i 157°C ed i 220°C, inferiori rispetto allo stesso picco della gomma reticolata. Inoltre, l'area del picco è notevolmente maggiore: 16.83 J/g contro 0.606 J/g. Il grado di reticolazione calcolato per questo campione è del 96.4%. Affinché una gomma possa essere ritenuta sufficientemente vulcanizzata, il grado di reticolazione deve essere superiore al 95%, come in questo caso.

In Figura 5.5 invece si analizzano le curve DSC relative alla mescola 50-2.2% D72T, contenente 50 phr DIDP ed il 2.2% di carica D72T.

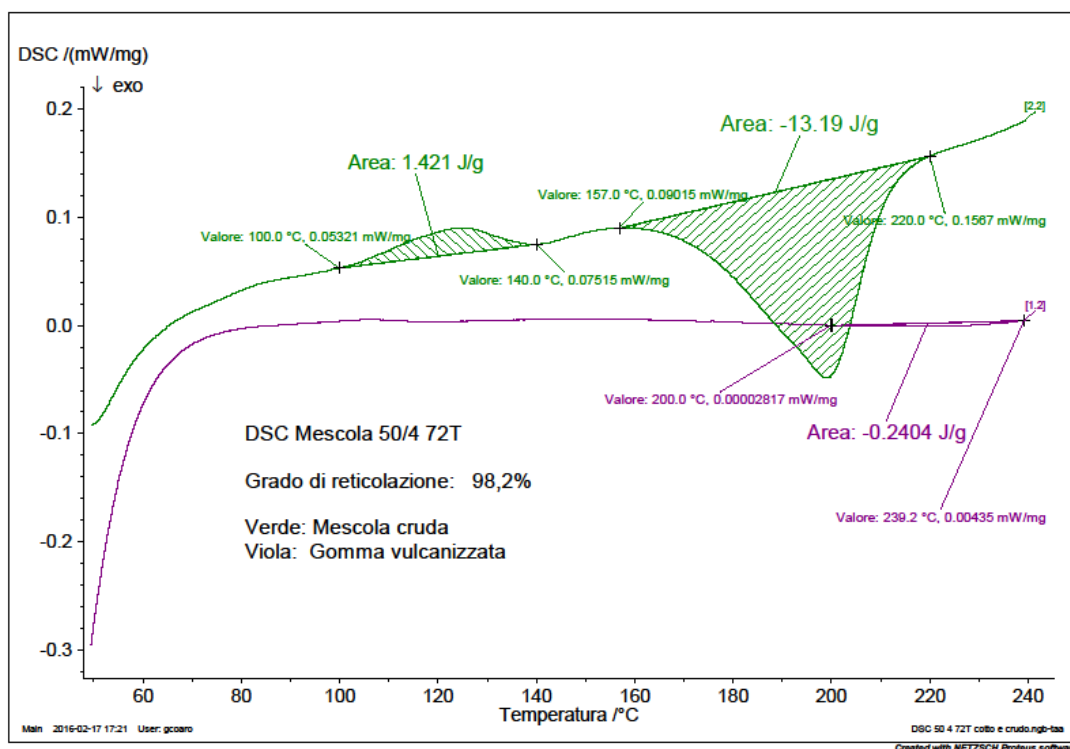


Figura 5.4 – DSC della mescola 50-2.2% D72T prima e dopo reticolazione;

L'analisi svolta sul campione precedente può essere estesa anche al seguente. Si può osservare come l'area del picco di vulcanizzazione per la gomma già vulcanizzata sia minore della metà di quella della mescola B50, d'altro canto l'area della mescola cruda è debolmente inferiore a quella di B50 cruda. Tutto ciò porta ad un grado di reticolazione pari al 98.2%, leggermente maggiore della mescola B50. La vulcanizzazione ha condotto al risultato voluto, trasformando le mescole crude in gomme con reticolazione praticamente ultimata, superiore alla soglia minima accettabile del 95%.

5.4 Caratterizzazione meccanica

Lo scopo principale dell'aggiunta di nanocariche alle matrici elastomeriche risiede nell'accrescimento significativo delle proprietà meccaniche e termiche. In questo paragrafo sono caratterizzate le gomme nanocomposite a seconda delle loro proprietà meccaniche, ossia la resistenza alla rottura, alla lacerazione ed all'abrasione. In diversi studi [7-17-31] compiuti su matrici elastomeriche, come la gomma naturale o la gomma nitrilica, è stato dimostrato che l'aggiunta di cariche di dimensioni nanometriche è la principale responsabile dell'incremento ragguardevole del carico a rottura e dei moduli. Il polietilene clorurato è un polimero che di per sé ha proprietà meccaniche superiori agli altri polimeri utilizzati per realizzare compound, come la gomma naturale o la nitrilica: il carico a rottura del CPE è circa 6 N/mm^2 , contro i $2\text{-}4 \text{ N/mm}^2$ di NBR o gomma naturale). L'aggiunta di nanocariche a questa matrice può portare a risultati interessanti da un punto di vista degli incrementi percentuali di proprietà, anche se potranno non essere elevati come quelli ottenuti con polimeri, di base, meno performanti, come NBR e gomma naturale [31].

5.4.1 Carico a rottura

Sono state condotte delle prove a trazione normate [10] utilizzando il dinamometro descritto in §3.4.3. La maggior parte delle prove sono state condotte per nanocompositi contenenti D72T sonicata, a diversa concentrazione di nanocarica e a diverso contenuto di plastificante, tuttavia sono stati considerati anche campioni contenenti D72TNS (non sonicata), D43B, D43BNS e DHPS.

In Figura 5.5 si riportano gli andamenti dai carichi a rottura al variare della concentrazione per le seguenti famiglie di gomme:

- contenenti 50 phr di DIDP e nanocarica D72T sonicata;
- contenenti 50 phr di DIDP e nanocarica D43B sonicata;
- contenenti 30 phr di DIDP e nanocarica D72T sonicata.

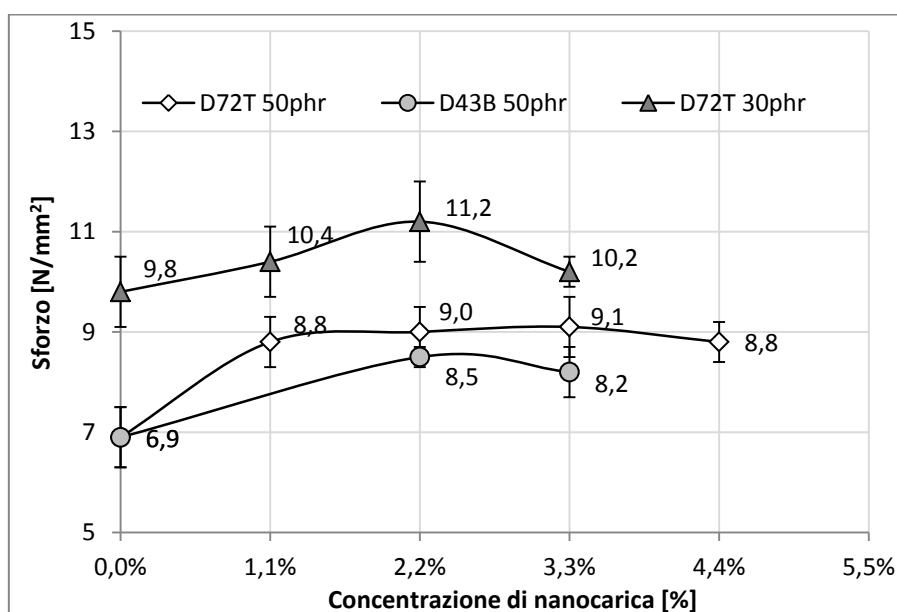


Figura 5.5 – Andamenti dei carichi a rottura per gomme nanocomposite al variare della % di carica;

La prima osservazione che si compie senza alcun dubbio è che il carico a rottura cresce con l'aggiunta di nanocarica (*loading*), indipendentemente dal tipo di carica o dal grado di plastificazione. Si osservano degli andamenti simili dei carichi a rottura all'aumentare del *loading*: crescono con la minima aggiunta di nanoclay considerata, raggiungono un massimo e successivamente accennano ad una decrescita. Esaminando le differenze tra le curve, si presentano i seguenti risultati.

- a parità di plastificante (50 phr):
 - la D72T risulta avere un incremento del carico a rottura, rispetto al non caricato, superiore rispetto a quello della D43B (incremento massimo del 32% contro 23%);
 - il carico massimo per D72T si ottiene a *loading* del 3.3%, al 2.2% per D43B;
- a parità di carica (D72T):
 - minore è il contenuto di plastificante e maggiore sarà il carico a rottura, come è già stato osservato in §3.6.3;
 - l'incremento percentuale del carico a rottura è inferiore per gradi di plastificazione inferiori (+32% per 50phr, +14% per 30phr, si osservi anche la Tabella 5.2);
 - il carico a rottura massimo è ottenuto a % di carica inferiori per gradi di plastificazione inferiori;

Quest'ultimo punto ed il fatto che, in generale, il carico a rottura abbia un massimo nel range a bassa concentrazione considerato (0% - 4.4%) anziché avere un andamento monotono crescente si ritiene siano dovuti alla concentrazione di carica nella miscela Dellite-DIDP sottoposta a sonicazione. All'aumentare della concentrazione in miscela, come visto in §4.2.4.2, la viscosità cresce esponenzialmente, così come crescono esponenzialmente le singole lamelle (o piccoli agglomerati di lamelle) di fillosilicato. Gli agglomerati lamellari di poche unità si generano dalla distruzione dei grani cristallini che hanno assorbito l'energia fornita dagli ultrasuoni. In Figura 5.6 si riportano le variazioni di potenza specifica nel tempo di sonicazione per le miscele DIDP/D72T al variare della concentrazione di nanocarica.

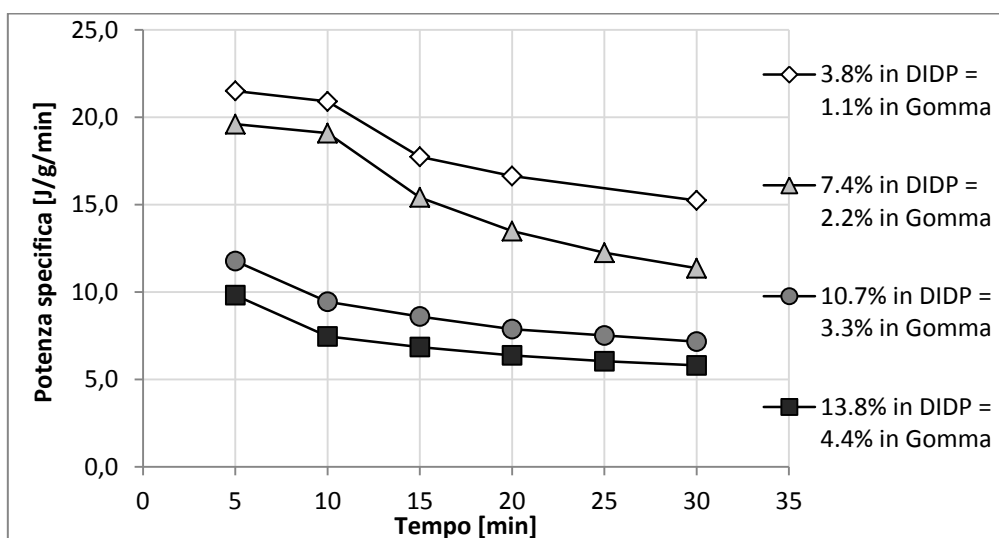


Figura 5.6 – Potenze specifiche assorbite dalle miscele sonicate al variare della concentrazione di D72T;

L'aumentare della concentrazione di nanoclay nella miscela sonicata corrisponde ad una decrescita di energia specifica nel tempo erogata dalla miscela. Col trascorrere del tempo di sonicazione, il sonicatore erogherà sempre meno energia, e questo a causa della sempre più crescente viscosità del mezzo e della sempre minore quantità di lamelle da esfoliare. Quando la potenza erogata decresce rapidamente nel tempo (come nelle curve a concentrazione 3.8% e 7.4%), la miscela sta subendo il processo di esfoliazione delle singole lamelle e di distruzione dei grani cristallini, con conseguente aumento di viscosità. Quando, d'altro canto, la potenza si mantiene grossomodo costante nel tempo (come nelle curve a concentrazione 10.7% e 13.8%), la miscela ha acquistato una viscosità tale da non permettere più alle onde ultrasoniche di distruggere i grani cristallini di carica. Una concentrazione troppo alta quindi fa giungere troppo rapidamente alla viscosità oltre la quale il mezzo resiste all'esfoliazione. È per questo che piccole percentuali di carica ben esfoliata (3.8% nella miscela, ossia l'1.1% nella gomma) e loading maggiori ma peggio esfoliati (13.8% nella miscela, ossia 4.4% nella gomma) conducono agli stessi risultati. L'ottimo, che è sempre interno al range 2.2%-4.4%, risulta essere un compromesso tra la quantità di carica e la qualità dell'esfoliazione.

In Tabella 5.2 è messo in evidenza l'effetto che il processo di sonicazione esercita sul carico a rottura.

Tabella 5.2 – Confronto dei carichi a rottura per diversa plastificazione, tipologia e natura di nanocarica;

Carico a rottura [N/mm ²]	Bianco: 0% Non caricata	D72T: 2.2% Sonicata	D72T: 2.2% Non Sonicata	D43B: 2.2% Sonicata	D43B: 2.2% Non Sonicata	DHPS: 2.2% Sonicata
DIDP: 20 phr	9.7	10.8	-	-	-	-
Incremento %		+ 11 %				
DIDP: 30 phr	9.8	11.2	9.5	8.2	8.4	-
Incremento %		+ 14 %	-3 %	-16 %	-14%	
DIDP: 50 phr	6.9	9.0	8.1	8.5	8.3	8.4
Incremento %		+ 30 %	+ 17 %	+ 23 %	+ 20 %	+ 22 %

Le colonne a sfondo bianco, grigio chiaro e grigio scuro riportano i carichi a rottura rispettivamente delle gomme con Dellite sonicata, delle gomme con Dellite addizionata in polvere e non sonicata, e delle gomme bianche, non caricate. Si riportano diverse considerazioni:

- per quanto riguarda la D72T, si evince che all'aumentare della plastificazione aumenta l'incremento percentuale dei carichi dovuti all'aggiunta di pari % di carica (da +30% a +14% e +11%, passando da 50, 30 e 20 phr di DIDP);
- a pari quantità di carica addizionata (2.2%) e per alti gradi di plastificazione (50 phr):
 - D72TNS e D43BNS (non sonicate) non riproducono lo stesso incremento % di carico delle rispettive cariche sonicate, anche se comunque ne determinano un lieve incremento rispetto alle gomme non caricate; questo avvalorava l'effetto del processo di sonicazione;

- La differenza tra D43BNS e D43B non è poi così marcata, anzi sembra che l'effetto della sonicazione, osservabile per la D72T, non sia visibile per D43B; si ricordi tuttavia che in §4.2.4.3 le misure di viscosità hanno suggerito un simile comportamento per le due Delliti a queste concentrazioni, che aumentano di viscosità con tempi e curve diverse ma giungono alle stesse misure dopo i 30 minuti di durata della sonicazione. Si ipotizza che anche per la D43B la sonicazione abbia l'effetto di distruggere gran parte dei grani cristallini, ma che tuttavia l'organomodifica parzialmente aromatica non sia completamente compatibile con la matrice alifatica del CPE e sia quindi responsabile di un indebolimento della struttura.
- La Dellite HPS, non organomodificata, è stata sottoposta a sonicazione, ma non si sono manifestati incrementi di viscosità; anzi, DHPS ha mostrato una sedimentazione ed una resistenza alla miscelazione con DIDP tali da ritenere inutile il trattamento di sonicazione. L'effetto della sua addizione nella gomma è lo stesso delle altre cariche non sonicate.
- o a pari quantità di carica addizionata (2.2%) e per intermedi gradi di plastificazione (30 phr):
 - D72TNS e D43BNS (non sonicate) anche in questo caso non riproducono lo stesso incremento % di carico delle rispettive cariche sonicate, anzi la loro addizione peggiora i carichi a rottura, più alti nelle gomme bianche che nelle gomme caricate non sonicate; la sonicazione in questo caso non fornisce solamente risultati migliori, ma si rende necessaria se si desidera incrementare il carico a rottura delle gomme;
 - Come nel caso a 50phr, anche questa volta la sonicazione di D43B non è in grado di emulare i risultati della gomma con D72T, anzi l'addizione alla gomma di D43B sonicata peggiora i carichi a rottura.

Da questo confronto sembra chiaro che l'addizione della Dellite 72T opportunamente sonicata è in grado di incrementare sensibilmente i carichi a rottura delle gomme, indipendentemente dalla quantità di plastificante o dal loading. Diverso è il discorso per D43B, la cui addizione in mescola conduce ad incrementi di carico a rottura solo per elevate plastificazioni (50phr), ossia quando l'addizione di una delle 3 cariche, sonicata o meno, causa comunque una crescita del carico a rottura. Inoltre la sonicazione si rivela necessaria poiché al calare della plastificazione solo le cariche trattate sono in grado di fornire degli incrementi.

Il carico a rottura, assieme all'allungamento a rottura, è la proprietà più osservata per le caratterizzazioni meccaniche di compound elastomerici. Tuttavia, se tutti gli ingredienti della gomma, per qualche motivo, non sono stati opportunamente dispersi nella matrice, c'è la possibilità che la validità della misura ne sia influenzata. Il carico a rottura misura lo sforzo al quale avviene la rottura del provino, ossia quando si incontra il primo difetto del provino utile alla rottura. Maggiore è la presenza di difetti, maggiore sarà la probabilità di incontrarli e minore quindi risulterà essere il carico a rottura, indipendentemente dalla capacità teorica della gomma di resistere alla trazione.

5.4.2 Moduli ad allungamento % prefissato

Un parametro con una riproducibilità senz'altro superiore del carico a rottura, anche se universalmente meno impiegato, è impropriamente chiamato *modulo*, o meglio *carico a rottura ad allungamento definito*. È una misurazione utilizzata per stimare la flessibilità della mescola e allo stesso tempo per confermare i trend delle curve di carico a rottura. I moduli calcolati in questo studio si riferiscono ad un allungamento del 100% e 300%. Come si vedrà in §5.4.3, questo range di allungamenti è ben distante da quello alle quali si verifica la rottura del provino, quindi queste misurazioni sono meno soggette a variabilità dovute ai difetti. In Figura 5.7 si osserva l'evoluzione dei moduli per le stesse famiglie di gomme considerate al §5.4.1 per i carichi a rottura.

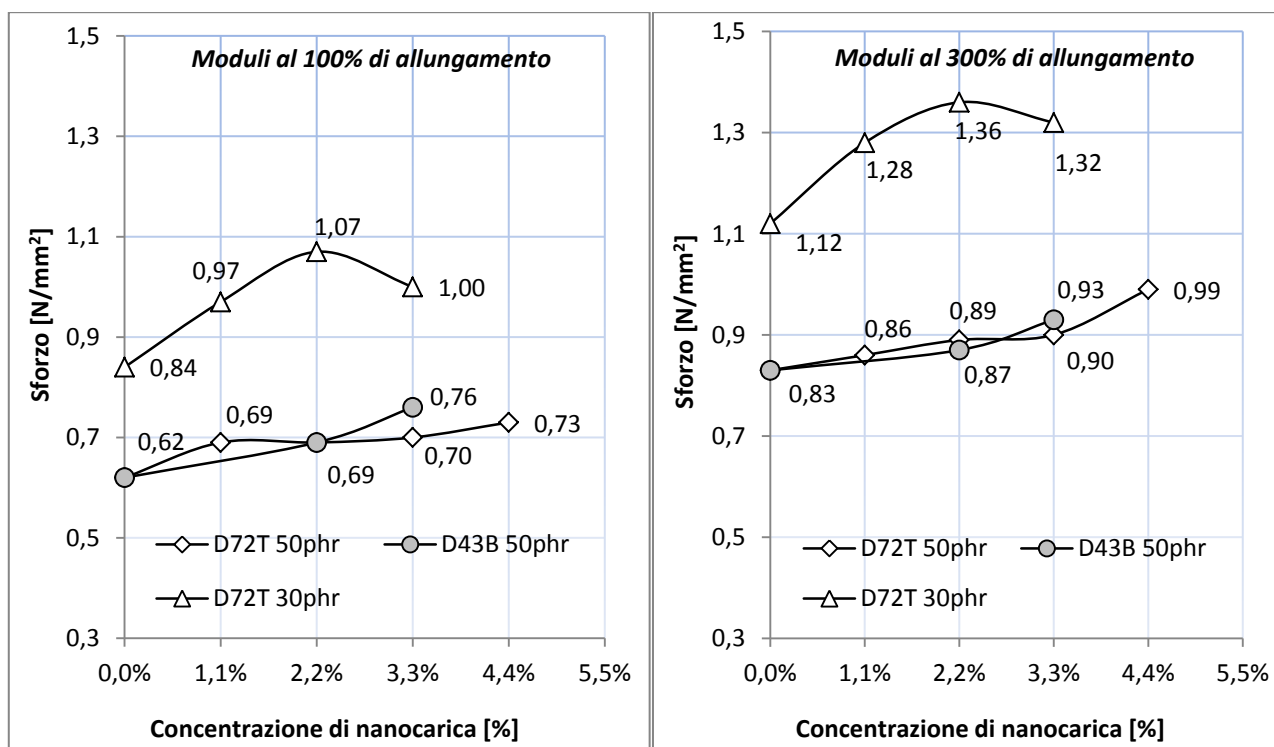


Figura 5.7 – Andamenti dei Moduli al 100% e 300% per gomme nanocomposite al variare della % di carica;

I trend dei moduli al 100% sono analoghi a quelli al 300% ed evidentemente i moduli al 300% sono leggermente maggiori di quelli al 100%. A questi allungamenti il campione si deforma a sforzo quasi costante (debolmente crescente): è la fase di *deformazione plastica*, che inizia non appena lo sforzo cessa di essere direttamente proporzionale alla deformazione (*fase elastica*, fino al 15-20% di allungamento negli elastomeri CPE). Per questo motivo i moduli al 300% di allungamento non si discostano molto dai valori di quelli al 100%.

Osservando nel dettaglio le curve, si osservano sia similitudini che differenze con quelle relative ai carichi a rottura, a seconda del grado di plastificazione:

- Per alta plastificazione (50phr di DIDP), i moduli di entrambe le famiglie di gomme (contenenti D72T o D43B) aumentano monotonicamente all'aumentare del loading, diversamente dalle curve dei carichi a rottura che presentano un massimo per livelli di carica intermedi al range considerato; questi risultati quindi suggeriscono che la flessibilità della

gomma decresca all'aumentare del contenuto di nanocarica, indipendentemente dalla tipologia additivata: non sono apprezzabili infatti grandi differenze tra le due Deltiti organomodificate;

- Per plastificazione intermedia (30phr di DIDP), gli andamenti sono identici a quelli dei carichi a rottura, e presentano un massimo con una carica del 2.2% di D72T.

Dai risultati osservati in Figura 5.7 ed in Tabella 5.3 si evince che la grande plastificazione nelle famiglie contenenti 50 phr di DIDP smorza l'effetto della carica per quanto concerne la rigidità-flessibilità della mescola. A 50 phr di plastificante le gomme sono talmente flessibili a bassi allungamenti che l'effetto della nanocarica è lievemente percepibile. A 30 phr di plastificante invece l'effetto irrigidente della carica va di pari passo con i carichi a rottura ed è maggiormente visibile.

Tabella 5.3 – Confronto dei Moduli al 100% e 300% per diversa plastificazione, tipologia e natura di nanocarica;

<u>Moduli al 100%</u> <u>di allungamento</u>	Bianco: 0%	D72T: 2.2%	D72T: 2.2%	D43B: 2.2%	D43B: 2.2%	DHPS: 2.2%
	Non caricata	Sonicata	Non Sonicata	Sonicata	Non Sonicata	Sonicata
DIDP: 20 phr	0.97	1.25	-	-	-	-
Incremento %		+ 29 %				
DIDP: 30 phr	0.84	1.07	0.88	1.05	1.02	-
Incremento %		+ 27 %	+ 5 %	+ 25 %	+ 21 %	
DIDP: 50 phr	0.62	0.69	0.70	0.69	0.65	0.59
Incremento %		+ 11 %	+ 13 %	+ 11 %	+ 5 %	- 5 %

<u>Moduli al 300%</u> <u>di allungamento</u>	Bianco: 0%	D72T: 2.2%	D72T: 2.2%	D43B: 2.2%	D43B: 2.2%	DHPS: 2.2%
	Non caricata	Sonicata	Non Sonicata	Sonicata	Non Sonicata	Sonicata
DIDP: 20 phr	1.37	1.68	-	-	-	-
Incremento %		+ 23 %				
DIDP: 30 phr	1.12	1.36	1.12	1.39	1.38	-
Incremento %		+ 21 %	+ 0 %	+ 24 %	+ 23 %	
DIDP: 50 phr	0.83	0.89	0.83	0.87	0.89	0.83
Incremento %		+ 7 %	+ 0 %	+ 5 %	+ 7 %	- 0 %

Come si osserva confrontando Tabella 5.3 con Tabella 5.2, a parità di concentrazione di carica sonicata addizionata (2.2%):

- L'incremento % del carico a rottura cresce al crescere del grado di plastificazione;
- L'incremento % dei moduli cresce al decrescere del grado di plastificazione.

Per quanto riguarda l'effetto del processo di sonicazione, i moduli al 100% forniscono le stesse informazioni di quelli al 300%:

- Con 50 phr di DIDP, la differenza tra D43B e D43BNS, come quella tra D72T e D72TNS, non è apprezzabile: la sonicazione non modifica i moduli più di quanto non faccia la carica tal quale, e l'incremento dei moduli è appena percepibile;

- Con 30 phr di DIDP:
 - D43B e D43BNS continuano a non manifestare differenze tra loro, tuttavia l'incremento dei moduli è significativo (più del 20%);
 - Mentre D72TNS ha gli stessi moduli di B30, la D72T sonicata mostra un incremento percentuale del 21 e 27% (a seconda dell'allungamento considerato);

Si ritiene quindi che per plastificazioni elevate (50 phr di DIDP) l'effetto irrigidente della nanocarica sia attenuato rispetto alle plastificazioni inferiori. Il processo di sonicazione, inoltre, resta necessario, soprattutto per la D72T, per ottenere importanti potenziamenti di carico e moduli.

5.4.3 Allungamento a rottura

È consuetudine che il carico a rottura e l'allungamento a rottura crescano l'uno a discapito dell'altro [32]: se si aggiungono importanti quantità di carica ad un materiale elastomerico esso diventa più rigido, cresce il carico a rottura, ma ne risente la deformazione, che decresce. Questo è vero soprattutto per le cariche tradizionali, di dimensioni millimetriche o micrometriche [31]. L'aggiunta di nanocariche invece può non rispettare questa logica, per via delle piccole quantità di rinforzo addizionate e per via della dimensione e disposizione delle particelle considerate. In Figura 5.8 si riportano gli allungamenti a rottura per le famiglie di gomme contenenti D72T e D43B sonicata e a diversa plastificazione, considerate anche in §5.4.1 e §5.4.2.

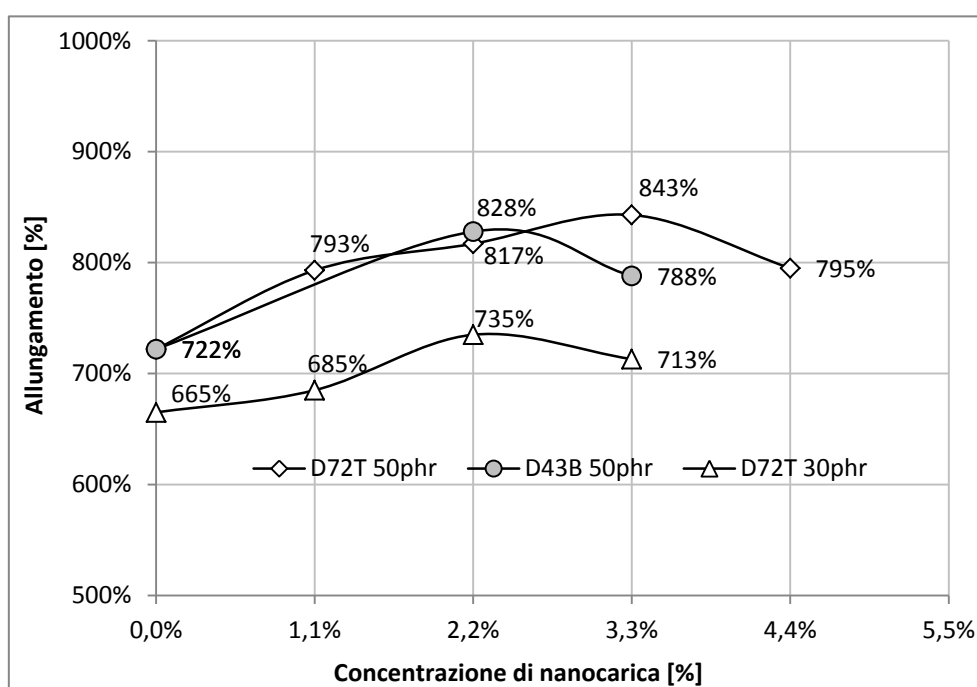


Figura 5.8 – Andamenti degli allungamenti a rottura per gomme nanocomposite al variare della % di carica;

Come già osservato in §3.6.3.1, all'aumentare della plastificazione cresce l'allungamento a rottura. La rivelazione più importante comunque è che addizionando piccole percentuali di carica sonicata al CPE l'allungamento a rottura non decresce, ma anzi fa registrare un incremento del 10-15% rispetto alla gomma non caricata. I trend delle curve, inoltre, sono analoghi a quelli osservati in

Figura 5.5 per i carichi a rottura, e per di più i massimi delle curve del carico e dell'allungamento si riferiscono esattamente alle stesse combinazioni: phr DIDP / tipologia di carica / loading %. Sembra quindi che l'aggiunta di Dellite migliori contemporaneamente sia il carico a rottura ed i moduli, sia l'allungamento. In Tabella 5.4 si indaga sugli effetti che la plastificazione ed il processo di sonicazione esercitano sull'allungamento a rottura.

Tabella 5.4 – Confronto degli allungamenti a rottura per diversa plastificazione, tipologia e natura di nanocarica;

Allungamento a rottura %	Bianco: 0% Non caricata	D72T: 2.2% Sonicata	D72T: 2.2% Non Sonicata	D43B: 2.2% Sonicata	D43B: 2.2% Non Sonicata	DHPS: 2.2% Sonicata
DIDP: 20 phr Incremento %	590%	666% + 12.9 %	-	-	-	-
DIDP: 30 phr Incremento %	665%	735% + 10.5 %	754% +13.4%	694% + 4.4%	688 + 3.5%	-
DIDP: 50 phr Incremento %	722%	817% + 13.2 %	837% + 15.9 %	828% + 14.7 %	801% + 10.9 %	748% + 3.6 %

Come già osservato in §3.6.3.1, all'aumentare della plastificazione cresce l'allungamento a rottura, tuttavia l'incremento percentuale è pressoché costante al variare del contenuto di DIDP. Per quanto riguarda l'effetto della sonicazione, non si osservano differenze tra Dellite sonicata e non sonicata. Se l'incremento dell'allungamento a rottura non è imputabile alla sonicazione, e quindi alla disgregazione dei grani cristallini ed esfoliazione dei pacchetti di lamelle in singole lamelle, allora la causa di questo fenomeno è da ricercarsi nell'interazione carica-matrice e nell'adeguata dispersione della carica nella matrice. Miglioramenti del carico a rottura associati ad incrementi di allungamenti a rottura sono fenomeni quantomeno inaspettati per nanocompositi gomma/nanoclay [37]. Tuttavia questo fenomeno è stato riscontrato anche per altre matrici elastomeriche oltre al CPE, e si spiega con un effetto sinergico di orientazione delle lamelle e scivolamento di catena [38]. Anche grazie al supporto fornito dalle foto al T.E.M. (§5.7.3), si ritiene che un'adeguata dispersione della carica sia in grado di andare a creare delle strutture secondarie che legano la grande area superficiale del filler con le catene elastomeriche e favoriscono lo scorrimento di tali catene [44]. Non si esclude che in fase di reticolazione il perossido e l'alta temperatura causino la formazione di legami chimici tra organomodifica alifatica e catena polimerica. Comunque l'organoclay deve essere ben dispersa nella matrice elastomerica per raggiungere questa particolare morfologia a bassi contenuti di filler. La buona compatibilità della carica organomodifica con l'elastomero incrementa il numero di legami tra le catene, e questo ha l'effetto di ritardare il momento al quale si verifica la rottura per trazione. Se ci sono più legami da vincere, lo sforzo da applicare per rompere il provino sarà maggiore e tale rottura sarà shiftata ad allungamenti superiori. Incrementi superiori al necessario nel contenuto di organoclay producono dei plateau (saturazione) o delle riduzioni dei carichi e dell'allungamento. Questi fenomeni sono legati all'agglomerazione della carica, che causa la rottura prematura e che si manifesta in valori di carico e di allungamento a rottura inferiori [39-40-41].

5.4.4 Lacerazione

La resistenza alla lacerazione, o resistenza allo strappo, è la resistenza alla crescita di un taglio in un campione di gomma vulcanizzato quando è applicata la tensione. La resistenza alla lacerazione è misurata tramite la stessa apparecchiatura utilizzata nella prova di resistenza alla trazione. In Figura 5.9 si riportano gli andamenti delle lacerazioni per gomme contenenti 50 phr di DIDP al crescere del contenuto di carica.

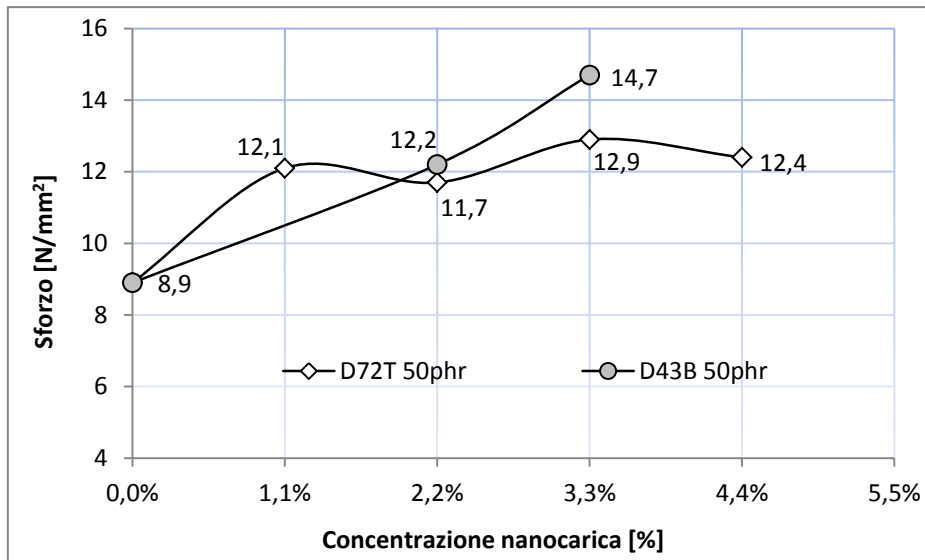


Figura 5.9 – Andamenti delle lacerazioni per gomme nanocomposite al variare della % di carica;

Entrambe le famiglie di gomme, sia quella caricata con D72T sia quella con D43B, mostrano un aumento dello sforzo massimo utile alla propagazione della lacerazione con l’aggiunta di nanocarica. In particolare, la curva D72T dà sempre il massimo al 3.3% di loading, mentre la curva D43B non accenna a decrescere all’aumentare del loading. In Figura 5.10 si riporta la resistenza alla lacerazione al variare della plastificazione e del tipo di nanocarica.

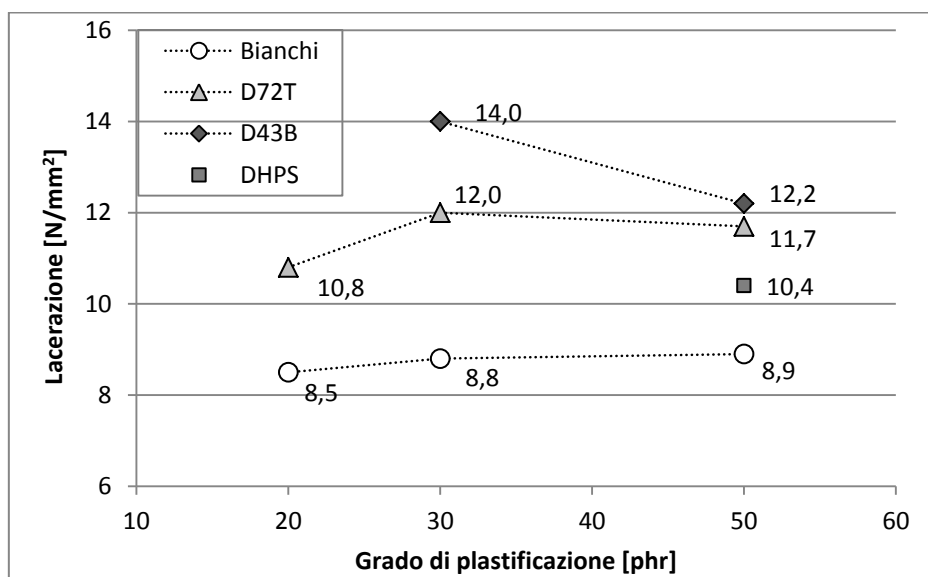


Figura 5.10 – Andamenti delle lacerazioni per gomme nanocomposite al variare della plastificazione;

La resistenza alla lacerazione cresce se è addizionata della carica, indistintamente dalla plastificazione adoperata. L'incremento percentuale è circa lo stesso al variare dei phr di DIDP presenti nella gomma, attorno al 30% - 35%. La D43B, a parità di loading, sembra fornire delle resistenze superiori alle altre due Delliti, in modo particolare a 30 phr di DIDP.

5.4.5 Abrasione

Per abrasione si intende la perdita in peso di gomma dovuta a sfregamento ed usura meccanica. Il grado di abrasività, misurato tramite l'abrasimetro, quantifica la differenza volumetrica di campione prima e dopo la prova di abrasione, servendosi di una bilancia per misurare la differenza in peso e della misura di densità del campione. In Figura 5.11 si considerano i gradi di abrasività al variare del loading per le tre famiglie di gomme considerate in §5.4.

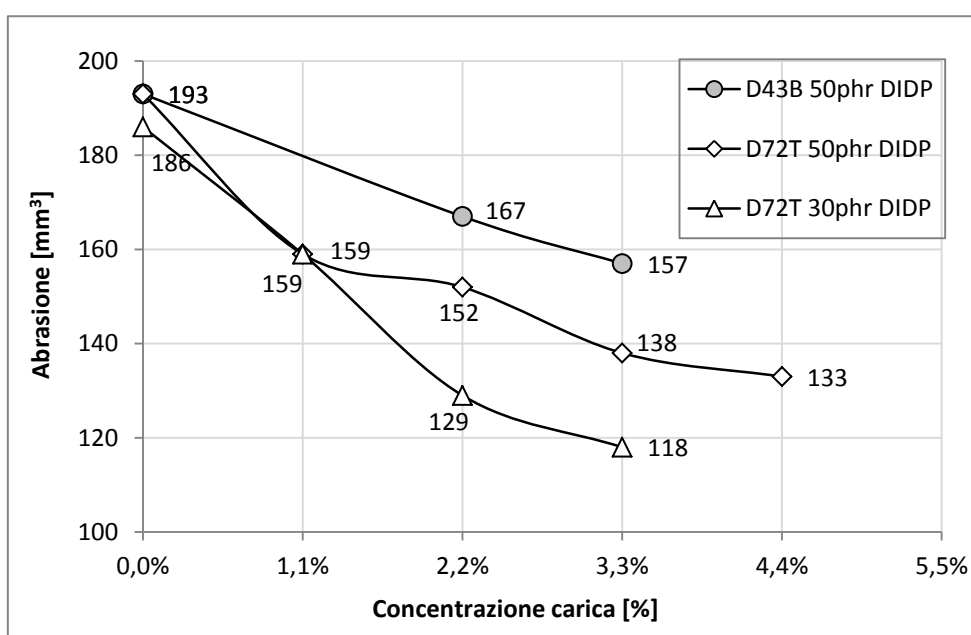


Figura 5.11 – Andamenti delle abrasioni per gomme nanocomposite al variare del loading;

Addizionando la nanocarica, la gomma diviene più resistente all'abrasione: è visibilmente più rigida e compatta, ed i campioni caricati testati a fine prova si ritrovano ad uno stato di usura molto inferiore rispetto ai campioni non caricati, che invece si sfaldano molto facilmente. Il livello di plastificazione senz'altro contribuisce alla misura di abrasione: più DIDP è presente e maggiore è il grado di abrasione. Inoltre, per le gomme caricate, all'aumentare del loading aumenta la resistenza all'abrasione: all'aggiunta di un 2-3% di carica corrisponde una riduzione del volume abraso pari al 30%. Come si evince dalla Figura 5.12, a parità di quantità di carica addizionata, la D72T conduce a gradi di abrasività inferiori della D43B per tutti i gradi di plastificazione considerati.

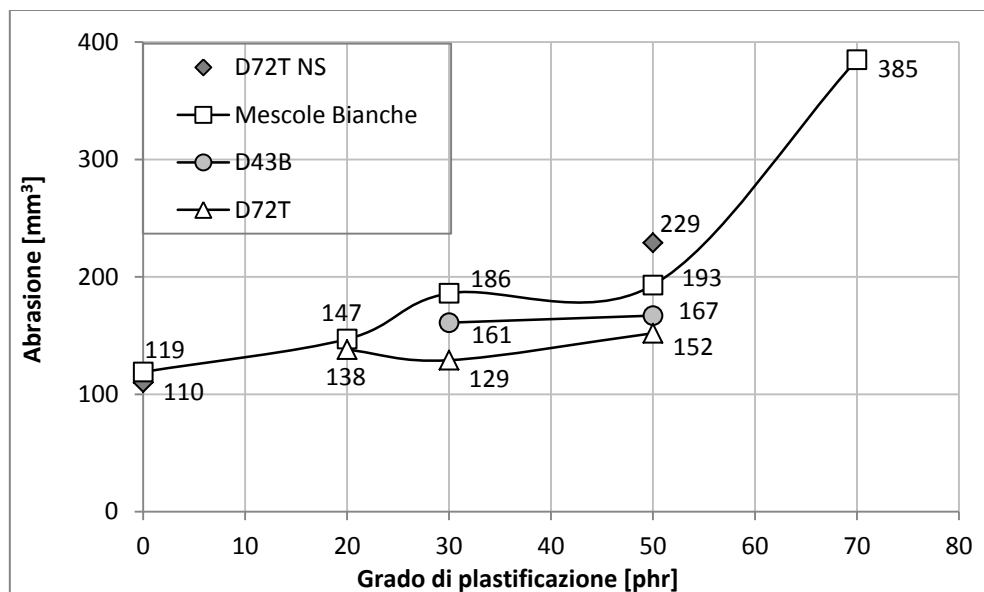


Figura 5.12 – Andamenti delle abrasioni per gomme caricate al 2.2% al variare della plastificazione;

In Figura 5.12 è visibile anche l'effetto della sonicazione: la gomma 50-2.2% D72TNS (non sonicata) ha un grado di abrasione di 229 mm^3 , ossia il 19% in più rispetto alla gomma non caricata. D'altro canto, la gomma 50-2.2% D72T (sonicata) ha un grado di abrasione di 152 mm^3 , ossia il 21% in meno della gomma non caricata.

Si conclude la caratterizzazione meccanica delle gomme nanocomposite ribadendo il grande contributo al potenziamento di tutte le proprietà meccaniche considerate fornito da poche percentuali di fillosilicati lamellari organomodificati, opportunamente dispersi ed esfoliati: dal carico a rottura all'allungamento a rottura, dalla resistenza alla lacerazione a quella all'abrasione.

5.5 Prove di invecchiamento

I diversi settori in cui i manufatti in materiale elastomerico vengono impiegati, tra i quali quello dei cavi, prevedono spesso l'esposizione ad alte temperature, ad elevate percentuali di umidità, al contatto con solventi di ogni genere (oli e benzine) e all'esposizione ai raggi UV. Queste variabili possono pregiudicare la durata della vita della gomma. I test di invecchiamento permettono di dare una valutazione del comportamento del materiale nel tempo, stimandone appunto la resistenza nelle condizioni di esercizio. In questo studio sono state considerate due prove di invecchiamento: l'invecchiamento in olio minerale e l'invecchiamento termico.

5.5.1 Invecchiamento in olio minerale

La prova di invecchiamento in olio minerale ha lo scopo di misurare in termini percentuali la variazione del carico a rottura dei provini immersi in olio rispetto ai provini non trattati. Le gomme vulcanizzate immerse in olio, infatti, cambiano di volume e di conseguenza cambiano nelle proprietà fisiche per effetto del liquido assorbito. Le variazioni in proprietà sono funzione della durata dell'immersione e della temperatura alla quale vengono mantenuti. In questo studio la prova

è condotta per 24 h a 100 °C. Sono riportati in Figura 5.13 le variazioni percentuali di carichi ed allungamenti a rottura per gomme contenenti D72T sonicata a diverso loading e diversa quantità di plastificante.

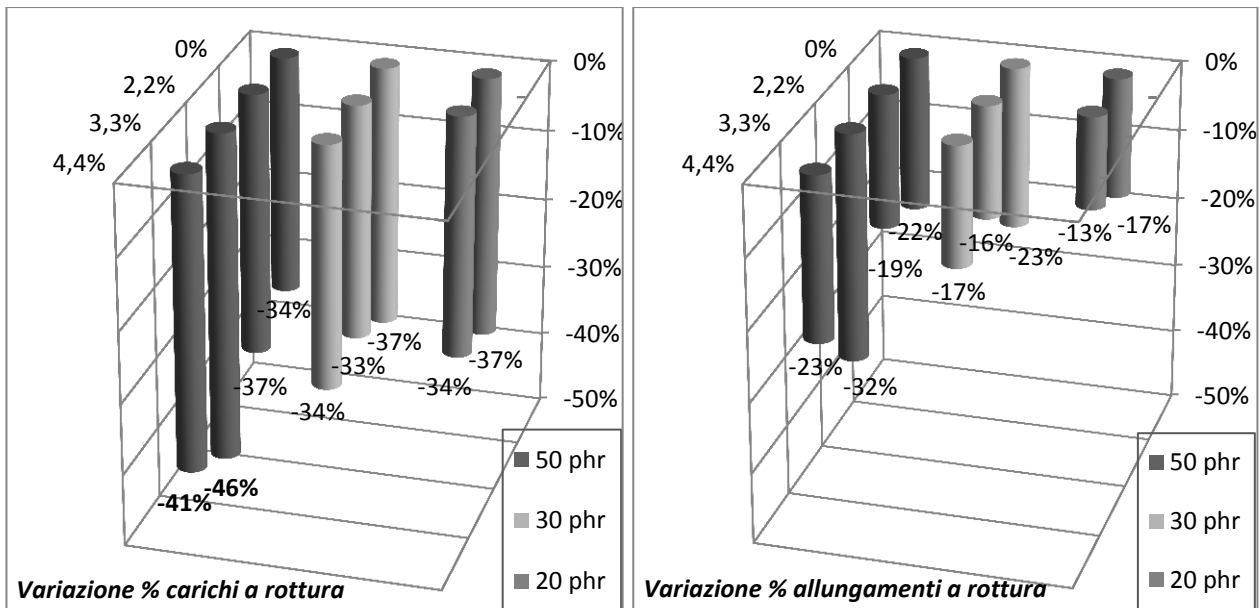


Figura 5.13 – Variazioni % dei carichi ed allungamenti a rottura dopo invecchiamento in olio per gomme con D72T;

Le proprietà meccaniche della gomme, nanocomposite e non, peggiorano pesantemente dopo l’immersione in olio. I carichi a rottura decadono per tutti i campioni testati almeno del 30%, e due campioni superano la soglia del 40%, oltre la quale la prova non è ritenuta superata. Anche gli allungamenti a rottura subiscono una forte riduzione, comunque percentualmente meno elevata dei carichi. La nanocarica sonicata non ha quindi un effetto barriera nei confronti dell’olio minerale: la gomma si rigonfia leggermente e la struttura interna ne risulta fortemente indebolita.

Cambiando tipologia di nanocarica, i risultati dei test (Figura 5.14) mostrano come l’aggiunta di D43B riesca a ridimensionare leggermente la decrescita del carico a rottura, da oltre il -30% per la gomma non caricata e le caricate con DHPS o D72T ad un -19%. Si può ipotizzare che questa differenza di comportamento sia dovuta al compatibilizzante aromatico di D43B. Se la variazione del carico a rottura è inferiore, significa che, con tutta probabilità, la gomma ha assorbito una quantità inferiore di olio, e questo grazie alla minore affinità tra l’olio minerale e organomodifica aromatica.

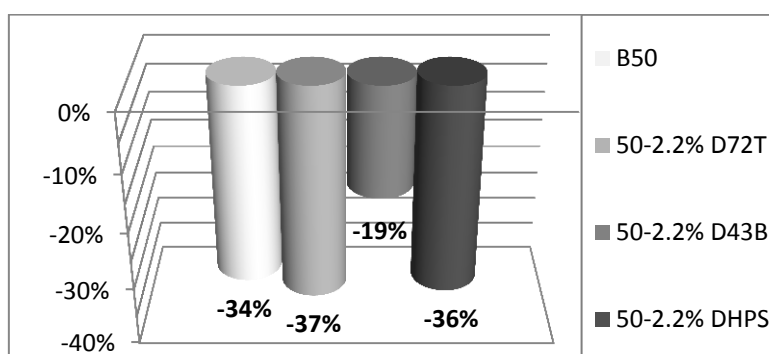


Figura 5.14 – Variazioni % dei carichi a rottura dopo invecchiamento in olio al variare della tipologia di carica;

5.5.2 Invecchiamento termico

L'invecchiamento termico è considerato come una simulazione accelerata dell'invecchiamento naturale della gomma, dovuto ad una prolungata azione del calore e degli agenti atmosferici, come l'aria e la luce. La prova di invecchiamento termico quindi è un test eseguito per poter rilevare l'invecchiamento in tempi ridotti rispetto a quelli necessari ad un invecchiamento naturale. La prova eseguita ha una durata di 7 giorni a prevede di mantenere i provini in stufa a 100°C. In Figura 5.15 si riportano le variazioni percentuali dei carichi a rottura dei campioni di gomma caricata con D72T sonicata sottoposti ad invecchiamento termico rispetto ai campioni originari.

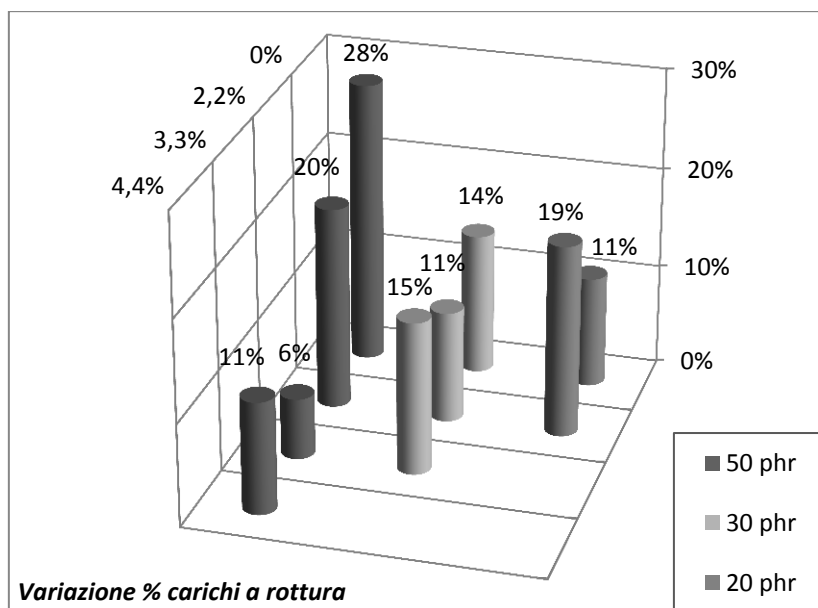


Figura 5.15 – Variazioni % dei carichi a rottura dopo invecchiamento termico per gomme con D72T;

L'invecchiamento termico sembra causare una crescita dei carichi a rottura anziché una decrescita, indipendentemente dalla quantità di carica e di plastificante. Si ritiene probabile che in stufa le gomme abbiano ultimato la reticolazione grazie al calore fornito loro. Infatti, come visto in §5.3, la reticolazione delle gomme vulcanizzate non arriva a completezza nei circa 10 minuti di durata del processo di reticolazione in pressa a caldo. I campioni esaminati in §5.3, B50 e 50-2.2% D72T, hanno un grado di reticolazione calcolato rispettivamente del 96.4% e del 98.2%. Come si nota in Figura 5.15, le due gomme in questione hanno un incremento del carico a rottura dopo prova rispettivamente del 28% e del 20%. Presumibilmente, minore è il grado di reticolazione della miscela prima della prova e maggiore è il beneficio dovuto al calore fornito in stufa. Per quanto riguarda gli allungamenti a rottura, essi restano invariati (massima variazione $\pm 5\%$) per tutti i campioni testati.

5.6 Caratterizzazione termica

I nanocompositi elastomerici manifestano diverso comportamento a seconda della temperatura alla quale si trovano. L'elastomero è tale solamente a temperature superiori alla T_g (temperatura di transizione vetrosa), a temperature inferiori si rivela essere un materiale duro e fragile, non più elastico. In questo paragrafo, grazie all'analisi meccanico-dinamica (DMA), sono individuate tali temperature e viene approfondita l'analisi inerente al contributo fornito dalle nanocariche alla variazione dell'elasticità delle gomme.

Oltre a costituire un ottimo rinforzo meccanico, le nanocariche sono addizionate agli elastomeri per migliorarne le proprietà termiche. In particolare, in questo paragrafo si esamina il contributo dei filler nanometrici alla resistenza alla fiamma tramite la misura dell'Indice di ossigeno.

5.6.1 Analisi Meccanico-Dinamiche (DMA)

L'analisi dinamico-meccanica consente di applicare ad un provino vincolato una deformazione sinusoidale, allo scopo di osservarne la risposta al variare della temperatura. La natura della sollecitazione può essere a trazione, a flessione o a compressione. Utilizzando uno strumento in grado di compiere analisi DMA è possibile studiare particolari moti delle catene polimeriche e di risalire a parametri molto importanti ai fini della caratterizzazione. Quando il materiale è soggetto ad una deformazione sinusoidale del tipo:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (5.2)$$

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

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (5.3)$$

al variare della risposta alla sollecitazione si possono trovare diversi valori per l'angolo di sfasamento δ :

- $\delta = 0^\circ$, quando la deformazione è in fase con lo sforzo applicato; questo è il caso in cui il materiale si comporta come un solido perfettamente elastico;
- $\delta = 90^\circ$, quando la deformazione e lo sforzo applicato sono in opposizione di fase; questo è il comportamento tipico di un fluido perfettamente viscoso;
- $0^\circ < \delta < 90^\circ$, quando il materiale è un sistema visco-elastico, generalmente il caso dei polimeri.

Tramite relazioni trigonometriche, è possibile riscrivere l'equazione dello sforzo σ in questo modo:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cdot \cos \omega t \sin \delta \quad (5.4)$$

dalla quale si evince che la sollecitazione che agisce sul provino è somma di due contributi: uno in fase con la deformazione ed uno perfettamente sfasato. A questi due contributi sono associate le due differenti risposte del materiale viscoelastico: la risposta del solido elastico e quella del fluido viscoso. Si definiscono E' ed E'' rispettivamente *Storage Modulus* e *Loss Modulus*:

$$E' = \sigma_0 / \varepsilon_0 \cdot \cos(\delta) \quad E'' = \sigma_0 / \varepsilon_0 \cdot \sin(\delta) \quad (5.5)(5.6)$$

Lo Storage modulus ed il Loss modulus nei materiali viscoelastici misurano rispettivamente l'energia conservata, rappresentante la porzione elastica di materiale, e l'energia dissipata sotto forma di calore, rappresentante la porzione viscosa. Il rapporto tra questi due moduli è un importante parametro detto *Damping factor* o $\tan\delta$:

$$\tan \delta = E''/E' \quad (5.7)$$

L'analisi DMA restituisce l'andamento delle funzioni Storage modulus, Loss modulus e $\tan\delta$ al variare della temperatura. Tali andamenti sono in stretto contatto con le variazioni di fase e di struttura del polimero. Da un punto di vista strutturale infatti, durante il riscaldamento, la catena polimerica è soggetta ad una serie di movimenti che vengono chiamati transazioni termiche. La più importante di queste è la temperatura di transizione vetrosa T_g , ossia la minima temperatura alla quale si manifestano dei movimenti coordinati tra terminali i catena. Macroscopicamente si notano variazioni nelle proprietà del polimero, che passa da uno stato rigido e fragile ad uno gommoso e deformabile. Per determinare il valore della T_g solitamente si considera il picco della funzione $\tan\delta$, corrispondente ad un calo brusco del Loss modulus E'' , talvolta si considera proprio il picco della funzione Loss modulus quando il picco della funzione $\tan\delta$ non è ben visibile [34].

Nello studio in esame è stata utilizzata l'apparecchiatura DMA 2980 della *TA.Instruments* ed i campioni esaminati sono stati tutti sottoposti ad una sollecitazione in trazione. In questo studio le temperature di transizione vetrosa dei campioni sono state identificate individuando la temperatura (in ascissa) corrispondente al picco massimo della funzione $\tan\delta$ (in ordinata). Tutti i provini analizzati hanno previsto una stabilizzazione di 5 minuti alla temperatura di inizio prova, variabile di provino in provino dai -100°C ai -40°C , seguita da una rampa di riscaldamento di $5^\circ\text{C}/\text{min}$ fino alla temperatura di fine prova, variabile dai 30°C ai 50°C . La sollecitazione sinusoidale applicata è caratterizzata da una frequenza di 1Hz e ampiezza di $5\mu\text{m}$.

In prima analisi si è deciso di confrontare tra loro le gomme B0 e B50, rispettivamente senza e con DIDP, al fine di valutarne l'effetto plastificante sul polimero clorurato CPE.

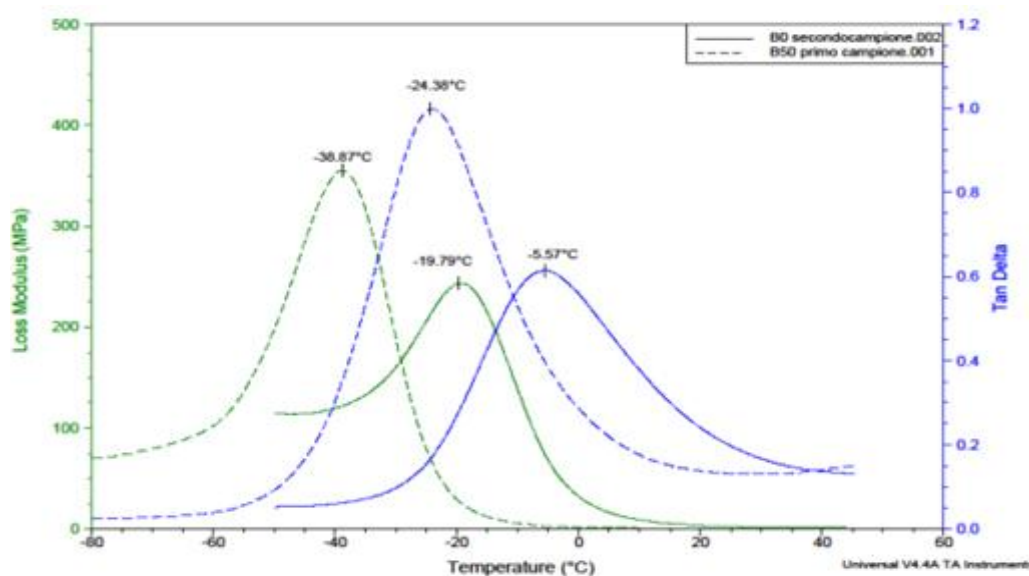


Figura 5.16 – Analisi DMA condotta sulle gomme B0 e B50;

Come si nota in Figura 5.16, il picco della funzione $\tan\delta$ per la miscela B50 (linea blu tratteggiata) è shiftato a temperature più basse rispetto a B0 (linea blu continua) di circa 20°C. Questo effetto, ugualmente riscontrabile nei Loss moduli (in verde), è dovuto all'azione plastificante del DIDP che, diminuendo l'efficienza dei legami secondari delle catene polimeriche, permette un maggiore grado di libertà alle macromolecole di CPE.

Successivamente sono stati esaminati dei campioni di gomme contenenti quantità crescenti di Dellite 72T, per comprendere l'effetto della nanocarica sulla mobilità delle catene.

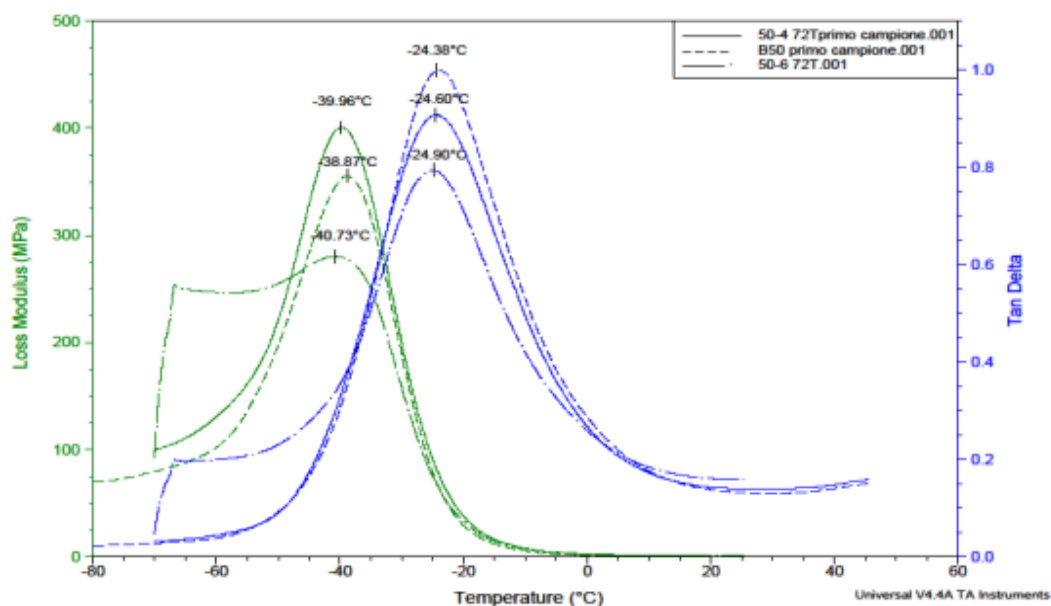


Figura 5.17 – DMA condotta sulle gomme B50, 50-2.2% D72T e 50-2.2% D72T;

Dalla Figura 5.17 non si osservano sensibili differenze in termini di T_g tra il campione B50, plastificato ma senza carica, ed i campioni ugualmente plastificati ma contenenti il 2.2% ed il 3.3% di D72T (caricati rispettivamente con 4 e 6 phr di D72T). Osservando le deboli variazioni nei picchi di $\tan\delta$, si riscontra una lieve diminuzione della T_g all'aumentare dei phr di D72T, circa di 0.3°C tra ogni campione, ma si ritiene questa differenza inferiore all'incertezza dell'analisi. Dal punto di vista degli andamenti, entro il margine di errore, non si notano particolari scostamenti delle temperature di transizione vetrosa delle mescole caricate con D72T rispetto alla miscela plastificata ma non caricata. Ciò sta ad indicare che la nanoclay, seppur ben distribuita all'interno delle rispettive matrici polimeriche, non altera il comportamento della fase amorfa della miscela.

Alla luce delle due analisi precedenti, si sono confrontati i campioni 30-2.2% D72T e 50-2.2% D72T con il campione di B0, al fine di osservare lo spostamento della T_g al variare della quantità di plastificante. La miscela 30-2.2% D72T contiene al suo interno la stessa quantità percentuale di carica di 50-2.2% D72T, ma possiede una plastificazione inferiore (30phr contro 50phr). I campioni sono stati confrontati anche con la gomma non plastificata B0, avendo riscontrato l'incapacità della carica di alterare significativamente la temperatura di transizione vetrosa.

Tabella 5.5 – Variazione della Tg calcolata con $\tan\delta$ ed E'' al variare del grado di plastificazione;

	Tg ($\tan\delta$) [°C]	ΔT ($\tan\delta$)	Tg (E'') [°C]	ΔT (E'')
B0	-5.57	-	-19.79	-
30-2.2% D72T	-20.08	-14.51	-34.24	-14.45
50- 2.2% D72T	-24.60	-19.03	-39.96	-20.17

Come si evince dalla Tabella 5.5, il campione con 30phr di DIDP risulta avere una Tg intermedia ai campioni con 0 e 50 phr di DIDP. Questo conferma quanto affermato in precedenza, ossia che la presenza del DIDP ha un effetto plastificante sulle mescole e che tale effetto si avverte maggiormente tanto più è presente il plastificante. Tuttavia il potere plastificante del DIDP non è elevatissimo, poiché aggiungendo un quantitativo di plastificante pari al 25-30% in peso la Tg della gomma decresce di circa 20°C.

Per quanto riguarda il confronto con altre tipologie di nanocarica, si osservi in Figura 5.18 il confronto tra elastomeri a parità di loading (2.2%) ma con le tre diverse tipologie di Delliti.

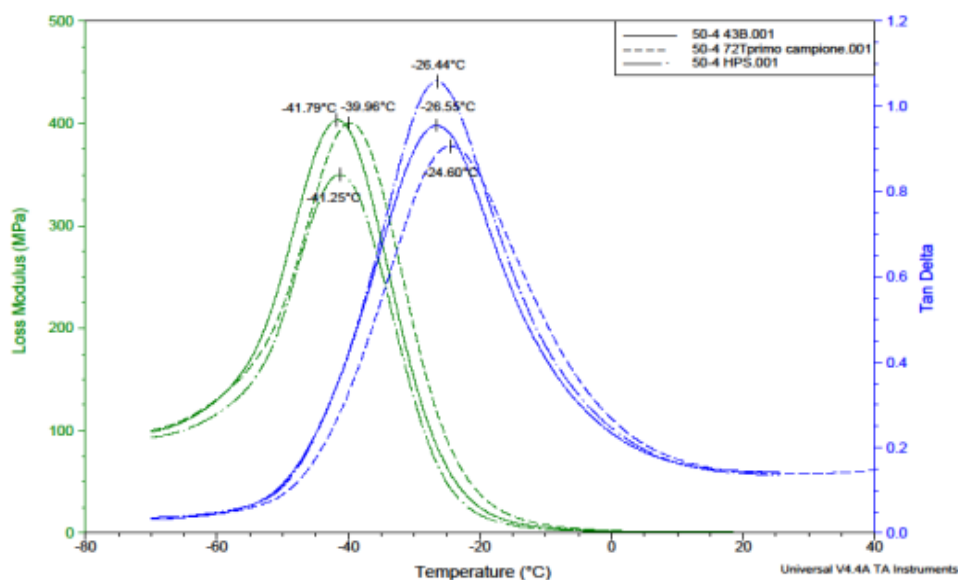


Figura 5.18 – Analisi DMA condotta su gomme contenenti 2.2% di D72T, D43B e DHPS;

Il picco di $\tan\delta$ della mescola caricata D72T è di 2°C superiore rispetto ai picchi osservati nelle mescole caricate con D43B o DHPS; questa variazione si ritrova allo stesso modo osservando i picchi dei Loss moduli. Ciononostante, anche in questo caso, la debole entità della variazione non è in grado di giustificare una significativa differenza di effetto sulla Tg di un'argilla rispetto ad un'altra.

In Tabella 5.6 vengono riportate tutte le prove effettuate, mettendo in evidenza la Tg calcolata da $\tan\delta$ e quella relativa al Loss modulus.

Tabella 5.6 – T_g relative alla $\tan\delta$ e al Loss modulus per tutte le prove effettuate;

	$T_g (\tan\delta)$ [°C]	$T_g (E'')$ [°C]
B0	-5.57	-19.79
B50	-24.38	-38.87
30-2.2% D72T	-20.08	-34.24
50-2.2% D72T	-24.60	-39.96
50-3.3% D72T	-24.90	-40.73
50-2.2% D43B	-26.55	-41.79
50-2.2% DHPS	-26.44	-41.25

Esaminando la posizione dei picchi di $\tan\delta$ e di Loss modulus, l'unico effetto che si manifesta visibilmente è quello plastificante del DIDP, che abbassa la T_g rendendo quindi, a parità di temperatura, più mobili le catene polimeriche. Nessun effetto rilevante si riscontra aggiungendo le quantità considerate di nanoclay alla mescola: le temperature di transizione vetrosa restano invariate.

Si riprendano ora in considerazione la gomma plastificata B50 e quella caricata-plastificata 50-2.2% D72T. La volontà è quella di riesaminarne le curve DMA mettendo a fuoco l'andamento dello Storage modulus e l'altezza dei picchi di $\tan\delta$.

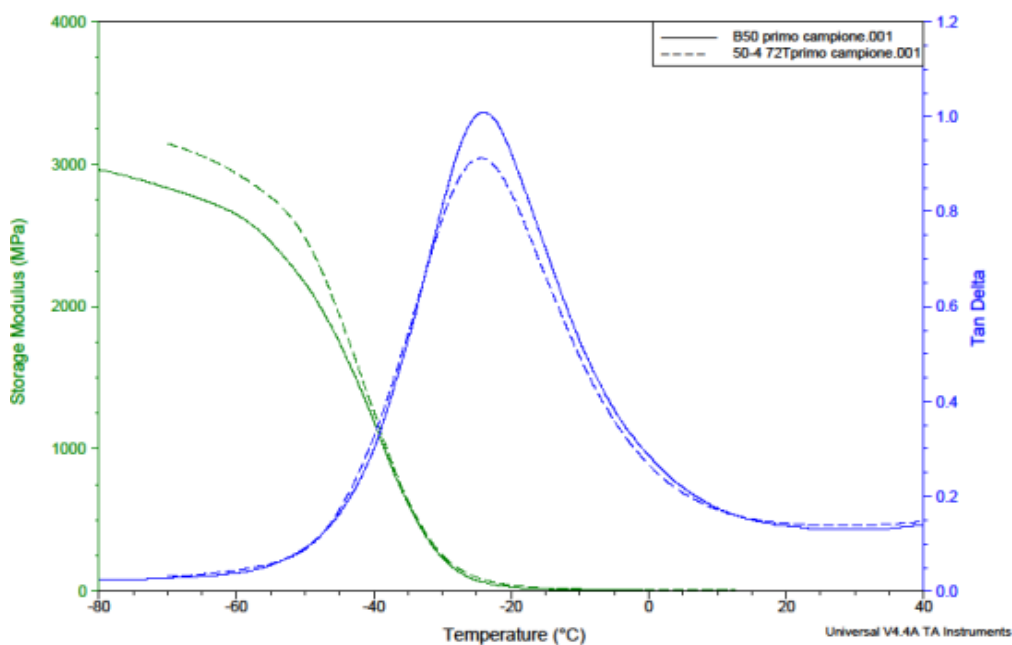


Figura 5.19 – $\tan\delta$ (in blu) e Storage modulus (in verde) delle gomme B50 (linea) e 50-2.2% D72T (tratteggiato);

Lo Storage modulus nei materiali viscoelastici descrive la quota parte di energia che viene conservata, e rappresenta la porzione elastica di materiale rispetto a quella viscosa. La $\tan\delta$ è data dal rapporto tra Loss e Storage modulus e ci informa sulla regione attorno alla quale si verificano i primi movimenti rotazionali delle macromolecole.

In Figura 5.19 si osservano gli andamenti degli storage moduli (in verde) ed delle $\tan\delta$ (in blu), rispettivamente per la gomma plastificata-non caricata (linea continua) e per la gomma plastificata-caricata (in tratteggio). A temperature inferiori alla transizione vetrosa (precisamente da -40°C) lo Storage modulus del campione caricato inizia ad essere sensibilmente superiore a quello del campione non caricato (a circa -70°C è di circa il 10% superiore). Questo suggerisce una maggiore elasticità del materiale nanocomposito [30], come osservato dall'andamento degli allungamenti a rottura in §5.4.3, i quali aumentano del 10-15% a seconda del dosaggio di carica.

Osservando poi l'altezza dei picchi di $\tan\delta$, si nota come la gomma caricata possieda un fattore di smorzamento inferiore di circa il 10% rispetto alla gomma bianca B50 (0.9 contro 1). In Figura 5.17 si apprezza la differente altezza dei picchi di $\tan\delta$ anche per la gomma caricata al 3.3% con D72T. A loading maggiori della gomma corrispondono picchi di $\tan\delta$ più bassi, quindi fattori di smorzamento inferiori: all'incirca un 20% in meno per il caricato al 3.3% rispetto alla gomma bianca (0.8 contro 1). È dimostrato infatti che l'aggiunta di organoclay faccia decrescere la funzione $\tan\delta$ [35]. Se il rapporto dei moduli (Loss su Storage) decresce, significa che la componente elastica aumenta rispetto a quella viscosa, e che il materiale di conseguenza acquista elasticità. In Tabella 5.7 è evidenziato il legame tra i valori dei picchi di $\tan\delta$ ed i valori di allungamento a rottura per le gomme considerate.

Tabella 5.7 – Allungamenti a rottura in relazione ai picchi di $\tan\delta$ per le gomme in analisi;

	B50	50-2.2% D72T	50-3.3% D72T
Allungamento a rottura (Eb)	722%	817%	843%
Variazione %		+13 %	+17 %
Damping factor ($\tan\delta$)	1.0	0.9	0.8
Variazione %		-10 %	-20 %

Si ritiene quindi che il decremento dell'altezza dei picchi delle funzioni $\tan\delta$ siano la manifestazione dell'effetto rinforzante del filler e della forte interazione creatasi tra le catene elastomeriche e la superficie lamellare della nanocarica [31-36]. Questo conferma che la gomma nanocomposita risulta possedere qualità superiori, in termini di proprietà meccaniche, rispetto alla gomma non caricata, come documentato in §5.4.

5.6.2 Allungamento a bassa temperatura

Sono state condotte delle prove a trazione a basse temperature per ricercare diversità di comportamento delle gomme plastificate e nanocomposite rispetto alla temperatura ambiente per quanto concerne l'allungamento a rottura. In Figura 5.20 si riportano gli istogrammi relativi al valore di allungamento a rottura ottenuti a -35°C e -50°C , per gomme non caricate a diverse plastificazioni e per gomme caricate con D72T al variare del contenuto di carica e DIDP.

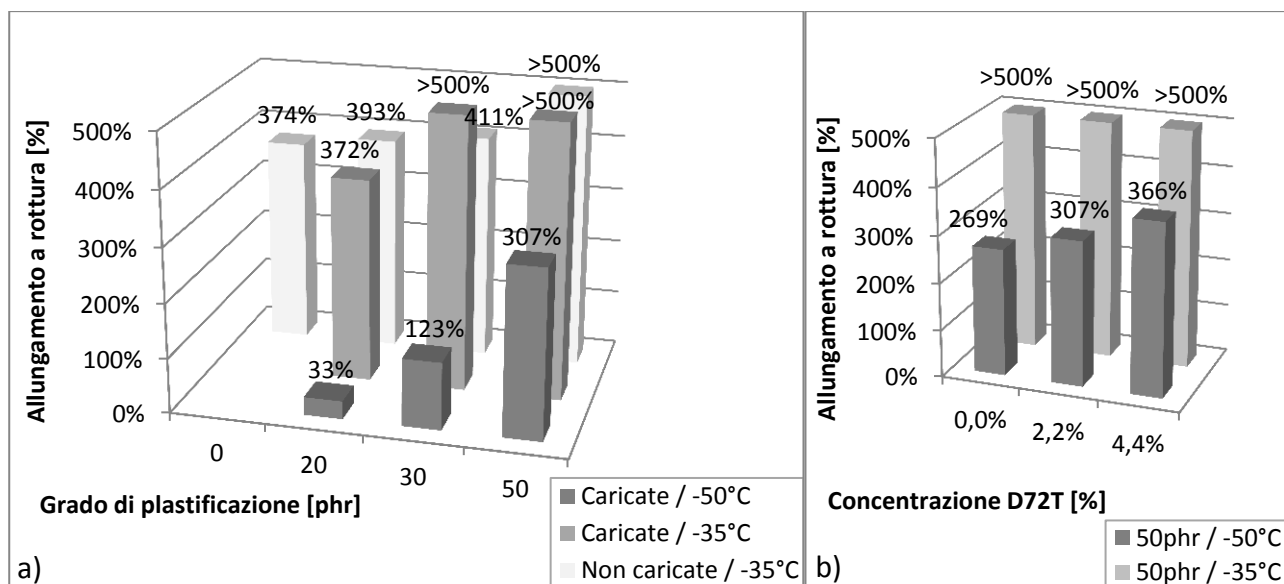


Figura 5.20 – Allungamenti a rottura a bassa temperatura al variare a) della plastificazione e b) della % di D72T;

Per prima cosa si esamina, in Figura 5.20 a), l'allungamento delle gomme, caricate e non, al variare della quantità di plastificante. Più DIDP è presente nella gomma e più l'allungamento a rottura cresce, come osservato in §3.6.3 e in §5.4.3. Si osserva quanto affermato indipendentemente dall'aggiunta della carica. Allungamenti superiori al 500% non sono stati rilevati a causa della fine corsa dell'apparecchiatura utilizzata. Dal confronto tra gomma caricata e non caricata, si evince che la prima possiede allungamenti pari o superiori alla seconda anche a temperature di molto inferiori a quella ambiente. Ovviamente, a parità di condizioni e composizioni, è universalmente valido che a temperature inferiori corrispondano allungamenti inferiori. La gomma caricata al 2.2% con D72T infatti non smentisce questa affermazione: gli allungamenti a rottura a temperatura ambiente sono nettamente superiori a quelli misurati a -35°C , così come questi sono nettamente superiori a quelli misurati a -50°C . Al diminuire della temperatura questo effetto si fa sempre più marcato.

In Figura 5.20 b), invece, si riportano gli allungamenti a rottura per la famiglia di gomme contenenti 50phr di DIDP e Dellite 72T. Al crescere della concentrazione di carica nella gomma gli allungamenti a rottura crescono, anche a temperature di -50°C così come a temperatura ambiente. Si noti che non è stato possibile misurare gli allungamenti a -35°C poiché la temperatura è troppo prossima a quella di transizione vetrosa per questa famiglia di gomme (la T_g è circa -25°C secondo $\tan\delta$ e circa -40°C secondo E''). Sopra la T_g gli elastomeri possiedono grandi allungamenti a rottura, e questi elastomeri a base CPE, contenenti 50phr di DIDP, superano tutti il 500%, massimo allungamento misurabile dalla macchina.

5.6.3 Reazione al fuoco – Indice di ossigeno

In §3.6.3 è stato analizzato il contributo del plastificante DIDP nella determinazione dell'Indice di ossigeno. In questa sezione si analizza, invece, l'effetto che determina, a parità di plastificazione, l'aggiunta di nanocarica alle gomme. I filler nanometrici sono addizionati agli elastomeri anche per migliorarne le proprietà termiche ed un ottimo modo per quantificarne il contributo alla resistenza alla fiamma è la misura dell'Indice di ossigeno, ossia la più bassa concentrazione di ossigeno alla quale il provino non si autoestingue entro i limiti temporali e dimensionali predefiniti. Sono stati valutati gli indici di ossigeno per gomme nanocomposite contenenti diverse quantità di D72T e, a pari quantità di carica, diversa plastificazione. In Tabella 5.8 si riportano i risultati conseguiti. Le misure di concentrazione sono state misurate considerando uno step di 0.5 punti.

Tabella 5.8 – Indici di Ossigeno (LOI) delle gomme considerate;

LOI vs DIDP	0 phr	20 phr	30 phr	50 phr
D72T - 0.0 %	27.5	25.5	25.0	22.5
D72T - 2.2 %	-	26.0	25.5	24.0
D72T - 3.3 %	-	-	25.5	24.0
D72T - 4.4 %	-	-	-	24.5
D43B - 2.2 %	-	-	-	24.0

A parità di plastificante, l'aggiunta di nanocarica permette di incrementare lievemente l'indice di ossigeno. Per gomme con 50phr di plastificante l'incremento dovuto all'aggiunta del 2.2% di D72T è di 1.5 punti (circa +5%), mentre per gomme con 30 o 20 phr di DIDP l'incremento dovuto all'aggiunta della stessa quantità è di appena 0.5 punti. Sembra quindi che l'effetto della carica sia tanto più visibile quanto più plastificante sia impiegato. Inoltre, l'aggiunta di quantità superiori di carica non influenza significativamente la concentrazione limite di ossigeno: l'incremento dell'indice dovuto al raddoppio della concentrazione di carica (dal 2.2% al 4.4%) è di appena 0.5 punti. Infine, la gomma testata contenente D43B anziché D72T non ha mostrato alcuna differenza di indice.

Si conclude affermando che l'aggiunta alla gomma di questa tipologia di nanocarica (silicati lamellari organomodificati) incrementa leggermente l'indice di ossigeno, e l'effetto è più visibile quando è presente in grande quantità un componente combustibile come il DIDP. L'aggiunta di quantità crescenti di carica non condiziona molto l'indice, probabilmente perché le basse quantità di carica addizionate non rendono rilevabile tale effetto. È opportuno comunque ricordare che le nanocariche non sono veri e propri antifiamma, ma che vengono generalmente utilizzate come sinergici.

5.7 Caratterizzazione morfologica

Per caratterizzazione morfologica si intendono una serie di analisi inerenti la morfologia e la struttura dei nanocompositi elastomerici prodotti in questo studio. In particolare sono condotte delle analisi relative alla tensione superficiale e all'angolo di contatto delle gomme, per studiarne la natura polare-apolare e la bagnabilità, delle analisi in diffrazione a raggi X, per valutare la presenza di fasi cristalline residue dovute alla nanocarica nella gomma reticolata, e delle fotografie a magnificazioni elevate, tramite un microscopio elettronico in trasmissione (TEM), per andare ad osservare "ad occhio nudo" il grado di dispersione e di esfoliazione delle lamelle di nanocarica all'interno della matrice polimerica.

5.7.1 Tensione superficiale e Angolo di contatto

Al fine di studiare il differente carattere idrofobo delle gomme, sono state eseguite misure dell'angolo di contatto θ o *grado di bagnabilità*. L'angolo di contatto è l'angolo formato dall'interfaccia tra un liquido (di prova) ed il solido (gomma) ed è una grandezza termodinamica determinata dal bilanciamento delle forze di adesione e di coesione. La tendenza di una goccia del liquido impiegato per la misura (acqua e diiodometano) ad appiattirsi sulla superficie della gomma aumenta al diminuire dell'angolo di contatto, quindi è una misura inversa della bagnabilità delle superfici. L'angolo di contatto è compreso fra 0° e 180° . Una bagnatura favorevole corrisponde ad un ridotto angolo di contatto, con il fluido di misura che ricopre una grande porzione di superficie; al contrario, una bagnatura non favorevole si riferisce al caso in cui il liquido, non avendo particolare affinità chimica con l'interfaccia solida, forma su di essa delle gocce compatte, cioè con elevato angolo di contatto. Superfici ad elevata bagnatura vengono genericamente denominate idrofile (con angolo di contatto inferiore ai 90°), mentre quelle a bassa bagnatura sono dette idrofobe (con angolo superiore ai 90°).

Il grado di bagnabilità è dipendente dall'energia superficiale, o tensione superficiale, del liquido e dall'energia di interfaccia. Noti gli angoli di contatto (θ_w e θ_l) e le energie superficiali (γ_l^d e γ_l^p) dei due liquidi, si possono calcolare le energie di tensione superficiale delle gomme come somma di una componente dispersa γ_s^d , attribuita alle forze di attrazione di London, ed una componente polare γ_s^p attribuita a legami tra molecole polari, come ad esempio il legame dipolo-dipolo [42]. La misura dell'angolo di contatto è espressa dall'equazione di Young:

$$1 + \cos\theta \cdot \gamma_l = 2 \left[\gamma_s^d \gamma_l^d \frac{1}{2} + (\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \right] \quad (5.8)$$

con γ_l energia libera superficiale del liquido. In Figura 5.21 sono riportate le tensioni superficiali e gli angoli di contatto delle gomme esaminate. L'indagine verte sul contributo della nanocarica e del plastificante nel modificare l'idrofobicità della gomma.

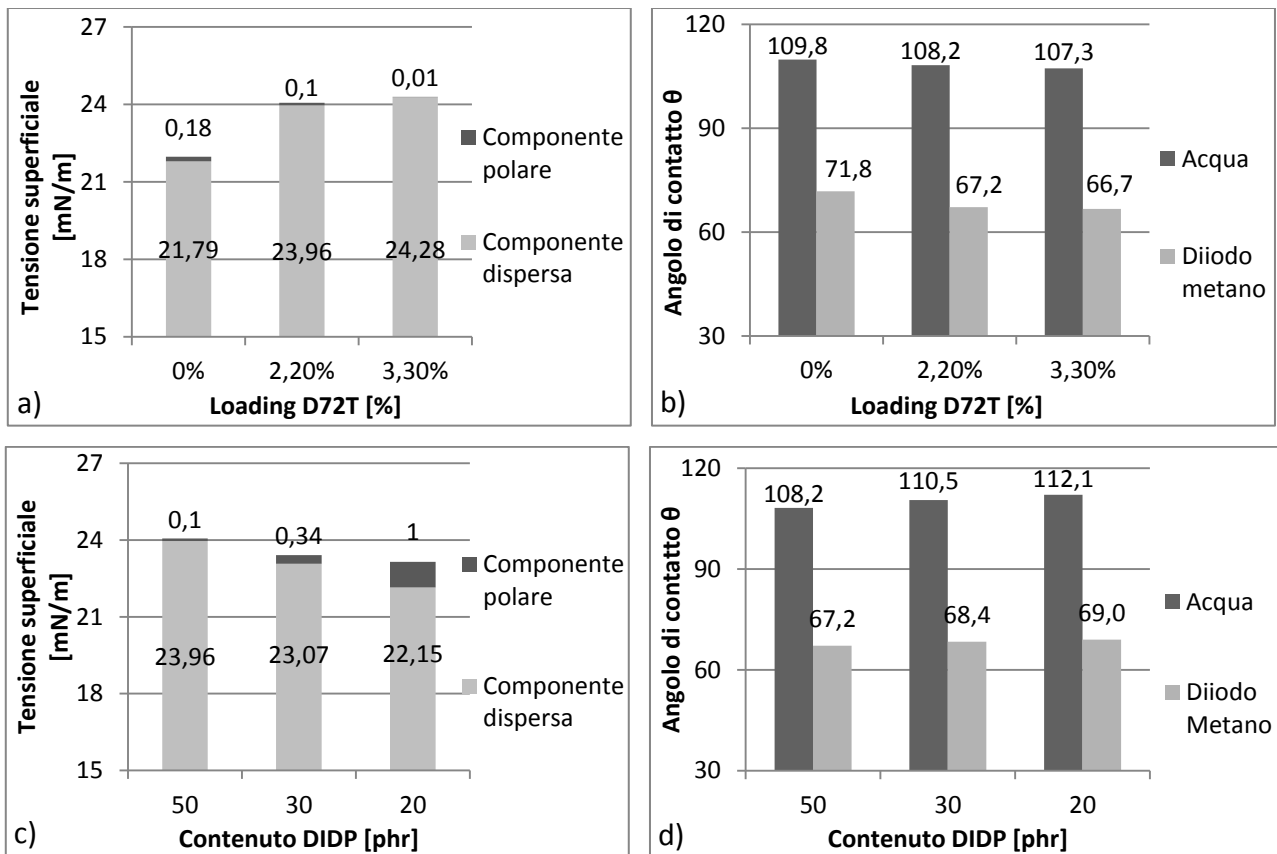


Figura 5.21 – Tensioni superficiali (a-c) e angoli di contatto (b-d) delle gomme esaminate al variare del loading di D72T (a-b) e del grado di plastificazione (c-d);

Per prima cosa, in Figura 5.21-a, si osserva che le tensioni superficiali crescono leggermente al crescere del contenuto di D72T, a parità di plastificazione (50phr). Si ritiene che la nanocarica renda leggermente più idrofila la gomma, che resta comunque di natura idrofoba, visti i bassi valori delle tensioni superficiali e degli angoli di contatto in acqua superiori a 90 gradi (Figura 5.21-b). Al decrescere degli angoli di contatto corrisponde una crescita dell'energia superficiale solido-liquido, quindi della tensione superficiale.

In Figura 5.21-c e 5.21-d si osservano le tensioni superficiali e gli angoli di contatto di gomme caricate con il 2.2% sul totale di D72T, al variare del grado di plastificazione. Al crescere della plastificazione si osserva un incremento della tensione superficiale, e di conseguenza una lieve decrescita degli angoli di contatto. La componente polare della tensione superficiale è tanto più presente quanto meno plastificante è adoperato. Il plastificante quindi diluisce la componente polare della tensione superficiale e riduce lievemente l'idrofobicità della gomma, questo a causa di una riduzione della percentuale di catene idrocarburiche fortemente idrofobe presenti nella gomma.

5.7.2 Diffrazione a raggi X (XRD)

È stata condotta un'analisi XRD anche ad un campione di gomma vulcanizzata 50-2.2% D72T, con Dellite sottoposta a sonicazione, per osservare se il processo di confezionamento e di reticolazione della miscela abbiano in qualche modo potuto alterare il d-spacing della D72T sonicata, che, come visto in §4.3, si colloca tra i 37.3 ed i 38.6 Å, a seconda del metodo di preparazione del campione.

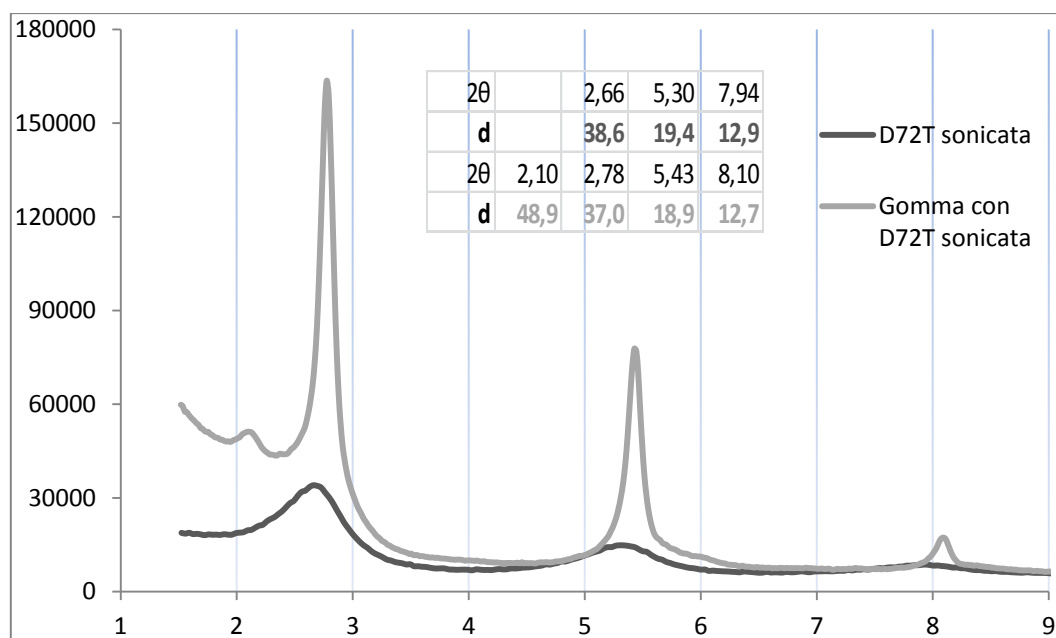


Figura 5.22 – Analisi XRD di un campione di D72T sonicata in DIDP e di una gomma vulcanizzata contenente D72T sonicata: in ordinata l'intensità (in conteggi), in ascissa l'angolo 2θ ;

In Figura 5.22 si riporta il confronto tra i diffrattogrammi della D72T sonicata in DIDP e la gomma realizzata con tale miscela sonicata. La gomma presenta dei picchi netti e ben definiti, non attribuibili alla Dellite: se tali picchi fossero riconducibili alla Dellite, sarebbero stati così intensi anche in tutti i campioni analizzati in precedenza in §4.3, molto più concentrati in Dellite rispetto alla gomma. La Dellite sonicata inserita in ricetta per formare la gomma costituisce solo due ingredienti della miscela (carica e plastificante) tra tutti quelli presenti al suo interno. Si ritiene che tali picchi siano tipici di materiali inorganici contenenti fasi cristalline ed additivati alla miscela in fase di compounding. I picchi in questione, con tutta probabilità, appartengono ad una fase cristallina, come gli *stearati* o i *palmitati* [28], che non si è in grado di riconoscere senza ulteriori analisi o informazioni.

Come si nota in Figura 5.22, la D72T sonicata possiede dei picchi allargati e molto meno intensi dei picchi relativi agli stessi angoli presenti nel campione di gomma. Questi picchi molto intensi hanno, allo stesso tempo, la base sensibilmente allargata: si ritiene che essi sormontino i tipici picchi della D72T, presenti più o meno agli stessi angoli e che risultano quindi meno apprezzabili.

Da notare, infine, è il picco della gomma a bassissimo angolo, corrispondente ad un d-spacing di 48.9 Å. Tale picco non è intenso e stretto come i picchi seguenti, ma anzi si presenta allargato ed a bassa intensità. Sono state ipotizzate due teorie: la prima ritiene che tale picco sia indipendente dalla

nanocarica, e quindi attribuibile ad un altro ingrediente della gomma non meglio definibile; la seconda invece considera la possibilità che questo picco appartenga ad un'altra popolazione di cristalli di Dellite 72T formatasi in fase di lavorazione della gomma: qualche ingrediente dall'ingombro sterico importante potrebbe essere riuscito ad intercalarsi all'interno di alcune lamelle portandole a distanza notevolmente maggiore (da 38 a 49 Å), o, altrettanto plausibile, le forze di taglio dei mescolatori e l'energia sprigionata dalle reazioni radicaliche di reticolazione potrebbero aver forzato gli agglomerati lamellari distanziandoli ulteriormente.

5.7.3 Microscopio elettronico in trasmissione (TEM)

Il microscopio elettronico in trasmissione (TEM) sfrutta l'interazione che avviene fra un fascio accelerato di elettroni (del diametro di qualche decina di Å) ed il materiale analizzato, per trarre delle informazioni sulla struttura interna del campione. Il fascio elettronico è prodotto da un filamento di Tungsteno riscaldato ad elevatissime temperature. Tale fascio viene accelerato tramite alto voltaggio (50-120 kV) e condensato da lenti elettromagnetiche per attraversare una sezione di campione opportunamente assottigliata (solitamente minore o uguale ai 100nm) tramite microtomizzazione. Lo spessore del campione deve essere sufficientemente sottile in modo da consentire che alcuni degli elettroni incidenti siano in grado di attraversarlo; durante tale attraversamento molti elettroni sono assorbiti ed altri, in corrispondenza di disuniformità del materiale, sono deviati irregolarmente. Dopo aver attraversato il campione, il fascio viene focalizzato da una lente obiettivo, quindi allargato e proiettato su uno schermo fluorescente. Le zone dello schermo che appaiono scure sono dovute appunto ad un'irregolare deviazione degli elettroni da parte, nel caso dei materiali nanocompositi, di particelle di diversa densità disperse nella matrice del campione.

Per le analisi eseguite in questo progetto di tesi, piccoli frammenti di campione sono stati inclusi in resina acrilica e polimerizzati in stufa a 60°C; successivamente sono stati tagliati con un ultramicrotomo utilizzando una lama in diamante. Le fettine di campione, dello spessore di circa 100 nm, sono state fatte aderire su retini di rame da 200 mesh,. I campioni sono stati osservati con il microscopio TEM Fei Tecnai G12, operante a 100KV, e le foto realizzate con telecamera OSIS Veleta. Le analisi sono state condotte nei laboratori di microscopia elettronica dell'università di Padova.

Le foto riportate in questo paragrafo rappresentano campioni:

- contenenti diversa concentrazione di carica nella miscela sonicata;
- diversa tipologia di carica (D72T e D43B);
- a diversi steps di lavorazione.

Da Figura 5.23 a Figura 5.27 si riportano le foto al TEM di cinque diversi campioni di gomma, tutti contenenti il 2.2% in peso sul totale di nanocarica. In Tabella 5.9 si evidenziano le caratteristiche dei campioni osservati.

Tabella 5.9 – Caratteristiche dei campioni di gomma osservati;

Nome Gomma	Phr DIDP	Dellite	Sonicazione	% nel sonicato	Reticolazione	Figura
50-2.2% D72T	50	D72T	Si	7.4%	Si	5.23
30-2.2% D72T	30	D72T	Si	10.7%	Si	5.24
50-2.2% D43B	50	D43B	Si	7.4%	Si	5.25
50-2.2% D72T NS	50	D72T	No	-	Si	5.26
50-2.2% D72T Cruda	50	D72T	Si	7.4%	No	5.27

Si considerino le foto di Figura 5.23 relative alla gomma 50-2.2% D72T. La foto a) mostra come la carica sia stata efficacemente dispersa nella matrice elastomerica, mentre le foto b) e c) evidenziano la presenza di lamelle singole di silicati ben esfoliate, o comunque piccoli agglomerati di poche unità lamellari. Si osservano anche strutture di diversa natura, come corpuscoli neri di forma sferica e macchie scure lentiginose: si ritiene che la prima struttura sia propria di ingredienti inorganici addizionati all'elastomero come CaCO_3 o MgO , mentre la seconda sia relativa l'antifiamma Sb_2O_3 [43]. Nella foto d) si identifica un aggregato lamellare medio, rappresentativo del sistema, largo meno di 50nm e lungo 100-150nm.

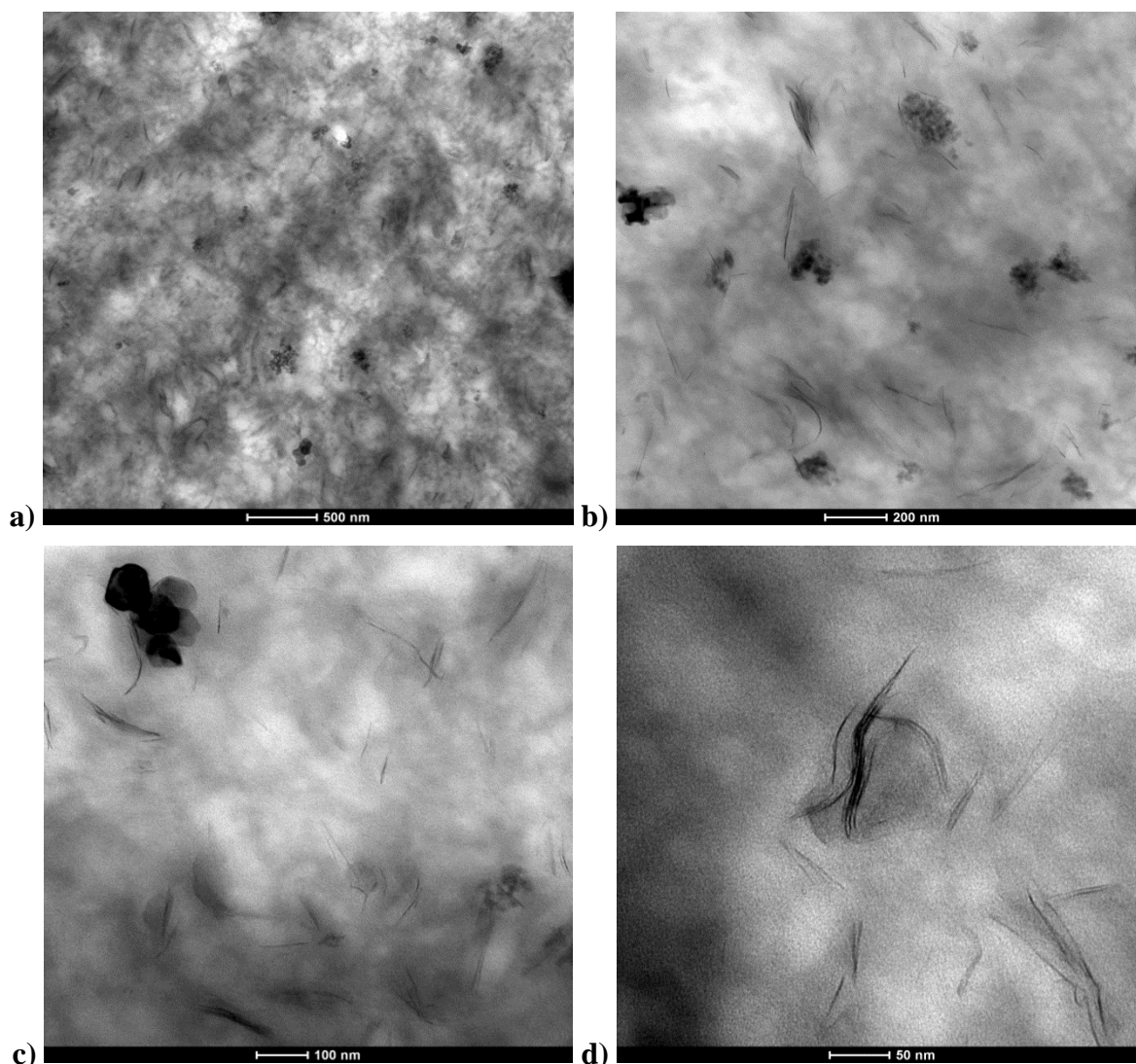


Figura 5.23 – Foto al TEM del campione di gomma 50-2.2% D72T a diversi ingrandimenti;

Si considerino ora le foto di Figura 5.24 relative alla gomma 30-2.2% D72T, che si differenzia dalla precedente per la diversa concentrazione di carica nella miscela sonicata, e di conseguenza un quantitativo inferiore di DIDP nella gomma.

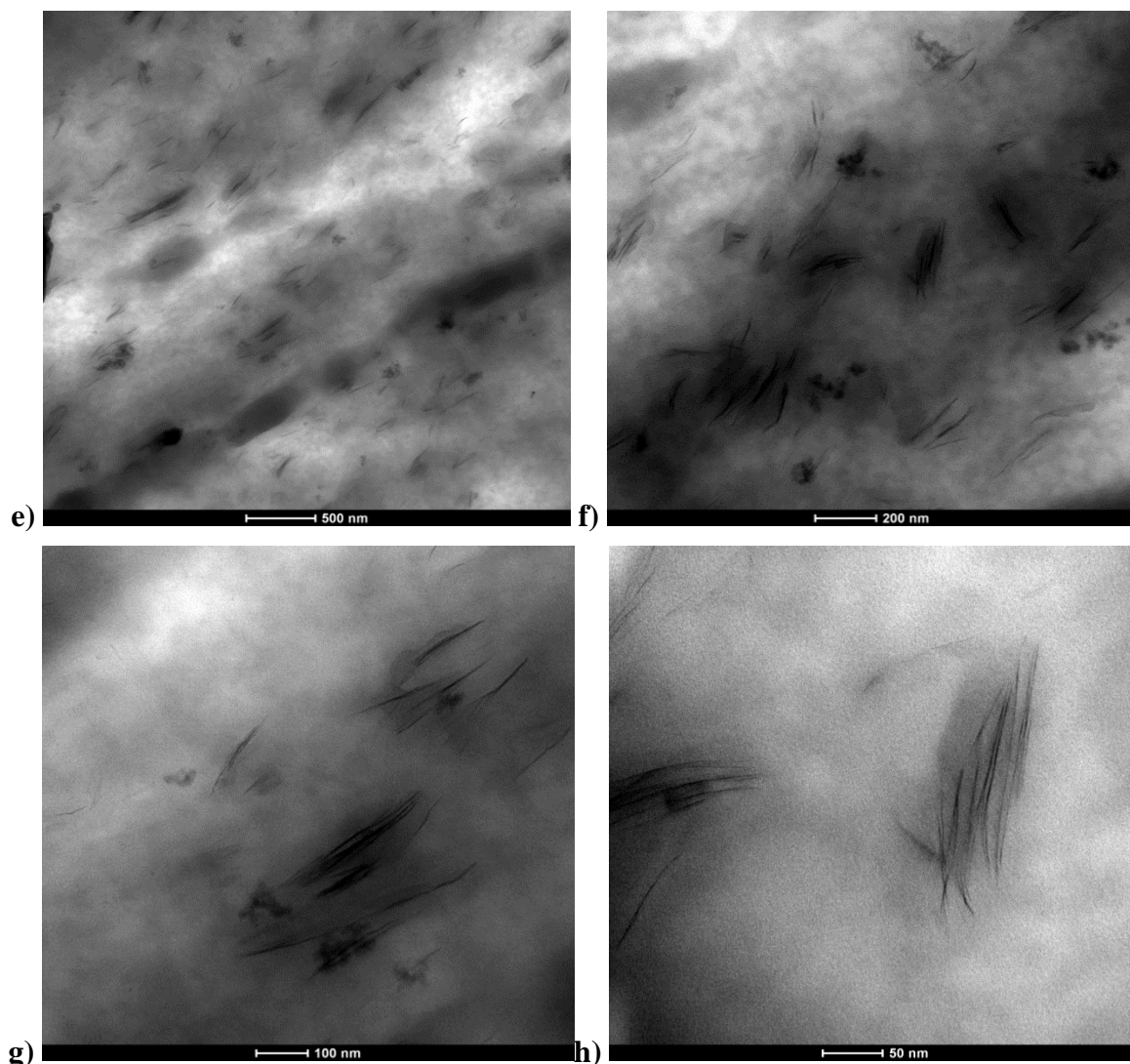


Figura 5.24 – Foto al TEM del campione di gomma 30-2.2% D72T a diversi ingrandimenti;

La foto e) mostra anche in questo caso una buona dispersione della carica all'interno della matrice, tuttavia è più visibile rispetto alla foto a) (del campione precedente ad ingrandimento corrispondente) una orientazione delle lamelle verso una direzione preferenziale (in foto, da sud-ovest a nord-est). Questo fenomeno si ritiene sia dovuto al fatto che gli aggregati lamellari si ritrovano in pacchetti di lamelle contenenti maggiori unità, in formazioni più fitte e compatte, di conseguenza meno esfoliate, come ben visibile in foto f) e g). La sonicazione ha fornito energia al sistema carica-plasticante con l'obiettivo di disperdere e disgregare le lamelle, ma l'energia specifica fornita alla nanocarica, come visto in §5.4.1 (Figura 5.6), decresce al crescere della concentrazione della stessa nel DIDP a causa dell'aumento di viscosità del mezzo. Fornendo meno energia alla carica è lecito aspettarsi un grado esfoliazione inferiore, come, in effetti, si ritrova per questo campione confrontato con il precedente. Le foto g) e h) identificano come aggregato

lamellare medio, rappresentativo del sistema, un pacchetto di lamelle largo circa 100nm e lungo 150-250nm.

In Figura 5.25 si riportano le foto relative alla gomma 50-2.2% D43B, con la stessa identica composizione e lavorazione del primo campione esaminato in Figura 5.23, ma con diversa nanocarica: la D43B, avente organomodifica meno alifatica della D72T poiché contenente funzionalità aromatica.

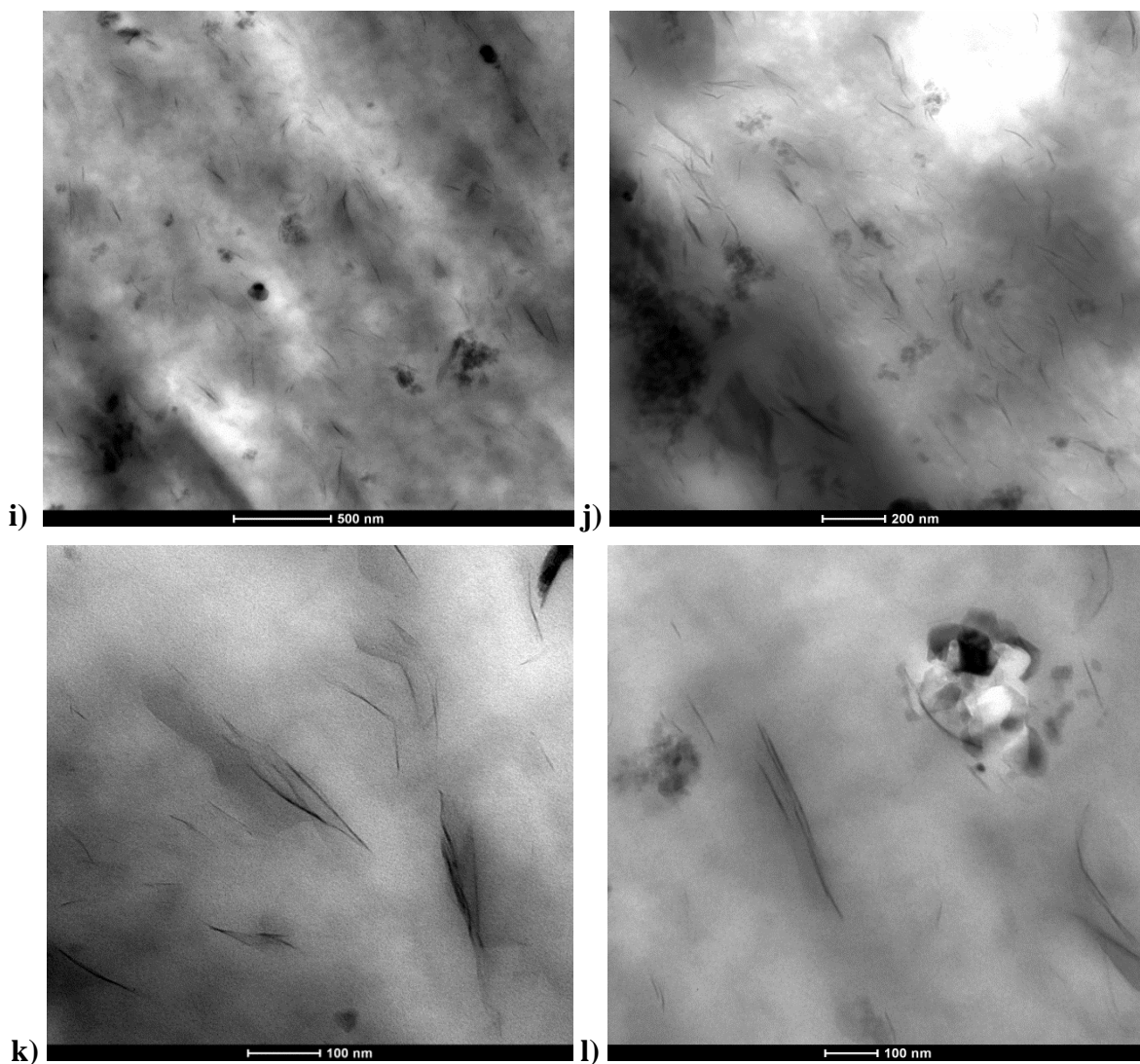


Figura 5.25 – Foto al TEM del campione di gomma 50-2.2% D43B a diversi ingrandimenti;

La foto i) mostra un'ottima dispersione della carica all'interno della matrice. In foto j) e k), invece, si apprezza l'ottimo grado di esfoliazione raggiunto per questo campione: non sono più visibili gli agglomerati lamellari, formati da decine di unità, dei campioni precedenti, ma anzi sono molto più frequenti le singole lamelle esfoliate disperse nella matrice elastomerica. Dalle foto k) e l) si stima che i pochi aggregati residui abbiano larghezza ben inferiore ai 50nm, mentre lunghezza di 100-200nm. Come osservato in §4.2.4 (Figura 4.18), il processo di sonicazione fornisce alle miscele D43B/DIDP un quantitativo energetico superiore, a parità di concentrazione, rispetto alle miscele con D72T. Maggiore è l'energia specifica assorbita dalla miscela sonicata e maggiore è il grado di

frammentazione della nanocarica che ci si aspetta di osservare in foto, e i risultati confermano le aspettative.

In Figura 5.26 è fotografata la gomma 50-2.2% D72T NS, con la stessa composizione del primo campione, esaminato in Figura 5.23, ma contenente nanocarica che non ha subito il processo di sonicazione. Si desidera fotografare la differenza tra nanocarica sonicata e non sonicata.

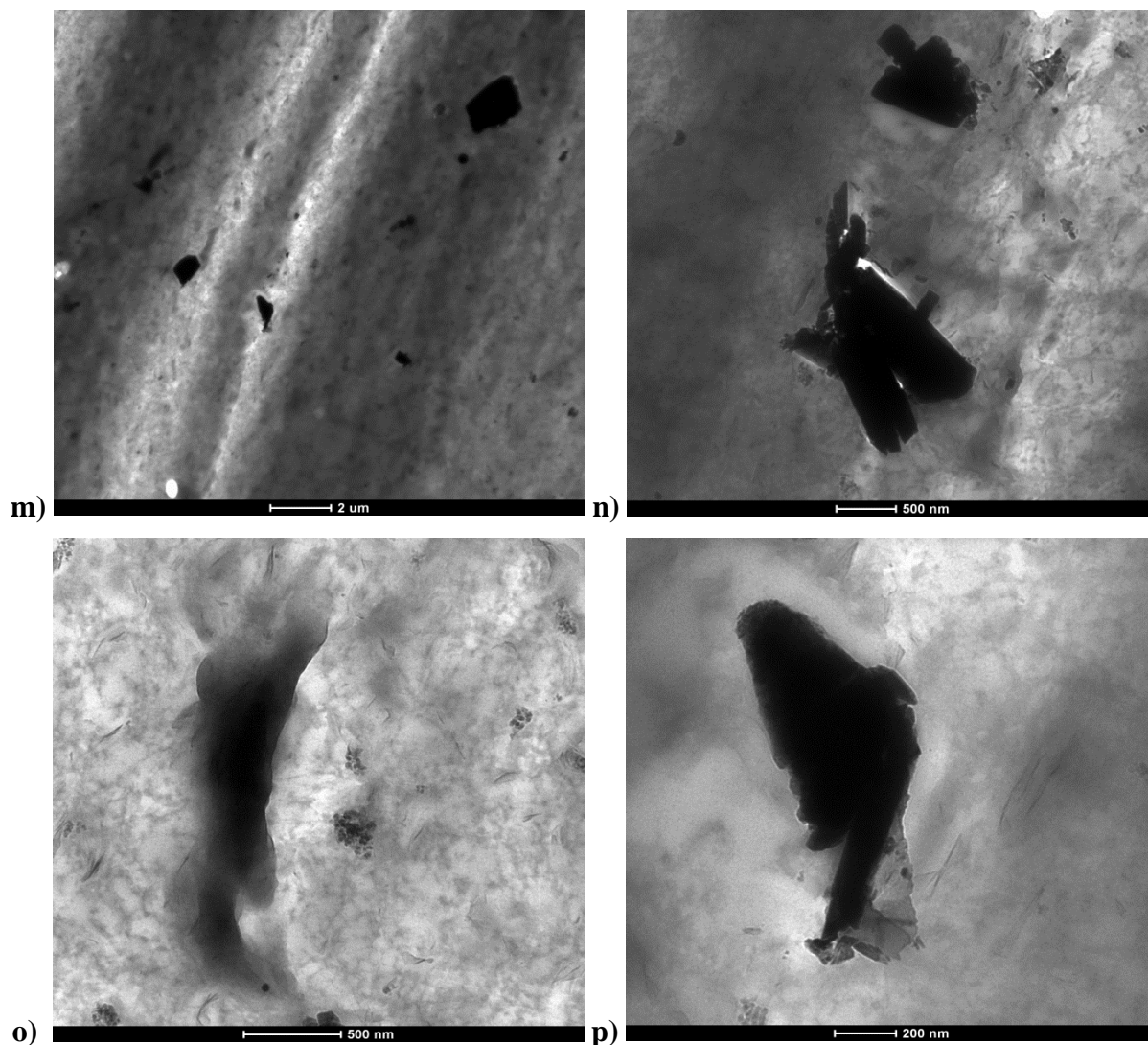


Figura 5.26 – Foto al TEM del campione di gomma 50-2.2% D72T NS a diversi ingrandimenti;

In tutte le foto di Figura 5.26 si osservano diversi aggregati lamellari di dimensioni superiori (circa un ordine di grandezza) rispetto a quelli ritrovati per i campioni precedenti: larghi mediamente 500nm e lunghi 1000-1500nm. In foto m) ed n) si osserva come la nanocarica sia più aggregata e meno dispersa; in foto o) e p) invece si ritrovano alcune lamelle esfoliate o parzialmente esfoliate, ma è molto meno frequente incontrarle nella matrice poiché a parità di concentrazione rispetto agli altri campioni la maggioranza delle lamelle resta addensata in coaguli. L'effetto della sonicazione sulla dimensione dei cluster lamellari è evidente: l'insieme degli steps di lavorazione della gomma riduce comunque il diametro medio degli agglomerati di particelle rispetto alla granulometria della polvere [21], ma senza il processo di sonicazione gli aggregati stentano a scendere sotto il micron di diametro. La nanocarica esfoliata, invece, possiede diametro equivalente di 50-100nm.

Infine, in Figura 5.27 si riportano le foto della gomma 50-2.2% D72T Cruda, non vulcanizzata, ma con la stessa quantità di carica sonicata del primo campione, di Figura 5.23. L'analisi di questo campione è volta ad evidenziare l'effetto posseduto dallo step di reticolazione della gomma sull'esfoliazione della carica.

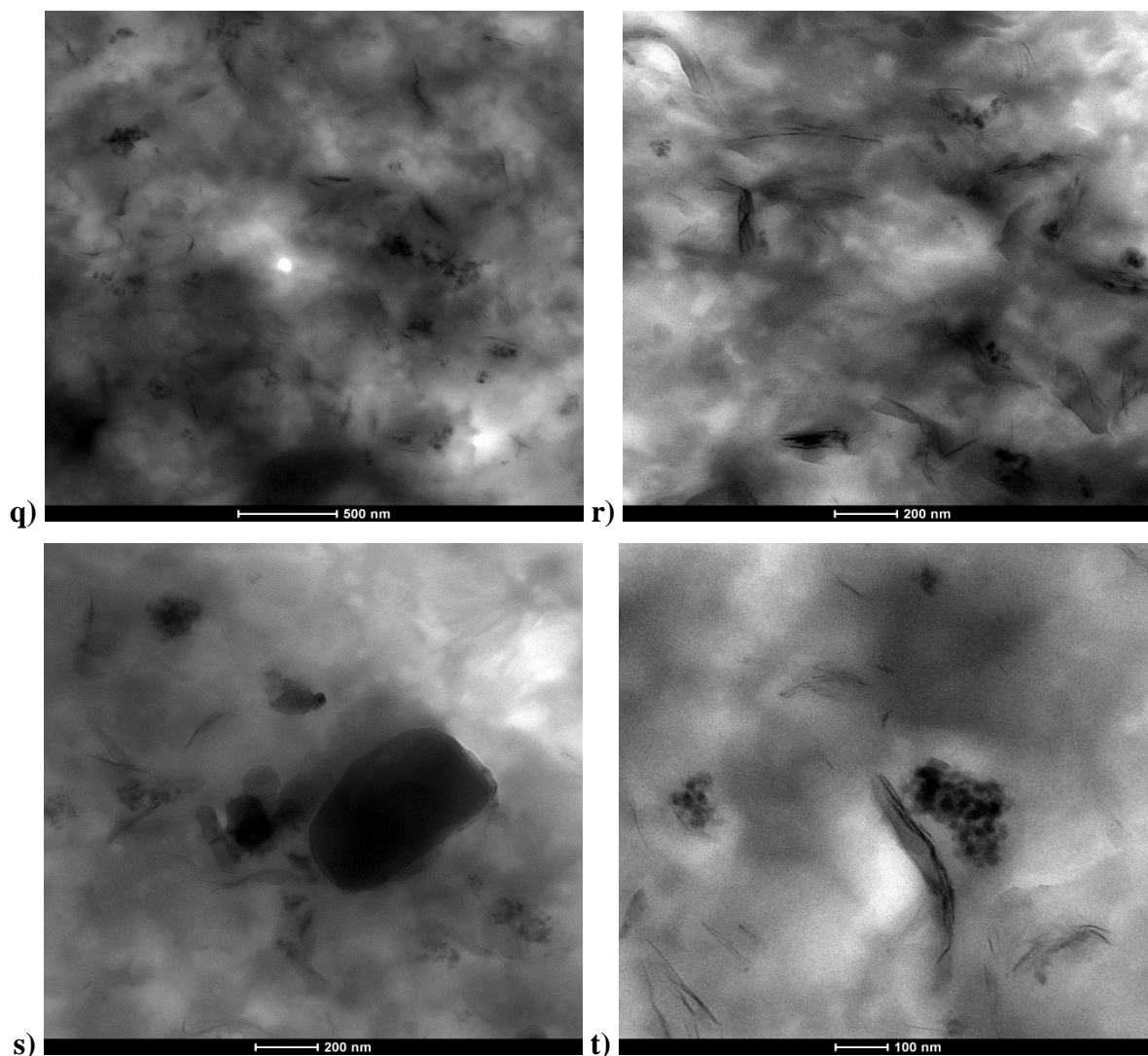


Figura 5.27 – Foto al TEM del campione di gomma 50-2.2% D72T Cruda a diversi ingrandimenti;

In foto q) e r) si osserva una buona dispersione della nanocarica, come in tutti gli altri campioni sonicati, ed una buona esfoliazione della stessa. In foto t) si osservano dei pacchetti di lamelle caratteristici del sistema, larghi 50nm e lunghi 100-150nm. Tuttavia, all'interno della matrice polimerica si possono ritrovare degli aggregati di lamelle di dimensioni submicroniche, dell'ordine dei 200-300nm, che assumono forma circolare e sembrano circondare altre particelle inorganiche presenti nella matrice. Si ritiene che lo step di vulcanizzazione non sia determinante all'esfoliazione della carica come quello di sonicazione, ma che comunque possa contribuire ad ultimare l'esfoliazione grazie all'energia fornita dal perossido e dalla temperatura. Nelle foto di Figura 5.27 si osserva, inoltre, una scarsa direzionalità delle lamelle di carica, diversamente dai campioni sonicati e vulcanizzati di Figura 5.23-24-25. La reticolazione, infatti, è in grado di creare dei legami

tra organomodifica e catena idrocarburica che sviluppano delle strutture secondarie ordinate [44], aventi una direzione preferenziale. Tale direzionalità è attribuibile all'azione del reticolante [45].

Le analisi al TEM effettuate hanno fatto luce sulle principali differenze strutturali fra i campioni esaminati:

- 1) a maggiori concentrazioni di nanocarica nella miscela da sonicare corrispondono gradi di esfoliazione inferiori. L'incremento di viscosità (resistenza alla propagazione dell'energia ultrasonica), è più ingente e avviene più velocemente se la concentrazione di carica è superiore. Questo aumento di viscosità è dovuto alla rottura dei grani cristallini di Dellite in aggregati di dimensioni inferiori a quelle originarie. Se tali aggregati sono presenti in quantità piuttosto elevate, l'aumento di viscosità a questo livello di disgregazione è già sufficientemente elevato da non consentire al sistema l'assorbimento di ulteriore energia utile a frammentare questi grani in aggregati di dimensioni ancora inferiori, formati da poche unità lamellari o da singole lamelle. Di conseguenza, a parità di condizioni, l'effetto di esfoliazione dovuto alla sonicazione è meno consistente.
- 2) a parità di concentrazione, la Dellite 43B mostra esfoliazioni lievemente migliori della Dellite 72T. Questo fenomeno è concorde alle misure di viscosità effettuate tramite viscosimetro ed ai rilevamenti di potenza erogata dal sonicatore, riportati in §4.3.4. Ad esfoliazioni migliori corrispondono maggiori energie assorbite dalla miscela sonicata. Se si fornisce un quantitativo di energia superiore, è corretto aspettarsi che tale energia supplementare conduca a migliori disfacimenti delle strutture lamellari della nanocarica. L'organomodifica alifatico-aromatica della D43B sembra rendere la miscela più affine alla disgregazione di quanto non faccia quella prettamente alifatica della D72T. Le viscosità delle miscele sonicate relative alle gomme contenenti D72T e D43B osservate al TEM non sono risultate molto differenti: si ritiene che a tale concentrazione (7.4% di carica in DIDP) le differenze di viscosità siano meno apprezzabili delle differenti esfoliazioni. A concentrazioni superiori invece (§4.3.4, Figura 4.17) la forbice si allarga e la viscosità della miscela D43B/DIDP è molto superiore a quella della corrispettiva D72T/DIDP; anche le energie assorbite da D43B sono sempre superiori a quelle assorbite da D72T. Tutto ciò porta a ritenere che la D43B assorba più energia, si frammenti in agglomerati inferiori e la viscosità di conseguenza aumenti notevolmente, mentre la D72T assorba relativamente meno energia, si frammenti meno della D43B e di conseguenza faccia registrare viscosità inferiori.
- 3) il processo di sonicazione è determinante all'esfoliazione della nanocarica. La nanocarica in polvere possiede una granulometria media dell'ordine dei micrometri, più precisamente 7-9 μm [21]. La nanocarica inserita in ricetta e che subisce tutti gli steps di lavorazione eccetto la sonicazione, invece, contiene qualche lamella esfoliata, ma la maggioranza si ritrova in cluster da 500-1500nm. Infine, nella gomma nanocomposita contenente carica sonicata, la Dellite si ritrova completamente esfoliata, con aggregati residui (a seconda della

concentrazione nella miscela sonicata) di dimensioni di 50-200nm. È evidente che il processo di sonicazione sia determinante per l'ottenimento di gomme nanocomposite, contenenti quindi particelle di diametro equivalente nanometrico. L'energia fornita dalle onde ultrasoniche è in grado di rompere i legami secondari che tengono unite tra loro le lamelle di carica organizzati in cluster micrometrici. Il risultato post sonicazione mostra dei pacchetti formati da qualche unità o massimo poche decine di lamelle, a seconda del campione in esame, nonché singole lamelle ordinate.

- 4) il processo di reticolazione contribuisce leggermente ad esfoliazione ed orientazione delle lamelle di carica. Dalle foto esaminate si apprezzano delle lievi differenze in termini di orientazione e disgregazione dei silicati lamellari in campioni reticolati o non reticolati. Tali differenze non sono lampanti come l'effetto della sonicazione sull'esfoliazione delle lamelle, ma sono comunque apprezzabili e riscontrati in letteratura [31-44-45]. La reticolazione ha la capacità di creare dei legami tra organomodifica e catena idrocarburica e di sviluppare delle strutture secondarie ordinate aventi una direzione preferenziale.

Capitolo 6

Gomme contenenti Glicole Etilenico (EG)

La funzione della sonicazione, come ben descritto nei capitoli precedenti, è quella di incrementare la distanza interlamellare, intercalando un fluido tra una lamella e l'altra della nanocarica, e di disaggregare tali lamelle in modo da aumentare l'area superficiale disponibile all'interazione nanocarica-elastomero, una volta realizzata la gomma. Viste le difficoltà incontrate durante il processo di sonicazione in DIDP, soprattutto a causa della viscosità di tale mezzo, si è ipotizzato che la sonicazione in un fluido meno viscoso, meno ingombrante stericamente (più agile ad inserirsi tra le lamelle) e dal peso molecolare notevolmente inferiore potesse agevolare la procedura di sonicazione e offrire delle performance in termini di dispersione e rottura dei cristalli di nanocarica ancora migliori del processo di sonicazione originario in DIDP. Il fluido scelto a tale scopo è il glicole etilenico (EG).

Il glicole etilenico (nome IUPAC 1,2-etandiolo) è il più semplice dei dioli. A temperatura ambiente si presenta come un liquido trasparente, miscibile con l'acqua, di aspetto sciropposo e inodore. Rispetto al DIDP, è un liquido dal peso molecolare, dalla viscosità e dalla temperatura di ebollizione notevolmente inferiori, come riportato in Tabella 6.1.

Tabella 6.1 –*Pesi molecolari, viscosità Brookfield e temperature di ebollizione per DIDP ed EG;*

	Peso Molecolare [Dalton]	Viscosità Brookfield a 25°C [cP]	Temperatura di ebollizione [°C]
DIDP	446.7	120-140	250.0
EG	62.1	40-50	197.6

6.1 Processo standard

I silicati lamellari organomodificati sono stati aggiunti all'EG e sottoposti a sonicazione standard, secondo quanto descritto in §4.2. Il fenomeno, sempre presente nelle sonicazioni in DIDP, della formazione di domini gelatinosi attorno all'extender del sonicatore non si verifica in questi casi. Per tutte le miscele trattate, dopo la sonicazione in EG la miscela rimane allo stato liquido, con lieve formazione di schiuma in superficie. La viscosità aumenta lievemente all'aumentare del tempo di sonicazione seppure, diversamente dalle sonicazioni in DIDP, questo fenomeno non sia apprezzabile né ad occhio nudo né miscelando manualmente con una spatola. In Figura 6.1 si riporta il confronto tra gli andamenti di viscosità misurate a 50rpm nel tempo di due campioni contenenti D72T concentrata al 7.4%, sonicata rispettivamente in DIDP ed in EG.

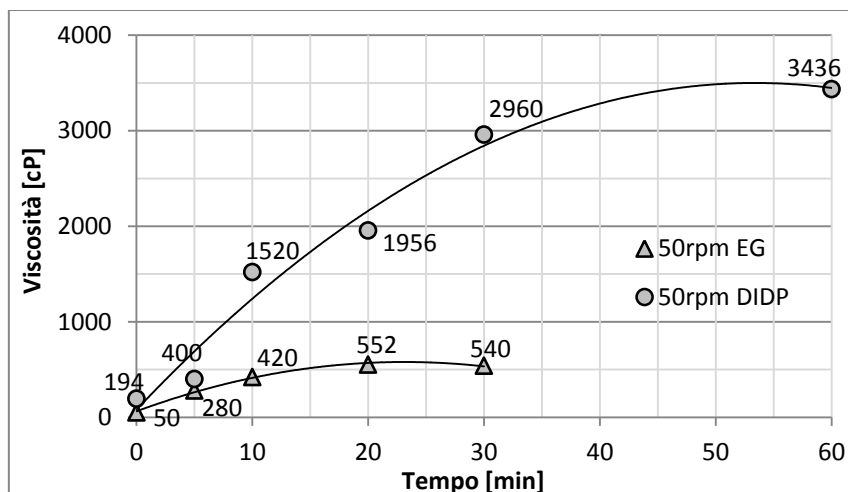


Figura 6.1 – Viscosità nel tempo di D72T sonicata in DIDP ed in EG;

Si osserva che la miscela sonicata in EG fa registrare un incremento di viscosità molto meno marcato della miscela contenente DIDP. Inoltre, la curva di viscosità della miscela D72T/EG giunge a un massimo dopo 20min di sonicazione. Sembra quindi che il tempo necessario alla sonicazione sia inferiore rispetto alla miscela più viscosa contenente DIDP. Ciò è confermato anche dagli andamenti di energia specifica nel tempo riportati in Figura 6.2.

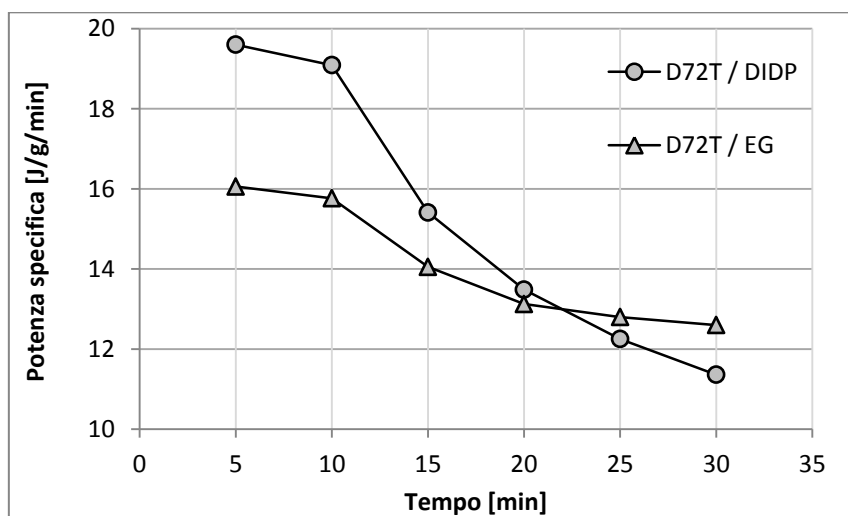


Figura 6.2 –Potenza specifica di miscele con D72T sonicata in DIDP e in EG;

Mentre la curva relativa alla miscela D72T/DIDP continua a decrescere (e, di conseguenza, la viscosità ad aumentare), la curva relativa alla miscela D72T/EG tende ad appiattirsi dopo 20min, in corrispondenza del massimo di viscosità raggiunto. Si ritiene che dopo circa venti minuti la sonicazione non sia più in grado di disgregare e disperdere ulteriormente le lamelle di carica all'interno dell'EG, o perché tutte esfoliate o perché quelle presenti non sono facilmente intercalabili e disgregabili (situazione analoga alla sonicazione della miscela DHPS/DIDP esaminata in §4.2.4, Figura 4.18).

Una volta estratta la miscela dal sonicatore, in fase di pulizia dell'extender, si nota una leggera evaporazione di EG che ha luogo sulla parte di miscela rimasta attaccata all'extender. Questo è, tra tutti, il luogo esposto a temperature maggiori, quindi la sede di fenomeni di ebollizione di EG, che

si manifestano a temperature prossime ai 200°C. Di conseguenza, si formano delle incrostazioni di nanocarica sulla superficie dell'extender. Un altro fenomeno che si verifica a distanza di qualche ora dalla sonicazione è una lieve sedimentazione della Dellite.

Con la miscela sonicata D72T/EG è stato preparato un campione da analizzare ai raggi X tramite analisi XRD. Il diffrattogramma ottenuto è stato confrontato con quello della miscela D72T/DIDP con concentrazione di carica, modalità e tempi di sonicazione analoghi al campione esaminato. Lo scopo dell'analisi è di monitorare la distanza tra le lamelle ed apprezzarne eventuali differenze tra campioni. In Figura 6.3 si osserva il confronto in termini di d-spacing tra la Dellite 72T sonicata in DIDP e sonicata in EG.

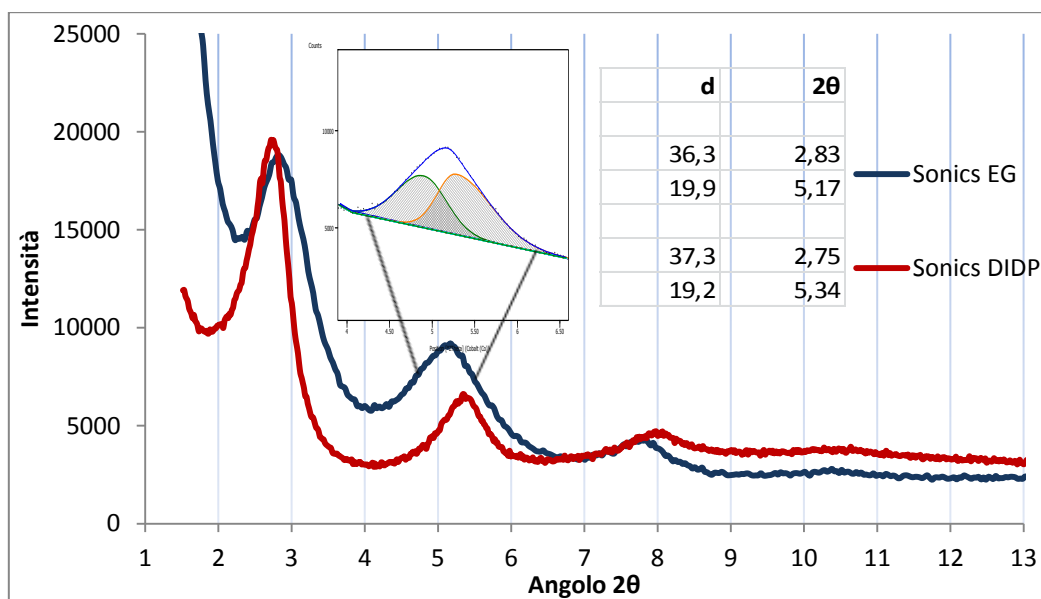


Figura 6.3 – Dellite 72T sonicata in EG (blu) ed in DIDP (rosso);

Nonostante, in prima battuta, i due campioni possano non sembrare così diversi, osservando più attentamente si può notare come i picchi del campione sonicato in EG (blu) si discostino leggermente da quelli del sonicato in DIDP (rosso). Nel dettaglio, il primo picco blu è lievemente più a destra del corrispondente rosso (differenza di d-spacing di 1 Å), mentre il secondo picco blu è lievemente più a sinistra del corrispondente rosso (differenza di d-spacing di 0.7 Å). Ne consegue che il rapporto tra d-spacing dei primi due picchi in DIDP è prossimo a 2, mentre quello tra i picchi in EG è di 1.82, non vicinissimo a 2. Questo suggerisce la presenza di un disordine nel grado di intercalazione o la presenza di popolazioni a diverso gradi di disordine [28].

Osservando il particolare nel riquadro di Figura 6.3 (il secondo picco blu), si nota un'asimmetria del picco, con un leggero rigonfiamento sulla sinistra. Questa asimmetria può essere dovuta alla presenza di due picchi distinti, molto vicini tra loro, che danno come risultante il picco in questione. È stato eseguito un fitting che ha calcolato la posizione dei 2 picchi nascosti sotto il picco risultante: 21 Å (picco verde) e 19.4 Å (picco arancione). Si ritiene che il picco arancione possa rappresentare il riflesso di ordine 2 del campione intercalato regolarmente (come nel campione sonicato in DIDP), dato che il rapporto tra d-spacing tende ad avvicinarsi al valore $n=2$. Diversa è la questione per il

picco verde di 21 A°, molto distante dall'essere la riflessione di ordine n=2 del picco primario a 36.3 A° (rapporto d-spacing = 1.73). Il picco verde rappresenta con tutta probabilità una famiglia indipendente di piani distanziati ad una propria distanza (21 A°). Sembrano quindi coesistere due popolazioni di cristalli, dove una parte della popolazione possiede un grado d'intercalazione diverso dall'altra. A rafforzare questa teoria, in effetti, occorre in aiuto anche il campione di Dellite 72T in polvere, esaminato in §4.3 (Figura 4.20 e 4.21): questa Dellite sembra avere per sua natura un'asimmetria del picco ed un rigonfiamento sulla sinistra, proprio come il secondo picco del campione sonicato in EG. Picchi diversificati e asimmetrici portano a concludere che la Dellite 72T non sia molto omogenea in tal senso.

Sono state effettuate sonicazioni in EG sia di D72T sia di D43B e le miscele ottenute sono state utilizzate per la creazione di mescole nanocomposite. Allo scopo di formulare delle gomme contenenti una percentuale di nanocarica, sul totale della mescola, pari al 2.2%, sono stati aggiunti alla ricetta 16 phr di miscela D72T/EG concentrata al 21.7% in carica: la sonicazione è stata effettuata alla concentrazione del 7.4%, tuttavia grazie ad una lenta sedimentazione è stato possibile rimuovere gran parte dell'EG e aggiungerne alla gomma una quantità inferiore. Per un adeguato grado di plastificazione sono stati aggiunti 14 phr di DIDP. Le gomme contenenti EG così realizzate sono illustrate in Tabella 6.2.

Tabella 6.2 –Gomme nanocomposite e non, contenenti EG e realizzate secondo processo standard;

	Phr DIDP	Phr EG	% Carica	Dellite
14 EG	14	10	0%	-
14 EG D72T	14	12.5	2.2%	D72T
14 EG D43B	14	12.5	2.2%	D43B

Le gomme contenenti le miscele Dellite/EG sono state sottoposte ad analisi termogravimetrica per ricercarne la temperatura di prima decomposizione. Dalla Figura 6.4 si nota come la gomma '14 EG' inizi la degradazione a temperature molto inferiori rispetto alla gomma di riferimento B0, senza carica ne DIDP, e rispetto alla gomma B30, con 30phr di DIDP. Si ritiene che ciò sia dovuto al processo di ebollizione del glicole, che passa da fase liquida a vapore attorno ai 198°C. Il glicole è inserito nella mescola, ma non è molto compatibile con essa. A temperature di 160°C la % in peso della mescola è già calata di un punto percentuale, mentre a 250-260°C, quando inizia la decomposizione del DIDP ed il distacco degli atomi di cloro dalla catena idrocarburica del CPE, la gomma ha perso una percentuale di peso che coincide con quella relativa al contenuto di glicole (6-7%). A185°C quindi, temperatura di vulcanizzazione della mescola, la gomma '14 EG' si degrada ed espelle glicole gassoso, diversamente dalle altre mescole che non si degradano alle temperature di reticolazione.

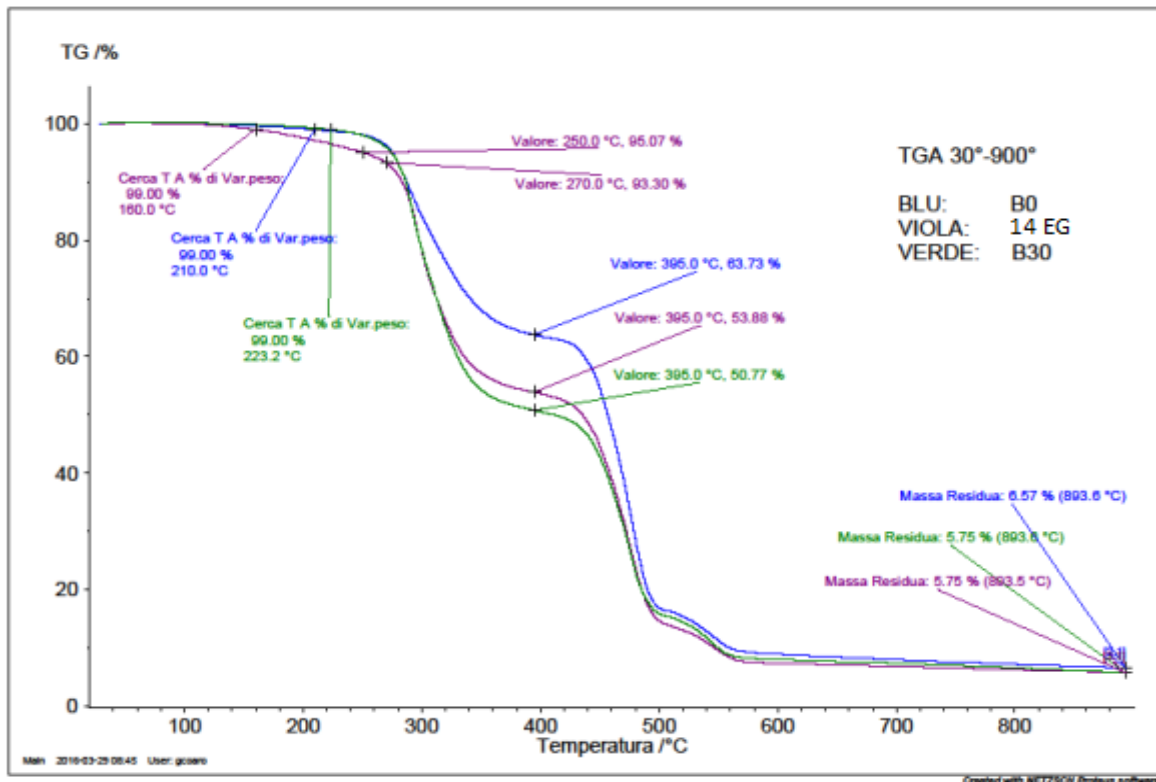


Figura 6.4 – TGA di gomme senza DIDP (blu), con DIDP (verde) e contenenti sia DIDP che EG (viola);

Dalla Figura 6.5 si evince che l’aggiunta di carica (D43B o D72T) alle mescole contenenti glicole non ritarda significativamente la degradazione a temperature superiori.

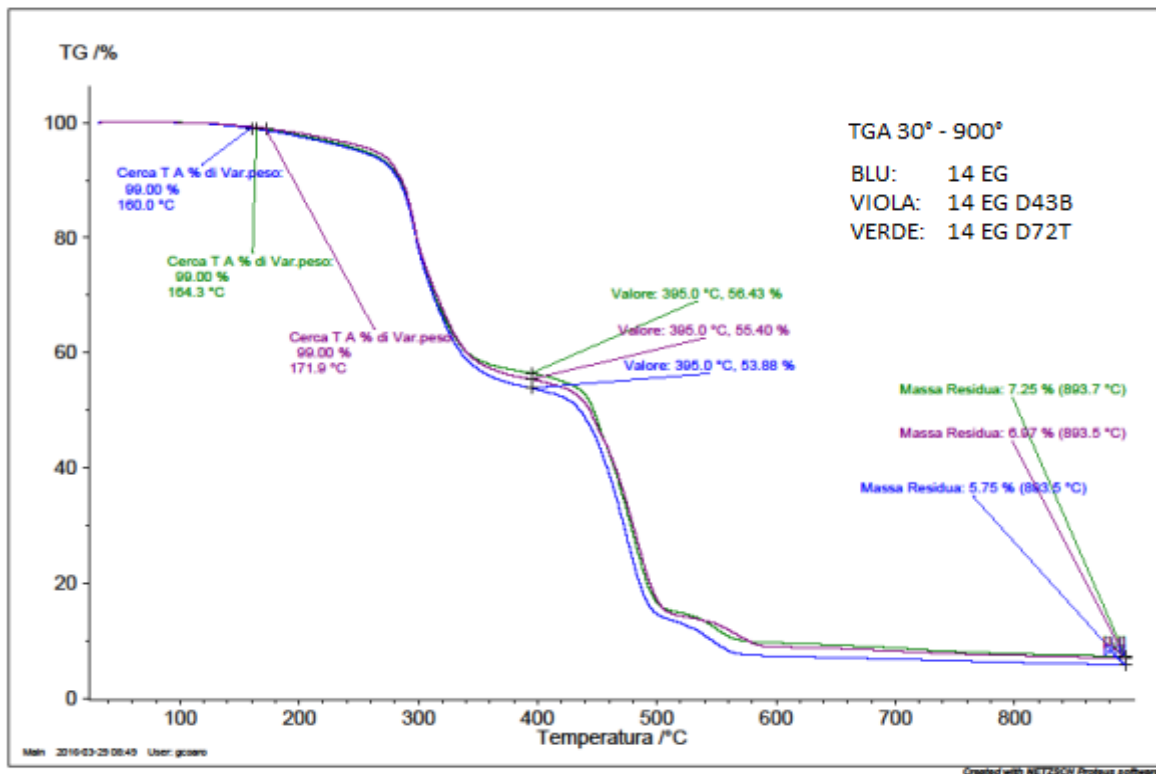


Figura 6.5 – TGA di gomme con EG senza carica (blu), con D43B (viola) e con D72T (verde);

Con le gomme realizzate sono state eseguite delle prove a trazione al dinamometro. I risultati delle prove, riportati in Figura 6.5, sono confrontati con gomme prive di EG aventi simile plastificazione.

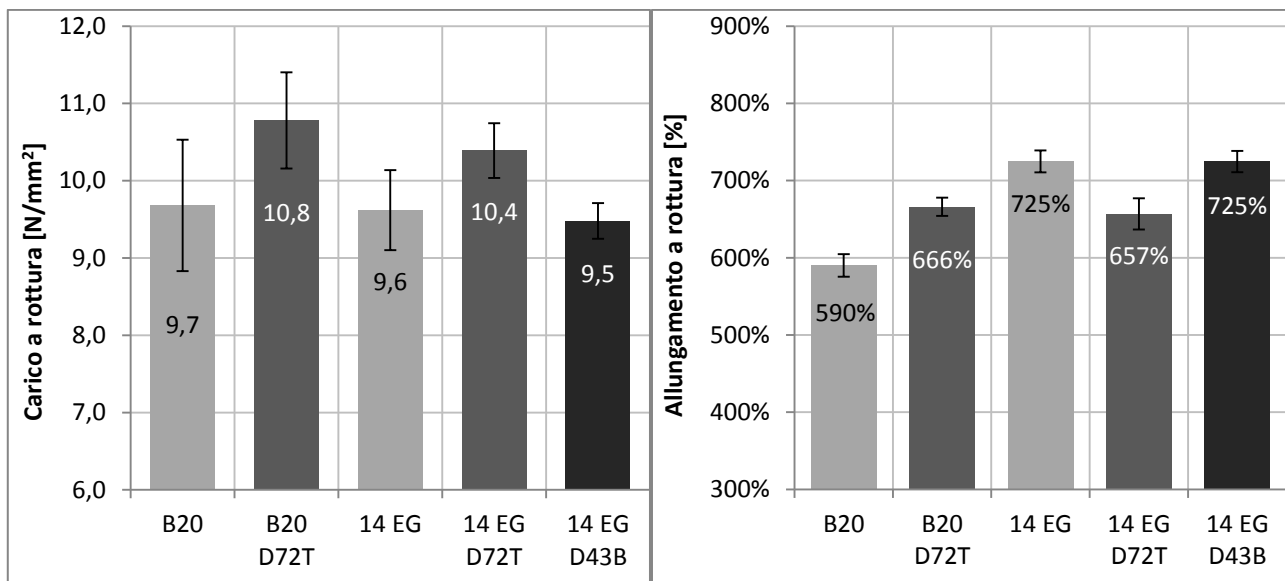


Figura 6.5 – Carico e allungamento a rottura per gomme contenenti EG;

L'aggiunta di carica D72T alla gomma '14 EG' causa un incremento del carico a rottura di circa il 10%; lo stesso incremento si riscontra per gomme prive di EG contenenti 20phr di DIDP. L'aggiunta di D43B invece non sembra incrementare minimamente tale carico. Per quanto riguarda gli allungamenti a rottura, in §5.4.3 è stato osservato come l'aggiunta di nanocarica sia in grado di incrementare contemporaneamente carico e allungamento a rottura. In questo confronto, invece, si evince come l'aggiunta di carica D72T faccia corrispondere una decrescita del 10% dell'allungamento, mentre all'aggiunta di D43B non corrispondano variazioni sostanziali né di carico né di allungamento.

I risultati ottenuti non differiscono molto da quelli relativi alle gomme contenenti carica sonicata nel plastificante. Tuttavia l'etilene glicole, liquido utile in fase di sonicazione, è un ingrediente della gomma non desiderato, che viene addizionato in fase di compounding della mescola poiché contenente la nanocarica, ma che non apporta alcun contributo positivo alle caratteristiche del prodotto finale, in termini di rinforzo, plastificazione, stabilizzazione ecc... Anzi, come osservato in questo paragrafo, anticipa il processo di degradazione della mescola a temperature inferiori a quelle raggiunte in fase di vulcanizzazione.

6.2 Modifiche al processo

Si è deciso di investigare ulteriormente su queste mescole contenenti D72T sonicata in EG. Il principale inconveniente di questa famiglia di mescole, come preannunciato, si incontra in fase di formulazione della ricetta: volendo inserire nella mescola la nanocarica, inevitabilmente si dovrà

aggiungere una proporzionale quantità di EG nel quale la miscela è stata precedentemente sonicata. L'etilene glicole è una componente necessaria alla precedente fase del processo (la sonicazione), ma è anche una componente percentualmente ingombrante della miscela. Si è pensato quindi di rimuovere una parte di EG dalla miscela sonicata, così da ritrovarne il meno possibile all'interno della miscela. Sono state perseguite diverse modalità di estrazione del solvente EG e conseguente concentrazione della carica nella miscela D72T/EG, sfruttando la temperatura di ebollizione del glicole, inferiore a quella del DIDP, anziché attendere una lenta sedimentazione.

6.2.1 Evaporazione con *Isomantle*

Per prima cosa si è pensato di far evaporare il glicole in un pallone del volume di mezzo litro contenuto da un mantello riscaldato a resistenza, chiamato *Isomantle*, di far condensare i vapori di EG in un condensatore raffreddato in controcorrente da acqua e, infine, di raccogliere l'EG separato in un becker per misurare il grado di separazione raggiunto. Sapendo che a pressione atmosferica EG bolle attorno ai 198°C e che a temperature di poco inferiori l'organomodifica della nanocarica D72T inizia a degradarsi, si è deciso di condurre tale evaporazione sotto vuoto, così da abbassare la temperatura di ebollizione di EG e preservare le caratteristiche della nanocarica. Tutta l'apparecchiatura è stata isolata e tramite una pompa da vuoto è stato esercitato un vuoto di 0.8 bar. L'apparecchiatura utilizzata è illustrata in Figura 6.6.

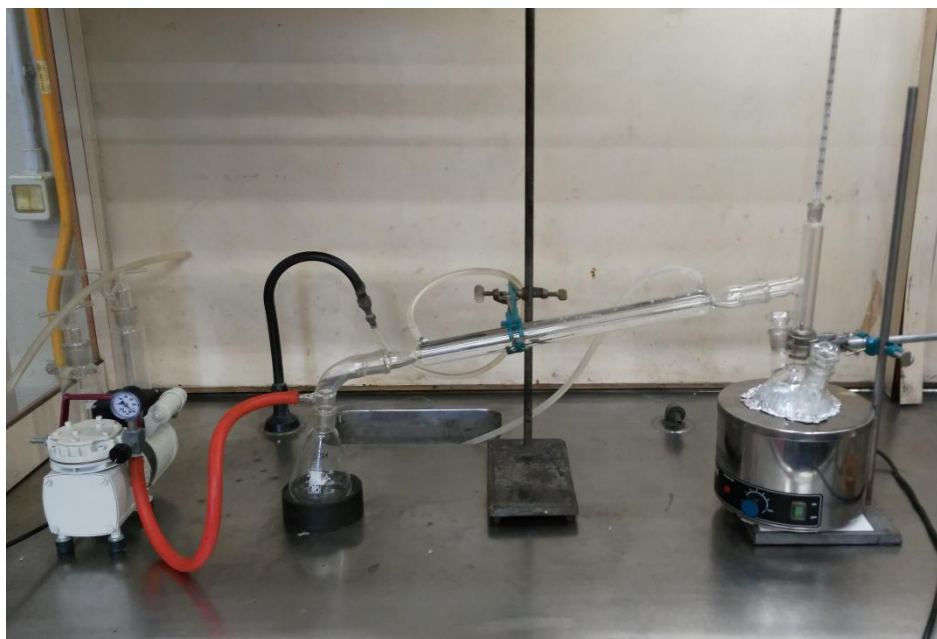


Figura 6.6 – Strumentazione utilizzata per l'evaporazione di EG. Da destra a sinistra: *Isomantle* con termometro, condensatore ad acqua controcorrente, becker di raccolta glicole e pompa da vuoto;

Durante l'esecuzione del processo, giunti ad una temperatura prossima ai 110°-120°C, si forma una schiuma composta da bolle di EG in evaporazione e nanocarica trascinata. Tale schiuma riempie l'intero volume del pallone e risale fino al condensatore: per impedirne l'ingresso, l'evaporazione è interrotta aumentando velocemente la pressione del sistema. Come conseguenza, la schiuma svanisce ed il livello di liquido ritorna quello di partenza. Si ritiene che l'organomodifica della

nanocarica, che è un surfactante, favorisca la formazione di schiuma. L'interazione tra carica e glicole non permette a quest'ultimo, in procinto di evaporare, di liberarsi e farsi strada verso il condensatore, trascinandolo con sé la nanocarica durante la risalita. Anche la depressione creata si ritiene contribuisca al malfunzionamento dell'operazione, tirando la schiuma leggera verso il punto di applicazione del vuoto non appena inizia a formarsi.

6.2.2 Evaporazione con Rotovapor e bagno ad olio

Come secondo tentativo per far evaporare il glicole è stato utilizzato *Rotovapor*, un'apparecchiatura simile alla precedente come concetto, ma con alcune caratteristiche aggiuntive ritenute importanti ai fini della buona riuscita del processo di evaporazione. La miscela sonicata da processare è versata in un pallone dal volume doppio rispetto al precedente (un litro). Questo pallone è immerso in un bagno d'olio silconico a temperatura controllata, con un range di temperatura esplorabile da 20°C a 180°C. Il pallone, immerso in olio, è in grado di ruotare con velocità fino a 270rpm, così da poterne miscelare il contenuto (diversamente dall'apparecchiatura precedente) e poterlo esporre in maniera più uniforme al riscaldamento dell'olio. Il pallone ruota attorno ad un asse di rotazione inclinato di 45° rispetto alla verticale, così da poter bagnare più superficie e conferire un riscaldamento più veloce ed omogeneo. L'apparecchiatura adoperata è illustrata in Figura 6.7. Anche in questo caso si è applicato il vuoto tramite la pompa usata in precedenza.

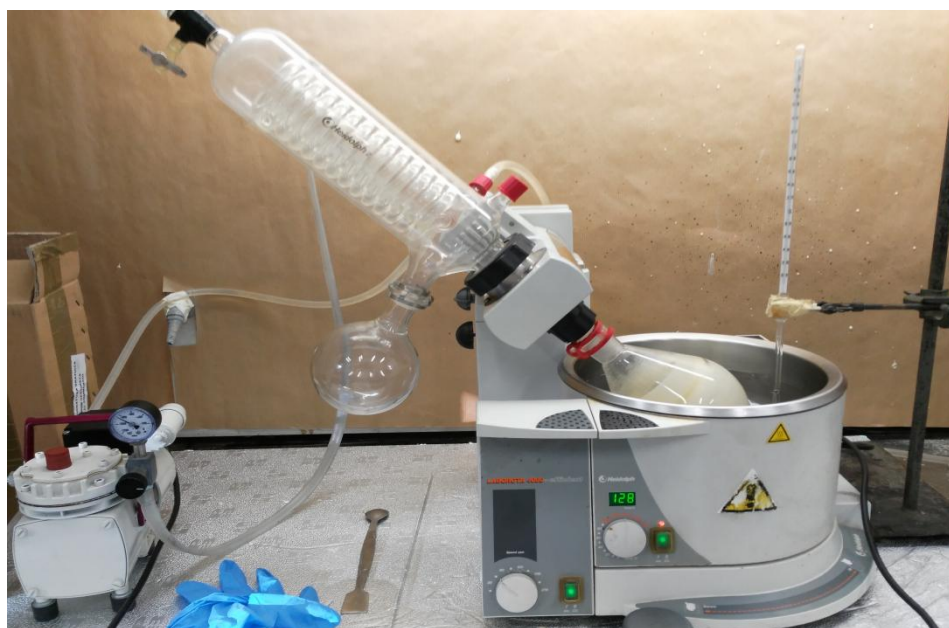


Figura 6.7 – Strumentazione utilizzata per l'evaporazione di EG. Da destra a sinistra: Rotovapor con bagno ad olio, termometro, condensatore ad acqua controcorrente, becker di raccolta glicole e pompa da vuoto;

Si imposta inizialmente una temperatura del bagno di 115°C ed una rotazione di 60 rpm. Iniziata l'operazione e giunti ai 115° la miscela non mostra segni di ebollizione. Si decide quindi di aumentare la temperatura gradualmente, a step di 10°C, e di aumentare la velocità di rotazione, fino ad un massimo di 120 rpm: a velocità superiori il pallone agita troppo l'olio, che rischia di uscire dal bagno che lo contiene. A 135° iniziano ad osservarsi delle incrostazioni di carica nelle regioni di

superficie prossime al collo del pallone. A circa 140°-145° si genera la schiuma formatasi anche durante il processo precedente, ed è necessario abbassare la pressione per evitare che la schiuma risalga il condensatore del Rotovapor. La temperatura è stata aumentata fino a 180° con concomitante calo di vuoto, da 0.8bar a 0.4bar. È stato anche addizionato un antischiuma (in rapporto 1:2 con la carica), ciononostante i fenomeni verificatisi nei casi precedenti continuano a ripetersi.

6.2.3 Evaporazione con piastra riscaldante magnetica

Come ultimo tentativo si è deciso di utilizzare una piastra riscaldante magnetica per far lentamente evaporare sotto cappa la miscela. Le condizioni operative impiegate prevedono una temperatura di 150°C e pressione atmosferica. La miscela è stata disposta in un pesafiltri in vetro pyrex a forma cilindrica e dalla grande area di base, avente quindi una grande interfaccia piastra-vetro per un riscaldamento più efficace. La miscelazione è stata garantita da un magnete, con velocità di rotazione regolabile. L'apparecchiatura impiegata è illustrata in Figura 6.8.



Figura 6.8 – Strumentazione utilizzata per l'evaporazione di EG: piastra riscaldante magnetica con termometro;

La miscela è stata mantenuta a svaporare per 150 minuti a 150°C. La diminuzione di peso osservata è modesta, con una perdita in peso di 10 g/h. Successivamente la temperatura è stata impostata a 200°C, temperatura superiore a quella di ebollizione del glicole, e mantenuta tale per circa 120 minuti. Ad occhio nudo si percepisce un sensibile aumento della portata di EG evaporante, ed osservando in sezione il pesafiltri si osserva una forte stratificazione: a contatto con la piastra si forma uno strato spesso di bolle trasparenti di EG, mentre in superficie si ritrova una schiuma densa e giallastra contenente tutta la nanocarica della miscela. Alla fine del processo di evaporazione, il

residuo non è più liquido, ma una pasta oca molto densa e viscosa. La concentrazione di nanocarica è quadruplicata, passando dal 7.4% pre-evaporazione a 28.2% post-evaporazione. Dei tre processi effettuati e descritti, quest'ultimo è l'unico ad assicurare una (quantomeno parziale) concentrazione della miscela.

La pasta ottenuta dal processo di concentrazione è stata sottoposta ad analisi XRD. In Figura 6.9 si riporta il confronto tra il campione sonicato e quello concentrato.

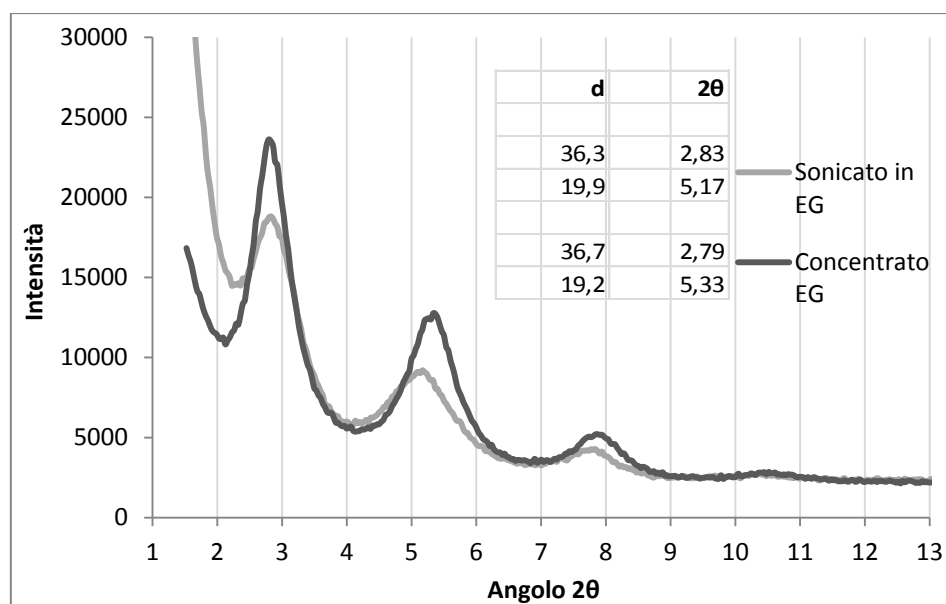


Figura 6.9 – Diffratogramma relativo a campione di D72T sonicata in EG e campione post-concentrazione;

Ciò che si osserva è una maggior intensità nei picchi del campione concentrato. I picchi sono più nitidi perché il concentrato ha una concentrazione maggiore di Dellite al suo interno, è più denso ed i raggi penetrano meno a fondo. Per tale motivo i picchi risultano più stretti e alti. Non ci sono variazioni significative della posizione dei picchi, stando ad indicare che il processo di concentrazione non ha stravolto la struttura cristalline presenti nella miscela D72T/EG.

Considerando che:

- la concentrazione ottenuta dalla miscela soggetta al processo di evaporazione è del 28.2%;
- la quantità di DIDP da inserire per poter ottenere gomme confrontabili è di 14 phr;
- la quantità standard in grammi di nanocarica da inserire nella mescola per ottenere quantità percentuali confrontabili con le altre gomme (2.2% sul totale) è fissata;

Ne consegue che la quantità di glicole inevitabilmente inserito in ricetta è 8.6 phr, circa il 5.6% del peso totale. Nelle altre gomme contenenti EG, prodotte tramite processo standard, la quantità di glicole aggiunto in mescola ammonta al 7.8% (12.5 phr), quantità leggermente superiore. Si ricorda che per tali gomme una sorta di concentrazione è stata effettuata lasciando sedimentare la carica e rimuovendo dalla superficie il glicole, giungendo da una concentrazione del 7.4% ad una del 21.7%. È lecito quindi aspettarsi dei carichi a rottura leggermente superiori per questa gomma a carica concentrata rispetto alle gomme a processo standard con carica sedimentata, in virtù della minore

quantità di glicole presente nella gomma. In Tabella 6.3 si confrontano i risultati delle prove a trazione.

Tabella 6.3 –Gomme nanocomposite con D72T sonicata in EG. Differenza nel processo di concentrazione;

Concentrazione via..	phr EG	Carico a rottura	Allungamento a rottura
Sedimentazione	12.5	10.4 ± 0.4	657% ± 20%
Evaporazione	8.6	10.7 ± 0.3	652% ± 14%

Come previsto, diminuendo il contenuto di glicole presente nella gomma il carico a rottura aumenta leggermente. L'allungamento a rottura, anche per questa gomma contenente EG, cala lievemente al crescere del carico. In linea teorica, riuscendo a concentrare la carica a concentrazioni molto superiori (riducendo quindi il glicole in ricetta) i carichi a rottura dovrebbero risultare ulteriormente migliorati, anche più alti di quelli delle gomme con carica sonicata in DIDP.

È stata condotta un'analisi XRD anche al campione di gomma vulcanizzata ottenuta con la carica prima sonicata in glicole e poi concentrata, per osservare se il processo di compounding della miscela abbia in qualche modo potuto modificare il d-spacing della D72T e se siano visibili delle differenze rispetto al campione di gomma vulcanizzata contenente D72T sonicata in DIDP. In Figura 6.10 si osserva il confronto tra la miscela EG/D72T concentrata e la relativa gomma vulcanizzata.

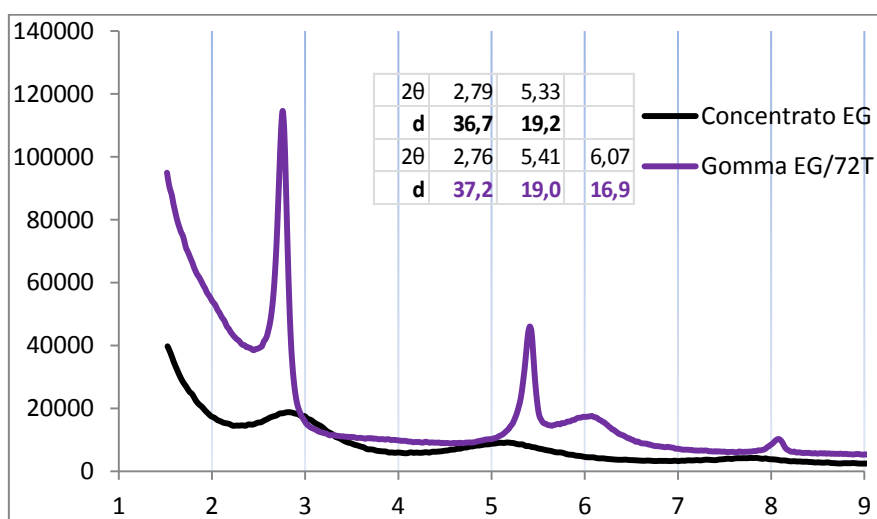


Figura 6.10 - D72T concentrata in EG (nero) e relativa gomma vulcanizzata (viola);

Anche in questo campione di gomma sono ben visibili i picchi acuti e intensi attribuibili ad altri additivi della gomma, come affermato in §5.7.2. I picchi del campione concentrato, larghi e poco intensi, si ritrovano ad angoli simili a quelli dei picchi del campione di gomma: si ipotizza quindi, come per il confronto di Figura 5.22, che i picchi della nanocarica non siano visibili perché oscurati dalla maggiore intensità dei picchi degli additivi della gomma. In questo caso però la larghezza di tali picchi sembra essere notevolmente inferiore a quella dei picchi del campione concentrato.

Inoltre non si può non notare la presenza di un picco aggiuntivo nella gomma contenente EG, situato ad angolo $2\theta \approx 6^\circ$ e corrispondente ad una distanza di 16.9 \AA .

Per comprendere al meglio la natura di questi picchi, si analizza in Figura 6.11 il confronto tra le due gomme vulcanizzate: quella ottenuta da sonicazione in DIDP e quella ottenuta da sonicazione in EG.

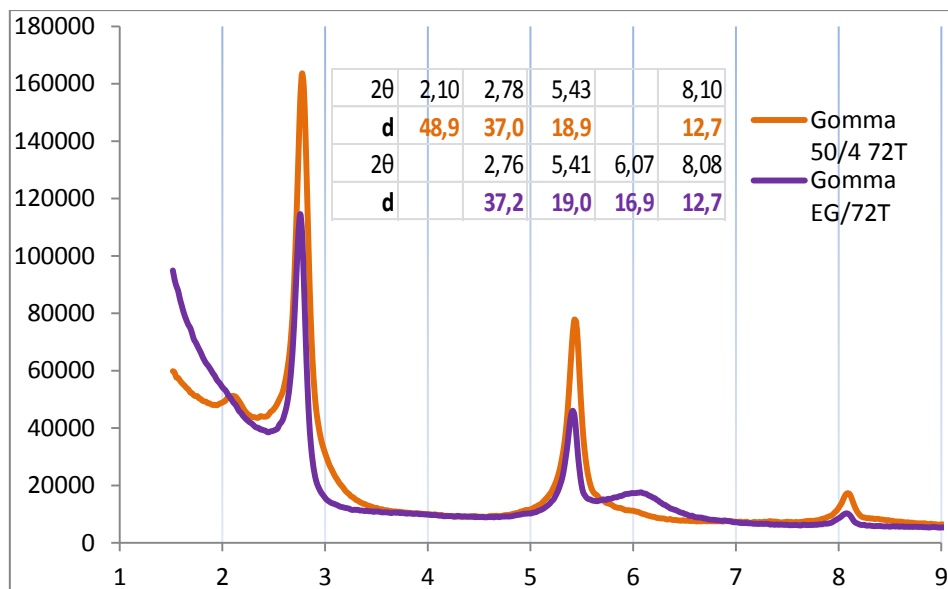


Figura 6.11 - Gomme vulcanizzate DIDP/D72T (arancio) ed EG/D72T(viola);

Dal confronto di Figura 6.11 si osservano rilevanti differenze:

- Il picco viola della gomma EG/D72T corrispondente a circa 17 \AA non è presente nella gomma DIDP/D72T;
- Il picco arancio a bassissimo angolo della gomma DIDP/D72T non è presente nella gomma EG/D72T;
- I tre picchi in comune tra le due gomme sono molto più intensi degli altri e sono perfettamente allineati;
- La larghezza dei picchi in comune alle due gomme è maggiore per la gomma DIDP/D72T;

Osservando il campione di gomma contenente EG si riscontra la presenza dei soliti picchi intensi attribuiti agli additivi e del picco, di natura molto diversa, a 16.9 \AA . Tale picco si ritiene sia attribuibile alla D72T: durante le diverse fasi di lavorazione l'organomodifica potrebbe aver abbandonato la posizione interlamellare ed essersi dispersa nella matrice polimerica o potrebbe essersi parzialmente degradata. La Dellite inorganica rimasta si sarebbe riorganizzata, formando un'unica popolazione di cristalli con d-spacing di 17 \AA . Questo è suggerito anche dalla grande differenza di larghezza dei picchi in comune tra i due campioni: mentre la gomma con D72T sonicata in DIDP possiede al suo interno diverse popolazioni con d-spacing differenti, la gomma con D72T sonicata in EG presenta un solo picco riconducibile alla Dellite.

La gomma DIDP/D72T, come già affermato, possiede senza dubbio una popolazione di cristalli con d-spacing di circa 37 \AA (consolidato dal picco di 18.9 \AA per $n=2$), ma probabilmente anche una seconda popolazione a d-spacing di 48.9 \AA , relativa al picco a bassissimo angolo. Le due teorie

ipotizzate in §5.7.2 sulla paternità di questo picco ad angolo $2\theta=2.1^\circ$ quindi non sembrano più avere la stessa veridicità: la prima riteneva che il picco in questione fosse indipendente dalla Dellite e attribuibile ad un altro ingrediente della gomma, ma se così fosse il picco sarebbe stato ritrovato anche nel campione di gomma EG/D72T, fenomeno non verificatosi; la seconda invece prevedeva la formazione in fase di compounding di un'altra popolazione di cristalli di D72T. Questa seconda teoria, anche grazie al decadimento della prima, sembra essere in definitiva la più accreditata.

Riassumendo, sono state realizzate delle gomme con carica sonicata in Glicole Etilenico anziché in DIDP con l'intenzione di realizzare delle gomme contenenti le stesse percentuali di carica ma minore contenuto di plastificante. Inevitabilmente, sonicando la carica in glicole, se ne aggiunge alla gomma un quantità dipendente dal grado di concentrazione di carica in glicole che si riesce a raggiungere. In questo studio non ci si è spinti oltre il 28.2% di carica in glicole, quindi non sono state realizzate gomme con meno del 5.6% in peso di glicole, percentuale decisamente alta per un ingrediente che non apporta contributi positivi alla gomma ma anzi ne abbassa la temperatura di degradazione e ne riduce le proprietà meccaniche. Con tutta probabilità, riuscendo a concentrare maggiormente la carica e, conseguentemente, riducendo il contenuto di glicole in gomma si potrebbero ottenere delle prestazioni meccaniche ulteriormente incrementate.

Conclusioni

In questo progetto di tesi è stato preso in considerazione il Polietilene Clorurato (CPE), un materiale polimerico reticolabile tramite perossido ed impiegato da Aristoncavi s.p.a. come guaina di rivestimento per alcune tipologie di cavi elettrici. L'obiettivo dello studio è quello di rinforzare l'elastomero con cariche inorganiche di dimensioni nanometriche, dette nanocariche, per realizzare presso il laboratorio tecnologico dell'azienda delle gomme nanocomposite dalle implementate proprietà meccaniche e termiche.

Le nanocariche impiegate sono dei silicati a struttura lamellare organo-modificati (OMLS), appartenenti alla famiglia delle *Smectiti* e commercializzate con il nome di *Delliti*. Le *Delliti* originariamente hanno granulometria dell'ordine di grandezza del micrometro: per possedere dimensioni nanometriche necessitano di un trattamento in grado di disgregare i clusters di carica ed esfoliare le singole lamelle di silicato. Il trattamento, messo a punto in questo studio e condotto presso il laboratorio di Ingegneria dei Polimeri dell'università di Padova, prevede di sottoporre ad onde ultrasoniche una miscela carica-plasticante premiscelata meccanicamente. Tale procedura si ritiene sia in grado di disperdere e disaggregare adeguatamente la carica nel plasticante DIDP (diisodecil-ftalato), impiegato successivamente in fase di compounding della gomma, e di esfoliarne ottimamente le lamelle.

Sono state considerate tre differenti nanocariche: una *Smectite* naturale purificata, la *Dellite HPS*, e due *Smectiti* modificate con un compatibilizzante organico: la *Dellite 72T* e la *Dellite 43B*. La prima delle ultime due possiede un compatibilizzante puramente alifatico, mentre la seconda uno parzialmente alifatico e parzialmente aromatico.

Nel corso dello studio è stata individuata la tipologia di nanocarica, tra quelle esaminate, più adatta alla matrice elastomerica del CPE, ricercandone un range di dosaggio appropriato ed abbinandone un opportuno contenuto di plasticante, in funzione delle proprietà termo-meccaniche desiderate. Si sono, quindi, quantificati i miglioramenti ottenuti in termini prestazionali e si è valutata l'effettiva applicabilità industriale di queste mescole nanocomposite relativamente al contesto aziendale in questione.

Nella prima parte dello studio l'attenzione è concentrata sull'individuazione e l'ottimizzazione del processo di realizzazione delle gomme nanocomposite a base CPE. È stato considerato il processo standard di realizzazione della gomma CPE già in uso in azienda ed è stato integrato con il processo di preparazione della carica. Il pretrattamento è stato ottimizzato in termini temporali, energetici e di concentrazione. Sono state riscontrate alcune complicanze nel processo di sonicazione, legate all'ampiezza d'onda ultrasonica ed al volume massimo processabile, tuttavia il fattore rivelatosi più vincolante è stato il limite massimo di concentrazione di carica nella miscela da sonicare. Processare una miscela con oltre il 15% in peso di carica in DIDP è risultato tutt'altro che agevole: data la grande viscosità che il mezzo acquista in pochi minuti di sonicazione, la miscela solidifica nelle zone limitrofe alla fonte di onde ultrasoniche, mentre resta liquida in prossimità delle pareti

del becker che la contiene. Questa disomogeneità nel fluido sonicato ostacola la corretta erogazione di energia e rende impraticabile il trattamento della carica. Questo limite di concentrazione nella miscela sonicata si ripercuote sulla concentrazione massima di carica addizionabile alla gomma: nella composizione della gomma prodotta, non essendo possibile separare la carica dal plastificante, più alta è la concentrazione di carica che si desidera ottenere e maggiore sarà il contenuto di plastificante. Sfortunatamente, si è osservato come l'aumento del contenuto di plastificante deprime le proprietà termiche e meccaniche della gomma, diversamente dalla nanocariche che invece le rafforzano. Al fine di non snaturare la gomma addizionando troppo plastificante, la concentrazione massima di nanocarica raggiungibile nell'elastomero reticolato è inferiore al 5% in peso. Anche l'efficacia della sonicazione risente molto della concentrazione di carica nella miscela da sonicare: come si evince dalle foto al TEM e dalle misure di viscosità, all'aumentare della concentrazione aumenta il diametro equivalente medio degli agglomerati lamellari all'interno della gomma.

Per quanto riguarda la differenza tra nanocariche, la DHPS ha dimostrato essere resistente al processo di sonicazione, poiché senza organomodifica il plastificante non riesce ad intercalare i silicati lamellari. Tra le due Delliti organomodificate, la D43B è quella che ha condotto a miscele con viscosità e potenze assorbite superiori, mentre la D72T è quella che ha mostrato maggiore predisposizione all'intercalazione del DIDP tra gli strati lamellari ed ha fatto registrare distanze inter-lamellari (*d-spacing*) superiori, pari a 49 Å contro i 40 Å della D43B.

Nella seconda parte dello studio, invece, è stata condotta la caratterizzazione delle gomme nanocomposite realizzate. Si è appreso come l'aggiunta della nanocarica sonicata, in modo particolare la D72T, sia in grado di incrementare notevolmente le proprietà meccaniche, in modo particolare i carichi a rottura, i moduli, l'allungamento a rottura, la resistenza all'abrasione ed alla lacerazione. Il carico a rottura ed i moduli delle gomme caricate con poche percentuali in peso di D72T (2.2-3.3%) e contenenti gradi di plastificazione medio-alti (30-50phr di DIDP) aumentano del 15-30% rispetto alle relative gomme non caricate. A tale incremento dei carichi a rottura corrisponde un contemporaneo incremento degli allungamenti a rottura del 10-15%: la causa di questo fenomeno è attribuibile all'interazione carica-matrice e si spiega con un effetto sinergico di orientazione delle lamelle e scivolamento di catena. Anche grazie al supporto fornito dalle foto al TEM, si ritiene che un'adeguata dispersione della carica sia in grado di andare a creare delle strutture secondarie che legano la grande area superficiale del filler con le catene elastomeriche e favoriscono lo scorrimento di tali catene lungo la direzione di orientazione delle lamelle. La buona compatibilità della carica organomodificata con l'elastomero ed il processo di reticolazione incrementano rispettivamente il numero di legami secondari e primari tra le catene, ritardando la rottura per trazione e shiftandola ad allungamenti superiori. Anche le analisi DMA e l'altezza dei picchi delle funzioni $\tan\delta$ confermano la maggiore elasticità della gomma nanocomposita rispetto alla gomma non caricata. Addizioni di nanocarica alla gomma superiori al 2.2-3.3% producono delle saturazioni legate all'agglomerazione della carica, che coincidono con delle riduzioni dei carichi e dell'allungamento.

Nonostante le foto al TEM evidenzino gradi di esfoliazione leggermente inferiori, la Dellite 72T fornisce, in generale, prestazioni meccaniche superiori alla D43B, e questo si ritiene sia dovuto alla maggiore compatibilità dell'organomodifica prettamente alifatica con la matrice idrocarburica rispetto a quella parzialmente aromatica.

Tanto le prove a trazione quanto le foto al TEM evidenziano la grande differenza tra carica non sonicata e carica sonicata. A seconda della quantità di plastificante, i carichi a rottura dei campioni contenenti carica non sonicata sono inferiori del 10-20% rispetto ai campioni con carica sonicata. La granulometria dei primi è dell'ordine del micron, diversamente da quella dei secondi, aventi aggregati di poche unità lamellari con diametro equivalente di 100-200nm e buona parte delle lamelle completamente esfoliate.

Per quanto riguarda le proprietà termiche, le gomme nanocomposite prodotte mantengono ottimi allungamenti a rottura anche a temperature di -50°C . La resistenza alla fiamma delle gomme nanocomposite è anch'essa incrementata rispetto alle gomme nanocomposite, nonostante la nanocarica di per sé non sia un antifiamma. Gli indici di ossigeno delle gomme caricate aumentano da 0.5 a 2 punti a seconda della quantità di plastificante: maggiore è il contenuto di DIDP e minori risulteranno essere l'indice di ossigeno e l'effetto antifiamma della nanocarica.

Il grande limite di questo studio è quindi quello di non poter sonicare grandi quantità di carica senza rinunciare ad un elevato dosaggio di plastificante all'interno della gomma finale. Al tempo stesso, un eventuale processo di rimozione del plastificante non è percorribile, grazie all'elevata viscosità delle miscele sonicate. Si è pensato quindi di condurre la sonicazione della carica in un fluido meno viscoso del DIDP, il Glicole Etilenico (EG), e di concentrare successivamente la miscela sonicata per ridurre il più possibile la quantità di glicole, incompatibile con la gomma, da inserire in ricetta. Sono state intraprese diverse modalità di concentrazione, dalla sedimentazione all'evaporazione, ma le proprietà meccaniche della gomme così realizzate sono risultate essere sulla falsariga di quelle delle gomme nanocomposite con carica sonicata in DIDP, e la quantità di EG minima addizionata alla gomma è del 5.6%, ancora troppo alta. Se, in linea teorica, si riuscisse a limitare il contenuto di EG aggiunto in ricetta o, allo stesso modo, ridurre il contenuto di plastificante nelle gomme con carica sonicata in DIDP, si ritiene si otterrebbero delle proprietà meccaniche ulteriormente incrementate.

Lo studio condotto sulle gomme nanocomposite a base CPE rappresenta un ottimo trampolino di lancio per una futura applicazione relativamente alla realtà industriale in questione. L'aggiunta di nanocarica permette di incrementare le proprietà termiche e meccaniche delle gomme senza stravolgerne la reologia: la viscosità Mooney, le curve reometriche, le temperature di degradazione e la temperatura di transizione vetrosa restano pressoché costanti. Da un punto di vista economico e di fattibilità industriale, tuttavia, la realizzazione di queste gomme nanocomposite presenta qualche interrogativo. Relativamente alle materie prime, le nanocariche in questione sono già molto presenti nel mercato globale ed i costi sono dello stesso ordine di grandezza di altri ingredienti presenti in ricetta, come l'antiossidante o il reticolante. Considerando le quantità addizionate, la convenienza economica non ne risulta certo compromessa. L'applicabilità industriale di queste gomme

nanocomposite realizzate in laboratorio dipende principalmente dall'industrializzazione della procedura di preparazione della nanocarica. Il sonicatore impiegato denota dei limiti in termini di volume di fluido processabile e in termini di potenza specifica e si reputa lo scale-up industriale piuttosto complesso. D'altro canto è stato verificato, sulla base dei valori di viscosità e d-spacing lamellare ritrovati in laboratorio, come un miscelatore meccanico ad alti shear-stresses sia altrettanto in grado di fornire l'adeguato contenuto energetico per frammentare ed esfoliare le lamelle di nanocarica e, allo stesso tempo, si reputa questa apparecchiatura più adatta a scale-up per un'applicazione industriale.

Riferimenti Bibliografici

- [2] G. Artusi, G. Baldi (2001), I cavi elettrici per impianti civili e industriali: criteri di scelta, d'installazione e d'impiego. Varese (Italia).
- [3] K. Nagdi (1987), *Manuale della gomma*. Milano (Italia).
- [4] C.M. Blow, C. Hepburn (1993), *Manuale di tecnologia della gomma*. Milano (Italia).
- [5] A.J. Varma, S.V. Deshpande, P. Kondapalli (1999), *A comparative study of the thermal behavior of PVC, a series of synthesized chlorinated polyethylenes and HDPE*. Polymer Degradation and Stability.
- [6] N. Stipanelov, Vrandecic, I. Klaric, T. Kovacic (2003), *Thermooxidative degradation of poly vinyl chloride/chlorinated polyethylene blends investigated by thermal analysis methods*. Polymer degradation and stability.
- [7] C. Broekaert, S. Peeterbroeck, S. Benali, F. Monteverde, L. Bonnaud, M. Alexandre, P. Dubois (2007), *Chlorinated polyethylene/layered silicate nanocomposites: Poly(*ε*-caprolactone)-based "masterbatch" approach*. European Polymer Journal.
- [8] S. Benali, S. Peeterbroeck, P. Brocorens, F. Monteverde, L. Bonnaud, M. Alexandre, R. Lazzaroni, P. Dubois (2008), *Chlorinated polyethylene nanocomposites using PCL/clay nanohybrid masterbatches*. European Polymer Journal.
- [9] ISO 289-1 (2005), Rubber, unvulcanized - Determinations using a shearing-disc viscometer, Part 1: Determination of Mooney viscosity.
- [10] EN 60811-1-1 (2001), Proprietà meccaniche allo stato naturale.
- [11] DIN VDE 0472-613, Resistenza allo strappo – Prova di lacerazione secondo normativa tedesca.
- [12] DIN VDE 0472-605, Resistenza all'abrasione – Prova di abrasione secondo normativa tedesca.
- [13] EN 60811-2-1 (2001), Proprietà dopo immersione in olio minerale.
- [14] EN 60811-1-2 (2001), Proprietà dopo invecchiamento in stufa ad aria.
- [15] EN 60811-1-4 (2001), Prova di allungamento a bassa temperatura.
- [16] CEI 20-22/4 (1995), Determinazione dell'indice di ossigeno.
- [17] S. Besco, *Ottimizzazione formulativa e di processo nella sintesi di tecnopolimeri nanocompositi*. Padova (Italia).
- [18] S.M. Whittingham, A.J. Jacobson (1982), *Intercalation chemistry*. Academic press, New York.
- [19] M. Alexandre, P. Dubois (2001), *Material science and Engineering*.
- [20] E. Hackett, E. Manias, E.P. Giannelis (1998), *Chem. Phys.*
- [21] Schede tecniche di Dellite 72T, Dellite 43B, Dellite HPS, Laviosa chimica mineraria, Livorno (Italia).

- [22] C. Wan, X. Bao, F. Zhao B. Kandasubramanian, M.P. Duggan (2008), *Morphology and Properties of Silane-Modified Montmorillonite Clays and Clay/PBT Composites*. Journal of Applied Polymer Science.
- [23] K. Song, G. Sandi (2001), *Characterization of montmorillonite surfaces after modification by organosilano*. Clays Clay Miner.
- [24] A.L. Poli, T. Batista, C. Schmitt, F. Gessner, M.G. Neumann (2008), *Effect of sonication on the particle size of montmorillonite clays*. Journal of Colloid and Interface Science.
- [25] S.P. Katdare, V. Ramaswamy, A.V. Ramaswamy (2000), *Factors affecting the preparation of alumina pillared montmorillonite employing ultrasonics*. Microporous and Mesoporous Materials.
- [27] K. Emmerich, F. Wolters, G. Kahr, G. Lagaly (2009), *Clay Profiling: the classification of Montmorillonites*. Clays and Clay Minerals, Vol 57.
- [28] D. Moore, R.C. Reynolds (1997), *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd ed. Oxford, New York.
- [29] *X-ray-powder-diffraction*. LezioniPanalytical.pdf.
- [30] A. Das, K. Werner Stöckelhuber, R. Jurk, D. Jehnichen, G. Heinrich (2010), *A general approach to rubber–montmorillonite nanocomposites: Intercalation of stearic acid*. Applied Clay Science.
- [31] T. Sabu, S. Ranimol (2010), *Rubber nanocomposites: preparation, properties and applications*. John Wiley & Sons, Asia.
- [32] M.R. Islam, M.D.H. Beg, S.S. Jamari (2015), *Dispersion of montmorillonite nanoclays and their effects on the thermomechanical, structural and drying properties of palm oil based coating*. Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering, University Malaysia (Malaysia).
- [34] K.P. Menard (1999), *Dynamic Mechanical Analysis: a practical introduction*. Lybrary of Congress (U.S.A.).
- [35] K.G. Gatos, N.S. Sawanis, A.A. Apostolov et al. (2004), *Nanocomposite formation in hydrogenated nitrile rubber (HNBR)/organo-montmorillonite as a function of the intercalant type*. Macromolecular Materials and Engineering.
- [36] S. Wolf, M.J. Wang (1993), *Carbon black reinforcements of elastomers*. Carbon Black, 2nd edn, New York.
- [37] A. Usuki, A. Tukigase, M. Kato (2002), *Preparation and properties of EPDM-clay hybrids*. Polymer.
- [38] Y.P. Wu, Y. Ma, Y.Q. Wang, L.Q. Zang (2004), *Effects of characteristics of rubber, mixing and vulcanization on the structure and properties of rubber/clay nanocomposites by melt blending*. Macromolecular Materials and Engineering.
- [39] J. T. Kim, T.S. Oh, D.H. Lee (2003), *Preparation and characteristics of nitrile rubber nanocomposites based on organophilic layered clay*. Polymer International.

- [40] W.G Hwang, K.H. Wei, C.M Wu (2004), *Mechanical, thermal and barrier properties of NBR/organo-silicate nanocomposites*. Polymer Engineering and Science.
- [41] Y.W. Chang, Y. Yang, Y. Ryu, C. Nah (2002), *Preparation and properties of EPDM/organomontmorillonite hybrid nanocomposites*. Polymer International.
- [42] C. Borriello, A. De Maria, M. Schwarz (2010), *Compatibilizzazione di nanocariche inorganiche per la preparazione di compositi polimerici*. <http://old.enea.it>.
- [44] CM. Koo, SO. Ham, KH. Kim, IJ. Wang, D. Chung, D. Kim, W. Zin (2002), *Macromolecules*.
- [45] A. Das, R. Jurk, R. Stockelhuber, G. Heinrich (2007), *Rubber curing chemistry governing the orientation of layered silicate*. Express Polymer Letters.
- [46] R. H. Perry, D. W. Green (2008), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th edition, McGraw Hill, New York (U.S.A.).

Sitografia

- [1] (<http://www.aristoncavi.com>),(ultimo accesso: aprile 2016);
- [26] (<http://www.urai.it/ftp/app/viscosimetria/corso/corso.pdf>),(ultimo accesso: marzo 2016).
- [33] (http://www.tainstruments.co.jp/application/pdf/Thermal_Library/Applications_Notes), (ultimo accesso: febbraio 2016).
- [43] (<http://pubs.rsc.org/is/content/articlehtml/2015/sc/c5sc00518c>),(ultimo accesso: marzo 2016).

Ringraziamenti

Con la stesura della tesi di laurea e relativa discussione si conclude una carriera universitaria davvero ricca di gioie e soddisfazioni. Certo, non sono mancati gli ostacoli, ma tutti i piccoli intoppi incontrati in questo cammino hanno preparato il terreno a più grandi vittorie. Se sono riuscito a perseguire e raggiungere questo splendido traguardo, è perché sono stato supportato da una squadra invincibile di familiari, amici e colleghi, che hanno sempre creduto in me e non mi hanno mai negato il loro supporto.

Ringrazio vivamente il Prof. Modesti, che mi ha seguito con interesse ed è stato in grado di ritagliarmi del tempo anche quando il tempo non c'era. Ringrazio Carlo, sempre pronto e disponibile, e ringrazio Romeo, per non essersi mai tirato indietro ed aver assecondato ogni mia più strampalata intuizione. Un sentito grazie lo rivolgo a Federico, dal quale ho appreso molto da importanti analisi. Ringrazio tutto lo staff del laboratorio di Ingegneria dei Polimeri dell'università di Padova, per aver condito i miei esperimenti con allegria e professionalità.

Gran parte dei sei mesi da tesista li ho trascorsi come stagista in Aristoncavi. Lì, ho avuto la fortuna di incontrare delle persone che presto si sono rivelate molto più che professionisti. Un enorme ringraziamento lo rivolgo a Matteo, che mi ha costantemente seguito e sostenuto, e che in pochi mesi, con simpatia e semplicità, ha saputo trasmettermi la passione e l'entusiasmo che mette nel suo lavoro. Non meno grande è il grazie che dedico ad Andrea, che come un fratello maggiore, paziente e disponibile, mi ha insegnato a muovermi nel contesto aziendale. Ringrazio Franco che, con una battuta pronta ed un sorriso sincero, non mi ha mai negato il suo aiuto. Ringrazio Paolo, Fabiano, Nicola, Edo e Sandro che, durante il lavoro e in pausa pranzo, mi hanno fatto sentire uno di loro.

Questa avventura, tuttavia, non è iniziata 6 mesi orsono, ma ben prima, quando tra i banchi della Luzzatti ho preso i primi appunti e incontrato nuovi amici. Voglio ringraziare tutti i compagni di corso con i quali ho condiviso la vita universitaria, in particolare Mirko, Marco, Martino, i Davidi, Jack e tutti i Duri.

Desidero ringraziare tutti gli amici della compagnia e i compagni di Branca per aver vissuto con me numerosi momenti di festa e serate di spensieratezza.

I sostenitori numeri uno sono sempre stati i miei familiari, ai quali dedico questo traguardo. Sempre interessati e coinvolti in quel che ho fatto, mi avete incoraggiato e sostenuto quando ne avevo più bisogno e mi avete caricato prima di ogni battaglia, zii e cugini, nonni e Andreino. Mamma e Papà, grazie di averci messo tutti voi stessi, so che siete fieri di me e sapete che questa vittoria è tanto mia quanto vostra.

Infine, ringrazio colei che da quando è entrata nella mia vita l'ha completamente stravolta, arricchendola di gioia e inondandola d'amore. Fra, il tuo sorriso spazza via le mie incertezze e mi dà la grinta giusta per affrontare le difficoltà. Sei un raggio di sole che buca le nuvole.

Un grande bacio lo mando al nonno Giò, che mi guida dall'alto e che già sapeva come sarebbe terminata questa grande, fantastica avventura.

