

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN

SCIENZA DEI MATERIALI

**Tesi di laurea magistrale**

**Riciclo di gomma mediante devulcanizzazione  
per la produzione di nuove mescole**

*Relatrice: Prof. Alessandra Lorenzetti*

*Correlatore: Dr. Emanuel Guazzo*

*Laureando: DAVIDE TASINATO*

Anno Accademico 2022-2023



# Indice

<b>Ringraziamenti</b> .....	1
<b>Abstract</b> .....	2
<b>Introduzione</b> .....	3
<b>1. Processi produttivi e di riciclo della gomma</b> .....	5
1.1. Composizione delle mescole .....	5
1.2. Vulcanizzazione .....	13
1.3. Processo produttivo di gomma reticolata .....	19
1.4. Processi di devulcanizzazione .....	22
<b>2. Procedimenti e strumentazione usata per la caratterizzazione</b> .....	27
<b>3. Risultati del processo di riciclo di gomme EPDM</b> .....	35
3.1. Caratterizzazione devulcanizzato .....	35
3.2. Prove di laboratorio .....	36
3.3. Prove di linea .....	45
3.4. Test con solventi .....	47
3.5. Compression-Set .....	55
3.6. DSC .....	56
<b>4. Risultati del processo di riciclo di gomma naturale (NR)</b> .....	63
4.1. Caratterizzazione devulcanizzato .....	64
4.2. Prove di laboratorio .....	64
4.3. Prove di linea .....	67
4.4. Test di swelling .....	68
4.5. Compression-Set .....	71
4.6. Test di Invecchiamento .....	72
<b>5. Conclusioni</b> .....	75
<b>Bibliografia</b> .....	79



## **Ringraziamenti**

Volevo ringraziare innanzitutto Emanuel Guazzo e Carolina Zancanella che mi hanno accolto nel reparto di Ricerca e Sviluppo dell'azienda MTG S.p.A. Ho davvero apprezzato il tempo che mi è stato dedicato ed i momenti più didattici nei quali ho potuto approfondire la mia conoscenza nel campo degli elastomeri.

Un ringraziamento speciale va anche alla professoressa Alessandra Lorenzetti che attraverso aiuti pratici ma soprattutto alla sua puntuale disponibilità mi ha accompagnato fino a questo momento. Un grazie anche alla professoressa Elena Colusso che, attraverso piccoli accorgimenti e consigli, mi ha permesso di dare maggior valore a questo progetto.

In questo lungo percorso non posso non ringraziare gli amici che mi hanno sostenuto e spronato, ma soprattutto un grande grazie va alla mia famiglia e a Gaia che mi hanno accompagnato ed incoraggiato fino a qui con il loro costante e determinato sostegno.

## **Abstract**

In questo progetto di tesi verranno realizzate diverse mescole in gomma per indagare come cambiano le proprietà meccaniche al variare della percentuale del riciclato presente in mescola. Ottenuta la quantità ottimale di materiale devulcanizzato, sarà poi necessario individuare la quantità ed il tipo di accelerante da aggiungere per riattivare la vulcanizzazione del polimero. Un altro fattore importante da tenere in considerazione sarà quello di riportare tutte le prove di laboratorio su scala industriale, compiendo gli aggiustamenti necessari per rendere la mescola lavorabile anche in grandi quantità.

Quello che verrà presentato in questo progetto è stato svolto all'interno dell'azienda Manifattura Tubi Gomma S.p.A. A livello pratico sono stati raccolti gli scarti di produzione dell'azienda i quali sono stati inviati all'azienda ReUse per procedere con il processo di riciclo. Il materiale inviato è stato riciclato mediante devulcanizzazione secondo un processo attualmente sotto brevettazione.

Le gomme sottoposte a riciclo sono state due: etilene-propilene-diene-monomero (EPDM) ed una gomma naturale (NR) le quali poi sono state reintegrate nelle rispettive mescole vergini. Al fine di caratterizzare le nuove mescole ottenute sono state fatte analisi di: densità, durezza, sforzo a rottura, allungamento a rottura, lacerazione, analisi al reometro, test di swelling, test di resistenza agli acidi, test di invecchiamento, compression-set e analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC). In base ai risultati delle differenti caratterizzazioni è stato possibile individuare la mescola ottimale.

I valori ottenuti dalle caratterizzazioni sono stati poi confrontati con gli standard aziendali per verificare la possibilità di produrre tubi con materiale riciclato per le medesime applicazioni nelle quali sono già utilizzate mescole EPDM ed NR.

## Introduzione

Il mercato della gomma non sembra subire grandi crisi, anzi con l'avvento delle auto elettriche si prospetta una crescita soprattutto nel campo dell'automotive ma anche negli articoli tecnici. Per comprendere l'importanza del riciclo in un mercato che mobilita quantitativi così elevati di materiale bisogna partire dalla distinzione fra la gomma naturale e le gomme sintetiche.

La gomma naturale si ricava dalle piantagioni di *Hevea Brasiliansis* facendo un'incisione sulla corteccia della pianta e raccogliendone il lattice dal quale si ricava la gomma. Secondo le stime diffuse dall'ANRPC, l'Associazione dei Paesi produttori di gomma naturale, per il 2023 si prevede di chiudere il raccolto di gomma naturale a circa 14,9 milioni di tonnellate, in crescita del 2,7% rispetto al 2022. Il grosso delle piantagioni è situato nell'Africa Equatoriale ma soprattutto nel Sud Est Asiatico, proprio in quest'ultima regione la crescente domanda porta le piccole aziende ad essere assorbite da grandi gruppi. Questo non si traduce però in una miglior organizzazione aziendale, al contrario i grandi proprietari di piantagioni spesso hanno i mezzi ed il potere per sottrarsi alle regole per la gestione del territorio e dell'ambiente provocando consumi eccessivi di acqua, erosione del terreno, utilizzo estensivo di pesticidi, diffusione sempre più spinta della monocoltura che riduce la biodiversità <sup>(1,2)</sup>.

La gomma naturale alimenta in volume il 49% dell'intera produzione di gomma, che per il restante 51% è appannaggio della gomma sintetica, che alimenta un fatturato di circa 23 miliardi di dollari, che entro il 2028/2030 dovrebbe addirittura raddoppiare secondo varie stime di mercato.

Per quanto riguarda la gomma sintetica il problema ambientale si amplifica in quanto questi elastomeri sono legati alla catena di trasformazione del petrolio e delle fonti fossili che vanno ad alimentare le emissioni dannose per il clima. Il grosso della produzione inoltre è stato spostato negli anni in Estremo Oriente provocando un forte ricorso al trasporto navale che va ad aumentare l'impatto sulle emissioni <sup>(1)</sup>.

In quest'ottica globale incentivare il riciclo della gomma ha un'importanza sempre più rilevante.

L'obiettivo della tesi sarà quindi quello di utilizzare della gomma naturale o sintetica, riciclata mediante devulcanizzazione, per ottenere delle nuove mescole. Tali mescole devono

mantenere pressoché inalterate le loro proprietà meccaniche rispetto alle mescole ottenute solamente con gomma vergine, per essere poi utilizzabili nella produzione di tubi in gomma in svariate applicazioni.

# Capitolo 1

## 1. Processi produttivi e di riciclo della gomma

In questo capitolo verranno introdotte le principali gomme utilizzate in commercio e la funzione dei vari composti utilizzati per la produzione delle mescole. Verrà inoltre illustrato il processo produttivo per la realizzazione di quest'ultime e descritto il processo di vulcanizzazione che conferisce alla mescola migliori proprietà meccaniche. Per quanto riguarda il riciclo verrà analizzato lo stato dell'arte dei processi di devulcanizzazione ponendo il focus sul processo in via di brevettazione dall'azienda ReUse, la quale ci ha fornito il materiale devulcanizzato con il quale svolgere la sperimentazione per la realizzazione di nuove mescole.

### 1.1. Composizione delle mescole

La gomma non reticolata è un network di catene polimeriche che si intrecciano tra loro; tali catene interagiscono debolmente fra di loro e dunque, non avendo vincoli, sono libere di scorrere l'una sull'altra quando sottoposte ad uno sforzo, dando al materiale la caratteristica malleabilità della gomma che la contraddistingue dai materiali termoplastici. Quando la gomma va incontro al processo di reticolazione, che nel caso specifico viene indicato come vulcanizzazione, vengono a crearsi dei ponti fra le catene polimeriche che ne conferiscono le caratteristiche tipiche di un elastomero.

Le mescole presentano al loro interno diverse componenti, le principali sono: gomma, additivi e acceleranti.

La gomma è un elastomero, costituito da lunghe catene polimeriche. Queste catene di idrocarburi, dopo il processo di vulcanizzazione, si possono allungare notevolmente per poi recuperare la forma originale, conferendo alla gomma caratteristiche di elasticità e tenacità.

La gomma si suddivide in gomma naturale e sintetica.

La gomma naturale (NR), è ricavata dal lattice di piante tropicali, in particolare dall'albero *Havea brasiliensis*. Attraverso delle incisioni praticate nella corteccia è possibile ricavare il

lattice che contiene circa il 35% di gomma, la quale viene successivamente coagulata e separata dalla fase acquosa residua. L'Havea brasiliensis ha acquisito notevole importanza in quanto è l'unica pianta a contenere un'elevata percentuale di gomma pura ed un quantitativo minimo di altre sostanze, infatti è mediamente costituita dal 95% di poliisoprene e una piccola percentuale di: proteine, acidi grassi e stabilizzanti. La gomma naturale pura è una sostanza idrocarburica ad alto peso molecolare avente la formula  $(C_5H_8)_n$  ovvero l'1,4 *cis* poliisoprene.

Dopo il processo di vulcanizzazione questa gomma presenta un'alta resistenza alla trazione, anche senza l'aggiunta di cariche rinforzanti, ed una notevole elasticità anche a temperature relativamente basse (fino a  $-55^\circ C$ ). Di contro, la notevole presenza di doppi legami, ne limita la resistenza: all'ozono, agli agenti atmosferici e all'invecchiamento.

Dopo lo studio della gomma naturale si è arrivati alla produzione di quella sintetica, la quale viene ottenuta partendo da idrocarburi più semplici che per polimerizzazione e successiva coagulazione generano gomme sintetiche <sup>(3)</sup>.

Le principali gomme sintetiche sono:

- Gomma SBR (stirene – butadiene)

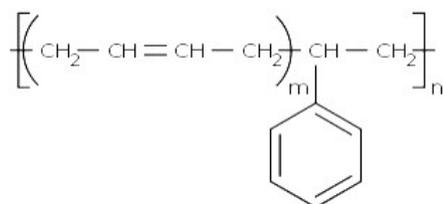


Figura 1 - Formula gomma SBR, formata dalla polimerizzazione del butadiene (a sinistra) e stirene (a destra)

è una gomma sintetica tra le più utilizzate grazie alle sue buone caratteristiche meccaniche in rapporto al prezzo. Il butadiene e lo stirene (figura 1) sono i monomeri base, quest'ultimo è in media presente con una concentrazione del 23,5% ma può essere aumentato se si vogliono implementare le caratteristiche termoplastiche. Le mescole di SBR riescono a raggiungere le stesse caratteristiche meccaniche dell'NR soltanto se miscelate con cariche rinforzanti, tuttavia hanno una migliore resistenza all'abrasione, alle alte temperature e all'invecchiamento, di contro cala l'elasticità e la flessibilità alle basse temperature <sup>(3)</sup>.

- Gomma BR (butadiene)

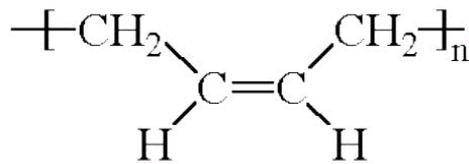


Figura 2 - Formula gomma butadiene

questo polimero è presente nella configurazione *cis* (figura 2) e in quella *trans*, quest'ultima configurazione però non è una gomma, mentre quella *cis* è l'unica gomma sintetica che dopo la vulcanizzazione presenta un'elasticità maggiore alla gomma NR. È sensibile alle temperature elevate mentre presenta un'elevata resistenza all'abrasione ed una notevole flessibilità a basse temperature. Questa miscela viene difficilmente utilizzata da sola vista la sua scarsa lavorabilità (3).

- Gomma IR (isoprene)

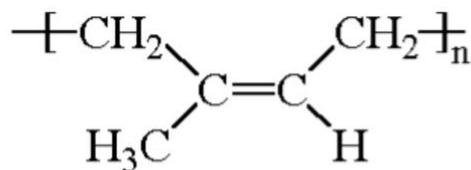


Figura 3 - Formula 1,4 cis - poliisoprene

le caratteristiche di questa gomma dipendono molto dalla percentuale di 1,4 cis poliisoprene (figura 3) presente in miscela, quando si arriva a concentrazioni del 98% le caratteristiche diventano quasi equivalenti alla gomma naturale (NR) descritta prima. Questa gomma è notevolmente più pura del suo equivalente naturale e dunque non sono presenti tutte quelle sostanze contenute nella NR che hanno un effetto accelerante sulla vulcanizzazione, per questo tale miscela necessita di quantitativi maggiori di accelerante per reticolare bene ed ottenere risultati simili alle mescole di NR (3).

- Gomma IIR (isobutilene – isoprene)

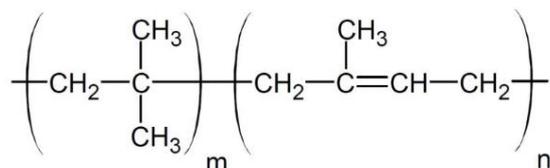


Figura 4 - Formula gomma IIR, composta da poliisobutilene (a sinistra) e poliisoprene (a destra)

è un composto polimerizzato in soluzione di isobutene con piccole percentuali di isoprene (figura 4). Il poliisobutilene è di per sé completamente saturo, dunque l'isoprene viene aggiunto per avere dei doppi legami dove innescare la vulcanizzazione a zolfo. La concentrazione di isoprene nelle mescole più diffuse va dallo 0,6% al 3%, con concentrazioni elevate la vulcanizzazione sarà più rapida ma diminuisce la resistenza all'ozono e all'invecchiamento perché aumenta il grado di insaturazione. I vantaggi di questa gomma sono: bassa permeabilità all'aria e altri gas, buona resistenza a calore, ozono e agenti chimici, migliori caratteristiche elettriche e resistenza all'abrasione e trazione. Gli svantaggi invece sono: limitata elasticità a temperatura normale ed una limitata resistenza alla deformazione per compressione e per trazione (3).

- Gomma EPDM (etilene – propilene – diene)

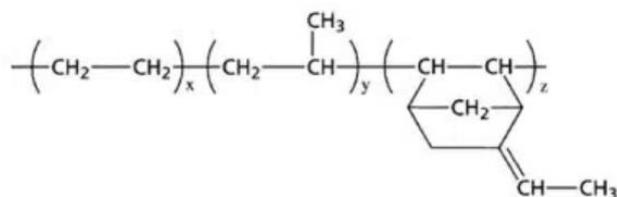


Figura 5 - Formula gomma EPDM, dove il diene utilizzato è l'etildiene norbornene

ottenuta dalla copolimerizzazione di etilene, propilene ed un terzo monomero con due doppi legami (un diene), ad esempio l'etildiene norbornene (figura 5). Le gomme commerciali con la più bassa densità sono copolimeri di etilene - propilene sintetizzati con polimerizzazione Ziegler-Natta o metallocenica. Per introdurre siti di reticolazione non saturi (un ter-monomero non coniugato), vengono impiegati ad

esempio: 1,4 esadiene, etilidene norbornene o dicloropentadiene. Gli EPDM hanno dunque una bassa concentrazione di doppi legami (non supera il 5%), introdotti nel modo appena descritto <sup>(4)</sup>. Grazie alla scarsa presenza di doppi legami questa gomma presenta un basso grado di insaturazione e quindi una buona resistenza all'ozono e agli agenti chimici oltre che al calore e all'invecchiamento; ha anche una buona resistenza alle basse temperature e un buon potere isolante. Di contro non è resistente agli idrocarburi alifatici, aromatici e clorurati <sup>(3)</sup>.

- Gomma NBR (acrilonitrile – butadiene)

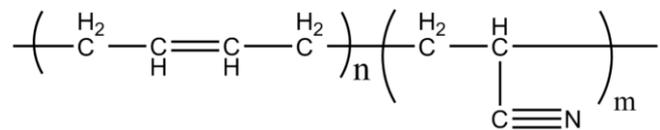


Figura 6 - Formula gomma NBR, composta da butadiene e acrilonitrile

è una gomma insatura basata sulla copolimerizzazione di acrilonitrile e butadiene (figura 6). Fa parte delle gomme polari, ovvero quelle gomme che contengono atomi diversi da C e H o gruppi di essi e quindi creano una polarità nella molecola. Queste mescole vengono generalmente attaccate da sostanze polari chimicamente simili come chetoni o esteri, mentre hanno una grande resistenza al rigonfiamento nelle sostanze idrocarburiche non polari come la benzina e gli oli minerali <sup>(5)</sup>.

Tutte le gomme appena citate devono essere miscelate assieme ad altri componenti come additivi, acceleranti, plastificanti, cariche rinforzanti, per far avvenire il processo di vulcanizzazione e conferire proprietà ottimali: senza questi la gomma avrebbe scarse proprietà meccaniche ed una notevole sensibilità alla temperatura.

### Additivi

Gli additivi sono dei composti chimici di matrice organica o inorganica che conferiscono determinate caratteristiche chimico-fisiche al polimero e ne facilitano la lavorazione durante il processo che porta al semilavorato (6).

### Cariche rinforzanti

Sono fuliggini o composti minerali, come ad esempio la silice, aggiunti in grande quantità per permettere la lavorazione e ottenere caratteristiche desiderate. Queste cariche hanno un'azione rinforzante e vanno generalmente ad implementare la durezza, lo sforzo a rottura o l'allungamento a rottura. Non esiste una carica che possa migliorare contemporaneamente tutte queste caratteristiche, perciò vengono utilizzate in combinazione fra di loro (6).

### Cariche inerti

Queste cariche, a differenza di quelle rinforzanti, sono utilizzate per lo più come riempitivi per diminuire i costi di produzione, ma possono anche migliorare le proprietà meccaniche (6).

### Pigmenti

Le mescole contenenti delle cariche chiare (non il nerofumo) possono essere colorate in base alle esigenze attraverso pigmenti organici o inorganici. I prodotti inorganici, come ad esempio: l'ossido di titanio, l'ossido ferrico o l'ossido di cromo, non sono solubili nella gomma e neanche nelle sostanze con le quali il prodotto finito viene a contatto (acqua, solventi organici, oli...) per questo motivo questi pigmenti non si rovinano. Inoltre sono molto resistenti alla luce e alle condizioni atmosferiche per cui le loro proprietà rimangono invariate fino all'invecchiamento della gomma. I pigmenti organici invece si distinguono per essere particolarmente brillanti, ma sono sensibili alla temperatura e alla luce e per questo si rovinano facilmente. La maggior parte di essi inoltre è solubile nei solventi, oli e grassi con i quali il prodotto finito può venire in contatto (6).

## Plastificanti

I plastificanti sono inseriti nelle mescole per diverse ragioni:

- Aumentare la plasticità della mescola per migliorarne la lavorabilità;
- Distribuire meglio le cariche;
- Modificare delle caratteristiche del prodotto vulcanizzato come ad esempio la durezza, l'elasticità a basse temperature o il comportamento elastico;

I plastificanti sono generalmente liquidi a temperatura ambiente ma ne esistono anche di solidi ed ognuno di essi, a seconda della natura chimica, produce effetti diversi sulla lavorabilità e sulle caratteristiche della mescola vulcanizzata. Utilizzando piccole quantità (circa il 5%) si migliora generalmente solo la lavorabilità, mentre con quantità maggiori (ad esempio 30%) si influisce anche sulle caratteristiche meccaniche della mescola <sup>(6)</sup>.

## Antinvecchianti

Sono composti organici utilizzati in concentrazioni relativamente basse (dall'1% al 3%) con lo scopo di ritardare l'invecchiamento della mescola. In base alla causa che porta all'invecchiamento possiamo suddividere gli antinvecchianti in:

- Antiossidanti, che proteggono dall'azione dell'ossigeno;
- Antiozonanti, i quali ritardano o impediscono la fessurazione dovuta all'azione dell'ozono;
- Speciali, sono agenti protettivi che impediscono particolari tipi di invecchiamento come ad esempio dalla luce, dalla fatica per schiacciamento, dall'idrolisi ecc. <sup>(6)</sup>.

## Agenti vulcanizzanti

Sono tutte le sostanze che provocano la vulcanizzazione della mescola. L'agente vulcanizzante più utilizzato e conosciuto è lo zolfo, con il quale si può ottenere un processo di vulcanizzazione controllato. Lo zolfo però ha bisogno di gomme che presentano doppi legami nella catena principale per avviare la reticolazione, così negli ultimi decenni sono stati sviluppati nuovi sistemi per la vulcanizzazione di mescole sature. Un altro limite della vulcanizzazione a zolfo è che richiede quantità elevate di zolfo e soprattutto tempi di

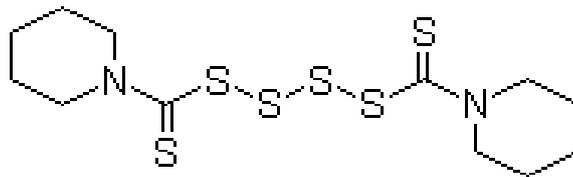
vulcanizzazione lunghi, per questi motivi vengono utilizzati anche degli acceleranti organici. La quantità di zolfo utilizzata influisce sulle caratteristiche meccaniche del vulcanizzato: dosi elevate peggiorano l'invecchiamento e l'allungamento a rottura, mentre aumentano il carico a rottura poiché le catene polimeriche sono interamente reticolate <sup>(6)</sup>.

### Acceleranti

Gli acceleranti sono composti organici utilizzati per facilitare il processo di vulcanizzazione della gomma diminuendone la durata ma soprattutto diminuendo la quantità di agente vulcanizzante (in particolare zolfo) da utilizzare <sup>(6)</sup>.

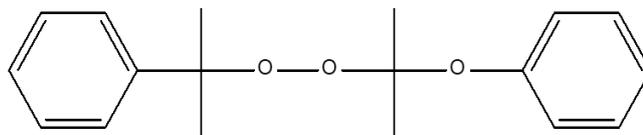
Gli acceleranti utilizzati in questo lavoro nelle prove fatte con gomma EPDM sono i seguenti:

- Dipentametilentiammetetrasolfuro (DPTT) in *figura 7*



*Figura 7 - Formula DPTT*

- Dicumilperossido in *figura 8*

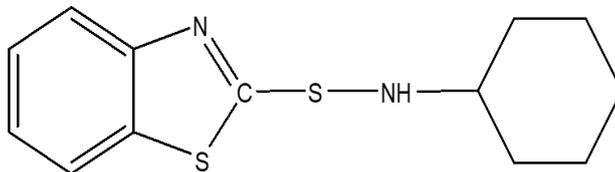


*Figura 8 - Formula Dicumilperossido*

Il primo sfrutta i doppi legami presenti nelle catene polimeriche della gomma per generare dei ponti a zolfo, mentre il secondo genera dei radicali che promuovono una reticolazione con atomi di carbonio fra le catene.

Per le prove con Gomma naturale (NR) è stato utilizzato invece lo zolfo ed il seguente accelerante:

- N-cicloesil-2-benzotiazil sulfenammide (CBS) in *figura 9*



*Figura 9 - Formula CBS*

### Attivanti

Gli attivanti sono sostanze, presenti in dosi limitate, che aumentano l'efficacia degli acceleranti, come ad esempio l'ossido di zinco (<sup>6</sup>).

### Ritardanti di vulcanizzazione

I ritardanti sono sostanze, anch'esse presenti in piccole dosi, che limitano il pericolo di prevulcanizzazione della miscela, senza però aumentare il tempo di vulcanizzazione. Queste sostanze sono inserite nella miscela per evitare un inizio prematuro di vulcanizzazione in fase di lavorazione che ne comprometterebbe la sua lavorabilità. Una miscela prevulcanizzata si dice "scottata" e non può più subire lavorazioni successive (<sup>6</sup>).

## **1.2. Vulcanizzazione**

La vulcanizzazione è un processo chimico attraverso il quale la gomma perde le sue proprietà prettamente plastiche per acquisire un comportamento molto più elastico. Questo avviene, come detto in precedenza, aggiungendo alla gomma degli acceleranti, generalmente a base di zolfo, che per effetto di temperatura e pressione alle quali vengono sottoposti generano dei ponti fra le catene polimeriche della gomma.

Per un materiale polimerico amorfo, sopra la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), quando viene applicata una forza di trazione le catene polimeriche assumono una conformazione

meno raggomitolata e questo porta ad una diminuzione dell'entropia del sistema. Se la trazione viene mantenuta nel tempo, il sistema tende a ritornare allo stato di massima entropia compiendo dei piccoli movimenti ma perdendo la struttura macroscopica. Una volta cessata la trazione il materiale rimane deformato (*figura 10: a-d*).

Con il processo di vulcanizzazione vengono posti dei vincoli, attraverso i ponti a zolfo fra le catene polimeriche, e questo comporta che durante lo sforzo di trazione le catene si allungano ma non recuperano la situazione di massima entropia durante lo sforzo di trazione, diversamente da quanto sarebbe accaduto se la miscela non fosse stata vulcanizzata. A sforzo rilasciato si recupera la conformazione di massima entropia e la forma macroscopica (*figura 10: e-h*). Questo porta la miscela ad un comportamento elastomerico (<sup>7</sup>).

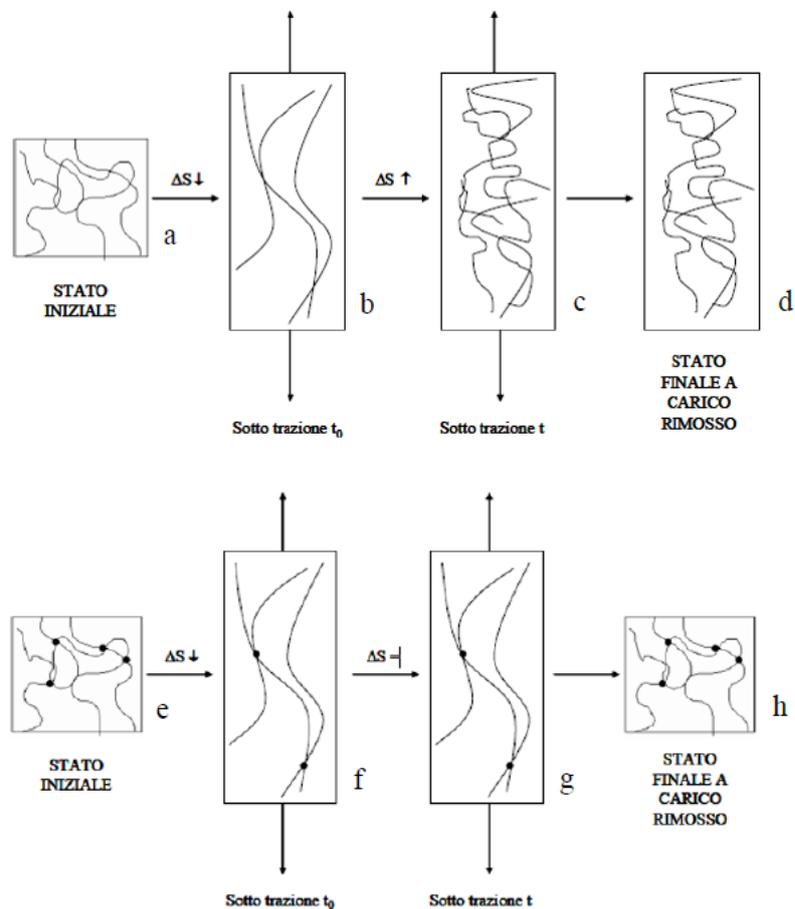


Figura 10 - Comportamento catene senza vincoli e con vincoli quando sottoposte a trazione

Durante il processo di vulcanizzazione si attraversano principalmente tre fasi (figura 11):

- La fase di rammollimento della mescola, causata dalla diminuzione della consistenza del materiale dovuta all'aumento della temperatura del sistema;
- La fase di reticolazione, che avviene subito dopo il rammollimento, quando la mescola comincia a reticolare, aumentando dunque la densità di reticolazione e il comportamento elastomerico;
- La fase di fine reticolazione, quando tutti i ponti fra le catene sono stati generati e la mescola presenta definitivamente caratteristiche elastomeriche.

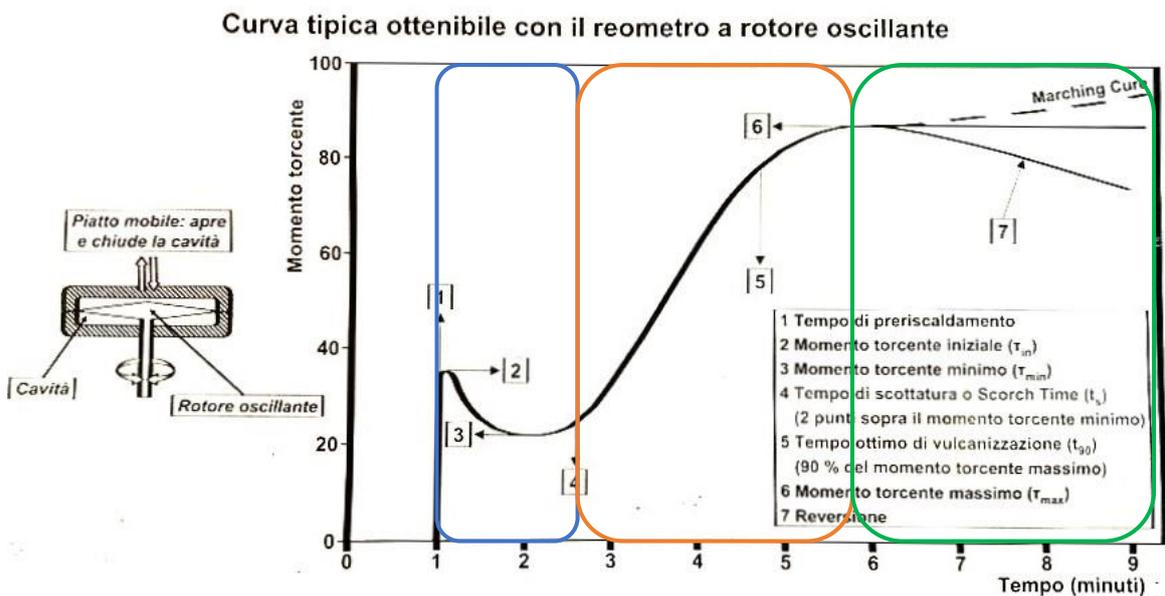


Figura 11 - Curva di vulcanizzazione. Fase di rammollimento (in blu); fase di reticolazione (in arancione); fase di fine reticolazione (in verde)

La terza fase, quella di fine reticolazione, può continuare in tre diversi modi:

- con andamento calante (“reversione”), questo perché il continuo calore fornito porta alla rottura dei legami creati con la reticolazione in quanto il legame a zolfo è termosensibile. Questo andamento è tipico della gomma naturale;
- con andamento piatto, questo avviene solo se ho dei donatori di zolfo e dunque si instaura un equilibrio fra i ponti a zolfo generati e quelli rotti tramite il calore fornito;
- con andamento crescente (Marching curve), questo avviene in presenza di perossidi poiché la reticolazione prosegue finché non ho più radicali (8).

Il processo di reticolazione con acceleranti a base zolfo include un insieme di reazioni chimiche sulle quali non vi è ancora certezza assoluta. Quello proposto in *figura 12* è un probabile processo di reazione che porta alla reticolazione della gomma. Nonostante ciò, quello che è sicuro è il risultato finale, ovvero la formazione di ponti a zolfo tra le catene polimeriche principali.

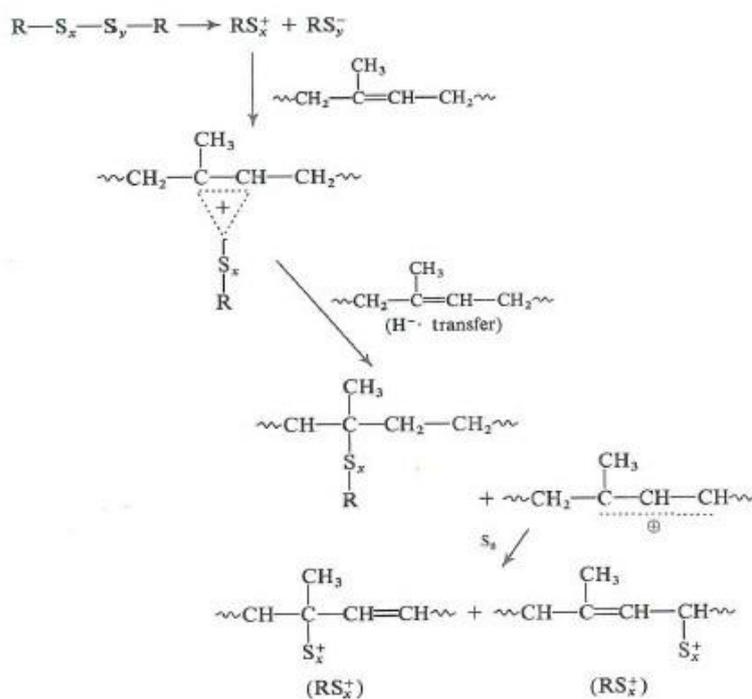


Figura 12 - Reazioni di reticolazione per la vulcanizzazione a zolfo

Lo zolfo agisce sui doppi legami della catena principale per generare dei ponti intercatena e, per questo motivo, lo zolfo in qualità di agente vulcanizzante ha come limitazione che gli elastomeri devono avere catene insature perchè si possa legare creando un legame di reticolazione; da qui nasce la necessità di modificare le strutture dei polimeri affinché contengano doppi legami <sup>(9,10)</sup>.

Nella gomma EPDM ad esempio, il ter-monomero è un diene coniugato contenente il doppio legame. Modulando la sua concentrazione è possibile modulare la distanza tra i legami di reticolazione e quindi tutte le proprietà che ne derivano. Un altro aspetto fondamentale è la lunghezza delle reticolazioni. Lo zolfo crea delle catene polisulfidiche come legami di

reticolazione e la loro lunghezza è inversamente proporzionale al tempo di esposizione al calore della miscela durante la vulcanizzazione. La lunghezza di queste catene influisce ovviamente anche sulle proprietà meccaniche del manufatto: più lunghe sono, più mobilità avranno le catene polimeriche di scorrere l'una rispetto all'altra. Infine la concentrazione di zolfo influisce sulla distribuzione delle lunghezze dei ponti. Mescole vulcanizzate per lunghi tempi con bassa concentrazione di zolfo e acceleranti avranno quindi un'alta percentuale di ponti monosulfidici, i quali conferiscono una maggiore stabilità al calore, un minor compression-set ed un tempo di reversione più lungo, questo grazie ad una migliore stabilità dei legami C-S rispetto ai legami S-S.

Al contrario, i legami polisulfidici conferiscono alla miscela una miglior resistenza alla trazione grazie alla peculiarità dei legami S-S di rompersi in modo reversibile. Le quantità di zolfo variano in base al tipo di gomma o alla sua formulazione. Un eccesso di zolfo può portare ad una non omogenea vulcanizzazione e all'effetto chiamato fioritura: lo zolfo anziché sciogliersi nella gomma e reticolare, migra sulla sua superficie <sup>(11)</sup>.

In assenza di doppi legami che possano fungere da sito di reticolazione si possono utilizzare acceleranti perossidici per avviare la vulcanizzazione. L'utilizzo di perossidi provocherà una reazione radicalica come quella in *figura 13*.

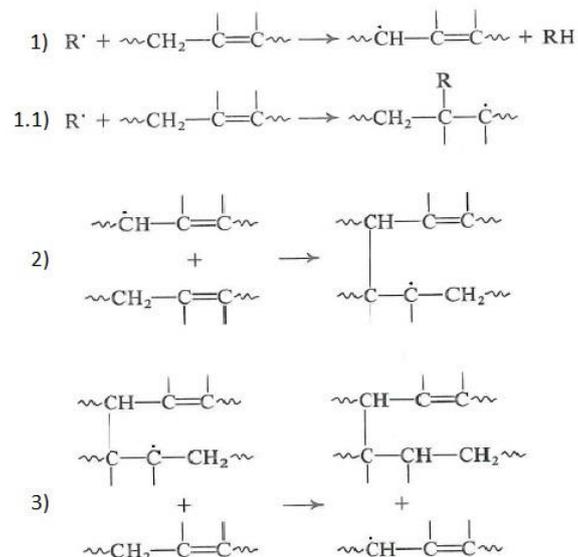


Figura 13 - Reazioni di reticolazione per la vulcanizzazione a perossido

La famiglia dei perossidi è importante principalmente perché possono formare dei ponti anche quando un elastomero non contiene siti per formare giunzioni con altri agenti vulcanizzanti. In altre parole, questo significa che le catene elastomeriche non devono per forza avere dei legami insaturi, come accade per lo zolfo. Manufatti formati con la vulcanizzazione a perossido, possiedono generalmente una buona stabilità al calore e all'invecchiamento e un basso compression-set. Queste qualità sono una manifestazione diretta della composizione chimica delle reticolazioni formate con legami covalenti. I coagenti possono essere generalmente raggruppati in due tipologie secondo il loro contributo alla vulcanizzazione:

- Quelli che aumentano sia il ritmo che lo stato della vulcanizzazione. Sono generalmente sostanze polari, multifunzionali e a basso peso molecolare che reagendo col radicale possono polimerizzare o essere "graffati" sulla catena elastomerica. Includono acrilati multifunzionali, esteri metacrilati e dimaleimmidi, sali di zinco di acidi acrilici e metacrilici;
- Quelli che formano radicali meno reattivi e contribuiscono solo all'avanzamento della vulcanizzazione. Questi sono formati principalmente attraverso l'estrazione di protoni; fanno parte di questa categoria cianurati contenenti allili, isocianurati e ftalati (<sup>9,11</sup>).

I composti chimici considerati fanno parte delle seguenti sottofamiglie: perossidi dialcili, perossidi dialchilici e peresteri. Tra questi, i perossidi dialchilici e benzoato di t-butile mostrano una notevole efficienza nella formazione di ponti; sia il perossido di t-butile che il dicumile reagiscono bene in composti che contengono carbon black, ma poiché il primo è un liquido volatile, il perossido di dicumile è uno degli agenti vulcanizzanti più utilizzati. Durante la reazione, ad una certa temperatura, il perossido si decompone a dare radicali liberi lungo un determinato arco di tempo; questi radicali una volta che trovano un sito di reticolazione lungo la catena polimerica, instaurano un legame e formano quindi un legame di reticolazione; altrimenti il radicale inizia un processo di reazioni "non produttive" (o distruttive) che danneggiano la chimica del sistema. Queste reazioni non produttive sono cineticamente favorite e solo una grande concentrazione di siti reattivi per formare dei ponti può ovviare il problema. Per questo motivo la vulcanizzazione a perossido è più difficile da

controllare e genera sistemi altamente eterogenei o disomogenei. Quindi affinché le reazioni costruttive competano e predominino su quelle distruttive, i coagenti sono necessari per introdurre nel sistema siti molto reattivi e ridurre reazioni deleterie col polimero. Elastomeri derivati dall'isoprene e dal butadiene vengono rapidamente vulcanizzati dai perossidi; ad ogni modo, molte delle proprietà sono inferiori rispetto ad una miscela vulcanizzata con zolfo, ad esempio una vulcanizzazione a perossido produce un reticolo con un alto contenuto di difetti non elastici <sup>(12)</sup>.

Il meccanismo di reazione per la reticolazione inizia con la decomposizione termica del perossido, nel nostro caso, il dicumilperossido decomporrà dando un radicale cumilossilico e uno metilico. Lo step successivo può essere sia l'estrazione di un idrogeno in posizione allilica dalla catena polimerica che l'addizione del gruppo radicalico al legame doppio.

In base alla chimica della catena la reazione 1 prevale sulla 1.1 in *figura 13*, ad esempio le gomme isopreniche prediligono l'estrazione del protone piuttosto che l'addizione. Le reazioni 2 e 3 in *figura 13* descrivono la formazione di un legame di reticolazione senza che il radicale venga consumato, questo garantisce che il processo continui fino alla terminazione per accoppiamento radicalico <sup>(11)</sup>.

### **1.3. Processo produttivo di gomma reticolata**

Il processo produttivo per la realizzazione di un tubo in gomma segue diverse fasi.

Dapprima avviene la produzione della miscela e in seguito l'utilizzo di quest'ultima per la creazione dei tubi. La parte di nostro interesse sulla quale si basa questo progetto di tesi è la prima, in particolare quella che in *figura 14* arriva fino al quarto stadio "omogeneizzazione (mescolatore)".

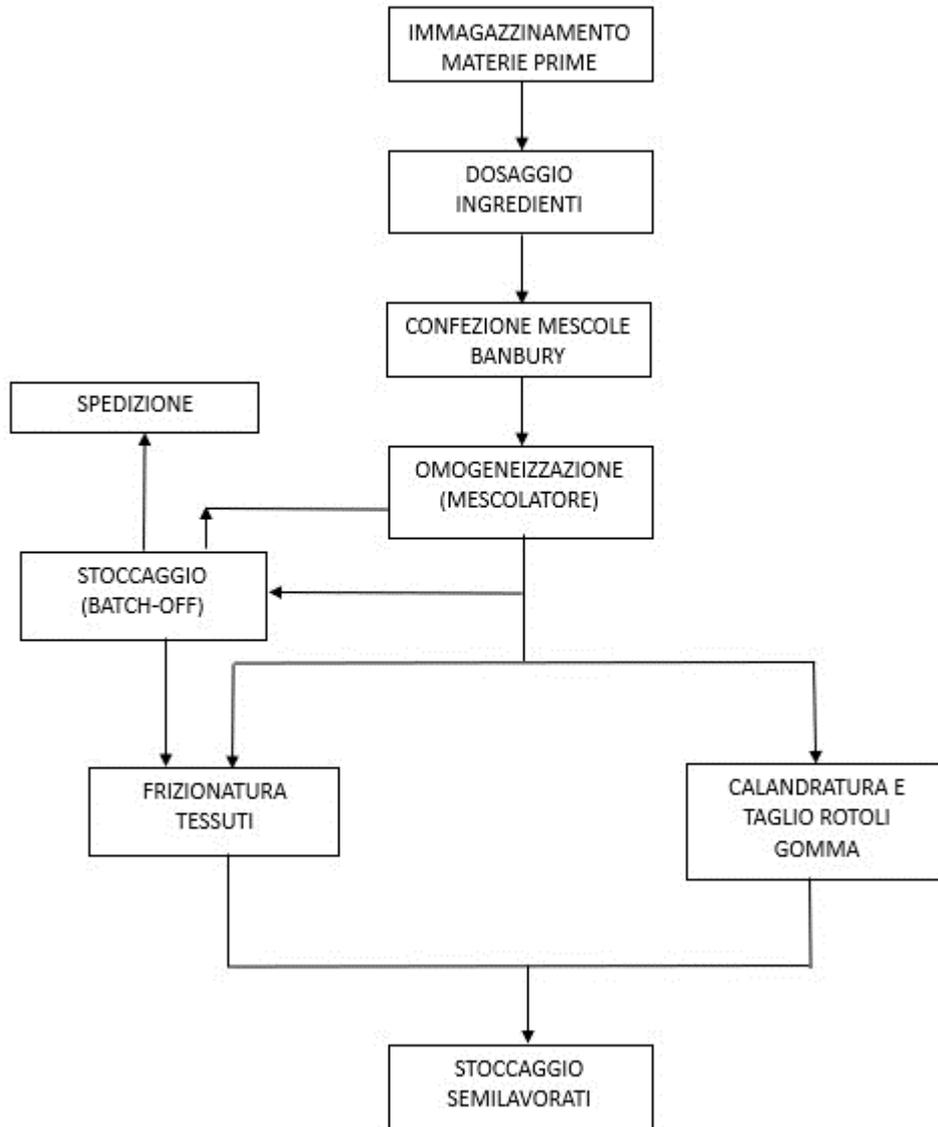


Figura 14 - Processo produttivo MTG S.p.A. per la produzione delle mescole

Per formare una mescola sono necessari diversi ingredienti, ciascuno con la sua funzionalità: polimeri, additivi, cariche rinforzanti, agenti vulcanizzanti, acceleranti, ecc., come spiegato in precedenza.

Dopo la fase di dosatura, tutti questi ingredienti passano al Banbury, un mescolatore chiuso che consente di ottenere un primo impasto (figura 15). All'interno del Banbury gli ingredienti vengono pressati da un pistone e miscelati da due coppie di rotori, i quali possono avere configurazioni differenti e distanza variabile fra di loro. Nel nostro caso la prima

coppia di rotori è in configurazione tangenziale, ovvero che non si toccano mai, e sono posti a distanza fissa, mentre la seconda coppia è in configurazione compenetrante a distanza variabile. Durante il processo la temperatura nella camera di miscelazione aumenta fino ad arrivare a circa 90°C; la temperatura precisa dipende dal tipo di miscela, ma non arriva mai a valori troppo elevati poiché altrimenti si innescherebbe il processo di vulcanizzazione già all'interno del Banbury.



*Figura 15 - Camera di ingresso del Banbury. Nel lastro trasportatore è presente della gomma naturale non vulcanizzata (di colore marrone) assieme ad altri additivi*

Quando l'impasto esce dal Banbury, passa attraverso un mescolatore aperto, composto da 2 rulli, con dimensioni uguali (*figura 16*). Con il mescolatore l'impasto viene tirato in maniera uniforme e si ottiene una miscela più omogenea, oltre ad abbattere la temperatura raggiunta all'interno del Banbury.



*Figura 16 – Mescolatore aperto a due rulli*

Da qui si possono prendere due strade differenti:

1. Batch off. La miscela viene fatta passare attraverso un sistema di raffreddamento e spruzzo di un agente distaccante per evitare l'incollamento, ottenendo poi dei fogli continui con spessori dell'ordine del centimetro, pronti per essere venduti;
2. La miscela viene fatta passare in calandra, dalla quale si ottengono dei rotoli larghi circa 12cm e spessi 0,6-0,8mm. Questi rotoli saranno utilizzati poi per la produzione dei tubi (*figura 17*).



*Figura 17 - Calandra per la realizzazione di rotoli di gomma*

## **1.4. Processi di devulcanizzazione**

La vulcanizzazione, come abbiamo visto in precedenza, dà enormi vantaggi dal punto di vista delle proprietà meccaniche e chimico-fisiche del materiale, ma risulta essere anche il principale problema, o meglio, la principale sfida per quel che riguarda il riciclo della gomma vulcanizzata.

Per riciclare gli scarti dei tubi bisogna dapprima separare la miscela dal resto delle componenti tessili e metalliche inserite nel tubo, per poi fornire alla miscela l'energia necessaria per la rottura selettiva dei ponti a zolfo senza andare a rompere le catene polimeriche della gomma. La sfida sta proprio nello sviluppare un processo che permetta questo, poiché se si rompessero i legami in maniera non selettiva non si otterrebbe più un "devulcanizzato" bensì un "rigenerato", il quale però presenta dei limiti nella lavorabilità, un notevole abbassamento delle caratteristiche meccaniche e inoltre la miscela con rigenerato annesso tende a sfogliare facilmente a causa delle bolle di gas che si formano al

suo interno. La differenza fra devulcanizzazione e rigenerazione è definita dalle norme standard e in particolare:

- l'ASTM D 6814 definisce la devulcanizzazione come un processo di decomposizione dei legami chimici della gomma vulcanizzata;
- l'ASTM D 1566 definisce invece la gomma rigenerata come gomma vulcanizzata che è stata plastificata termicamente, meccanicamente e/chimicamente per essere usata come diluente, estensore o aiuto di processo <sup>(13)</sup>.

La devulcanizzazione può essere considerata quindi una scissione selettiva dei legami per rompere la struttura tridimensionale, mentre la rigenerazione è una combinazione di degradazione della catena principale e di scissione di legame.

I metodi di devulcanizzazione/rigenerazione attualmente utilizzati vengono spesso classificati in base all'energia utilizzata nel processo. Tale energia può essere:

- termica, come ad esempio il calore o radiazioni di microonde;
- meccanica, data dalle forze di taglio durante la macinazione;
- chimica, quando si utilizzano composti chimici per far avvenire reazioni che forniscono energia al sistema

L'attuale stato dell'arte presenta anche dei processi ultrasonici e biologici, i quali sono ancora poco utilizzati per i costi e la complessità dell'apparato strumentale. Le attuali tecnologie però utilizzano principalmente la combinazione dei vari metodi citati sopra (termo-chimici, termo-meccanici, mecano-chimici) <sup>(13)</sup>.

I brevetti sui processi di devulcanizzazione, tuttavia, non si differenziano sulla base dell'energia coinvolta ma si limitano alla descrizione del macchinario utilizzato e della formulazione, così da potersi dividere in:

- desolfonazione dinamica;
- estrusione reattiva;
- trattamento a microonde;
- altri

Ad oggi i brevetti più comuni si basano sul processo termo-chimico di desolfonizzazione dinamica. Questo processo si realizza ad alte temperature e alta pressione in presenza di

acqua, e altri agenti come attivatori e ammorbidenti. Tali additivi però possono essere causa di pesanti emissioni inquinanti, oltre al consumo di acqua ed energia. Ne consegue che tale metodo potrà essere sostituito via via da metodi più green. Il vantaggio di questo metodo è che in particolari condizioni può avvenire senza l'utilizzo di additivi ed inoltre l'estrusore consente un corretto trasferimento del calore ed una facile rimozione dei composti organici volatili, oltre ad essere un processo continuo <sup>(13,14)</sup>.

L'estrusione reattiva, si basa su una devulcanizzazione termo-meccanica e/o meccano-chimica, utilizzando degli estrusori bivate corotanti con una particolare configurazione che genera notevoli forze di taglio. Il grado di devulcanizzazione dipende fortemente dalla temperatura e dalla velocità della vite.

Questo processo risulta sicuramente più green della desolforazione dinamica ed inoltre negli ultimi anni si stanno sviluppando dei metodi di estrusione a bassa temperatura diminuendo il consumo di energia e riducendo le emissioni di gas tossici <sup>(13,14)</sup>.

Il trattamento a microonde è un processo che fornisce energia tramite irradiazione a microonde. Questo consente una notevole selettività dell'energia utilizzata nel processo che permette di scindere esclusivamente i legami a zolfo piuttosto di quelli fra atomi di carbonio della catena principale. L'energia può essere modulata principalmente regolando la potenza del magnetron ed il tempo di trattamento. Questo metodo risulta essere molto efficiente ed anche ecologico non utilizzando additivi e solventi <sup>(13,15)</sup>.

Oltre ai metodi sopra elencati, si stanno approfondendo altri processi come:

Il trattamento ad ultrasuoni della gomma immersa in un liquido. Questo metodo richiede un'ulteriore separazione del materiale trattato dal liquido di immersione e per questo risulta ancora troppo complesso e costoso <sup>(15)</sup>.

Reazioni biotecnologiche, metodo brevettato da alcune università che propongono la devulcanizzazione tramite reazioni biotecnologiche. Questi metodi però richiedono attrezzature complicate, ampi spazi, tempi operativi eccessivi e costi elevati <sup>(15)</sup>.

Devulcanizzante a base solida, questo metodo consiste nell'utilizzo di due sostanze che durante la reazione generano protoni e avviano uno scambio protonico con la struttura polimerica. In risposta a questa interazione l'elastomero viene devulcanizzato. Il processo

viene realizzato utilizzando 2 rulli lisci che girano in senso contrario comprimendo il materiale durante il processo (14).

Gli svantaggi di questo metodo sono diversi: il costo alto e la “shelf life” molto breve perché a processo finito lo zolfo libero in mescola inizia un lento processo di ri-vulcanizzazione, in più l’azione dei protoni penetra solo la superficie del materiale e non va in profondità. Per evitare tale problema è necessario quindi polverizzare il materiale almeno fino a 0,4 mm e, di conseguenza, i costi aumentano notevolmente. Inoltre, il trattamento con protoni non mostra una buona azione selettiva tra i diversi legami e aggredisce anche i legami C-C. Ciò comporta una riduzione delle proprietà fisiche e meccaniche del devulcanizzato.

Per riciclare la gomma contenuta negli scarti delle teste dei tubi, ci si è avvalsi della collaborazione con l’azienda marchigiana Reuse, la quale sta attualmente brevettando un processo di riciclo della gomma tramite devulcanizzazione.

Il processo si divide nelle seguenti fasi:

- Demolizione: le teste dei tubi scartate vengono fatte passare attraverso un tritatore, a seguito del quale avviene una prima selezione del materiale, ovvero vengono separati gli inserti metallici e tessili dalla gomma.
- Mulino: il materiale ottenuto dalla precedente fase viene passato poi ad un mulino, il quale trita la gomma ulteriormente portandola ad una granulometria finale di al massimo 4mm, così da riuscire a separare per aspirazione il materiale tessile ancora presente. L’efficienza di separazione è superiore al 97%.
- Polverizzazione: la gomma viene polverizzata in piccole sfere per ottenere un’area superficiale maggiore per aumentare l’interazione con l’agente devulcanizzante, di composizione proprietaria.
- Preparazione del devulcanizzante: viene preparato in situ per consentire di poter regolare l’agente in base alla mescola. Non vengono utilizzati solventi o sostanze “of very high concern” (SVHC).
- Devulcanizzazione: il polverino viene mescolato con il devulcanizzante e trasferito poi su due roller con dimensioni e velocità diverse per permettere al devulcanizzante di entrare nelle particelle di gomma polverizzata e rompere i legami a zolfo ma non le catene polimeriche.

- Linea di devulcanizzazione: questa fase è costituita da un mescolatore e due roller. Il passaggio ripetuto della gomma fra i roller permette alla reazione di devulcanizzazione di avvenire attraverso la combinazione tra il processo meccanico e chimico. In seguito, il devulcanizzato viene raffreddato per riportarlo sotto forma di polvere, questo perché a seguito della rottura dei ponti a zolfo le catene polimeriche tendono ad aggregarsi formando agglomerati.

# Capitolo 2

## 2. Procedimenti e strumentazione usata per la caratterizzazione

In questo capitolo vengono riportati i metodi per la preparazione dei materiali, dei provini e per la loro caratterizzazione.

### Pressa per la vulcanizzazione



Figura 18 - Pressa industriale per la realizzazione di placchette vulcanizzate

La pressa (*figura 18*) serve per realizzare delle placchette con caratteristiche riproducibili dalle quali ricavare i provini. All'interno della pressa il campione di gomma viene sottoposto a pressione costante e portato ad una temperatura di 160°C per 20 minuti. Durante questo ciclo la gomma comincia a vulcanizzare e la placchetta che ricaviamo presenta caratteristiche equiparabili a quelle dei tubi dopo il processo di vulcanizzazione.

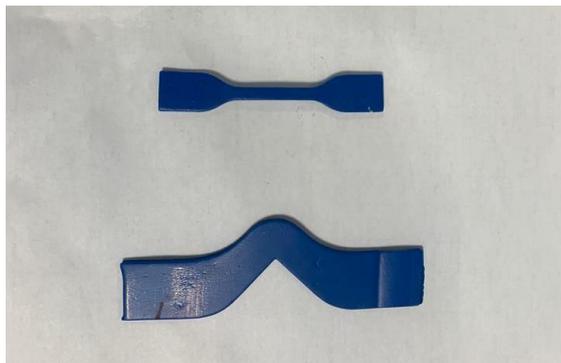
## Fustellatrice



*Figura 19 - Fustellatrice a tre fustelle per intagliare provini differenti*

La fustellatrice (*figura 19*) permette di intagliare provini di diversa forma (*figura 20*):

- ad “osso di cane” per le prove di sforzo a rottura e allungamento a rottura;
- a “farfalla” per le prove di lacerazione.



*Figura 20 - Provino a farfalla (in basso), provino ad osso di cane (in alto).*

## Densimetro



Figura 21 - Densimetro per misurare: massa volume e densità dei provini in esame

Il densimetro (*figura 21*) è composto da: bilancia analitica, porta campioni magnetico, sensore termico, sistema di sollevamento motorizzato del becher.

La misura della densità, secondo la norma ASTM D297, avviene attraverso i seguenti passaggi: si infila il campione di gomma sul porta campioni, in seguito avviene la misurazione del peso del provino, poi il sistema motorizzato alza il becher contenente un liquido (generalmente acqua distillata) fino ad immergere il campione, il sensore termico misura la temperatura del liquido così da correggerne la densità, viene poi rimisurato il peso del campione sul quale agisce una forza contraria alla forza peso data dalla spinta del liquido per il principio di Archimede, da quest'ultima misura si ricava il volume del campione ed infine la sua densità. La misurazione della densità viene eseguita una sola volta per provino.

## Durometro



Figura 22 – Durometro con scala di misura Shore A

La scala di misura del durometro usato (figura 22) è la Shore A, questo vuol dire che la punta che andrà a penetrare il campione per misurarne la durezza ha la seguente geometria descritta in figura 23.

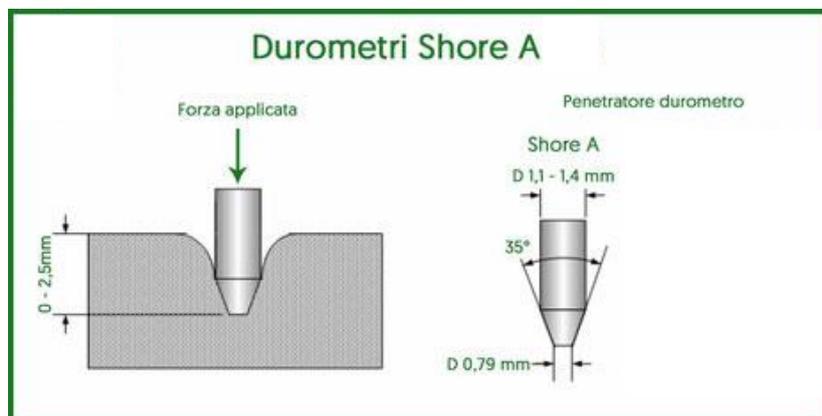


Figura 23 - Caratteristiche durometri Shore A

La misurazione, che viene eseguita secondo la norma ISO 868. Il penetratore preme sulla mescola per un tempo di 3 secondi per ogni misura di durezza, la quale viene ripetuta tre volte ottenendo poi la media.

## Spessimetro



*Figura 24 - Spessimetro*

Attraverso lo spessimetro sono stati misurati gli spessori dei provini per i test a trazione e quelli a lacerazione. Questa operazione è necessaria in quanto la restituzione dei valori di sforzo è data in MPa, ovvero Newton su  $\text{mm}^2$  (utilizzando i dati di spessore assieme a quelli già noti della geometria del provino) e la lacerazione in  $[\text{N}/\text{mm}]$ . Lo spessimetro inoltre serve per misurare le variazioni di spessore nel Compression-Set.

## Dinamometro



*Figura 25 - Dinamometro con provino ad osso di cane inserito per le misure di carico a rottura ed allungamento a rottura. Lo stesso setup è utilizzato anche per le misure di lacerazione.*

Il dinamometro (*figura 25*) è dotato di due morse mobili per fissare il provino alle estremità e calcolarne il carico a rottura. Sono inoltre presenti anche due pinzette con una distanza iniziale predefinita dalla norma in base al tipo di provino utilizzato. Le pinzette vengono fissate al tratto lineare del provino per misurare l'allungamento percentuale rispetto alla distanza di riferimento iniziale durante l'esecuzione della prova. Le misure di sforzo ed allungamento a rottura vengono ripetute 3 volte con tre provini diversi provenienti dalla stessa placchetta e ne viene fatta la media, secondo la norma ISO 37.

La strumentazione è utilizzata anche per misurare la lacerazione con il rispettivo provino, per la quale si fa una singola misurazione secondo la norma ASTM D 624 C.

### Reometro



*Figura 26 - Reometro a rotore oscillante per ottenere le curve di vulcanizzazione*

Il reometro (*figura 26*) è costituito da una pressa e un rotore circolare. La pressa inoltre scalda il campione fino alla temperatura di 190°C per 4 minuti, avviando così il processo di vulcanizzazione della miscela, in contemporanea il rotore calcola la variazione del momento torcente nel tempo. Da questa misura si ottiene la curva di vulcanizzazione (*figura 27*), secondo la procedura interna all'azienda IOLB 1001 ED 6.

Curva tipica ottenibile con il reometro a rotore oscillante

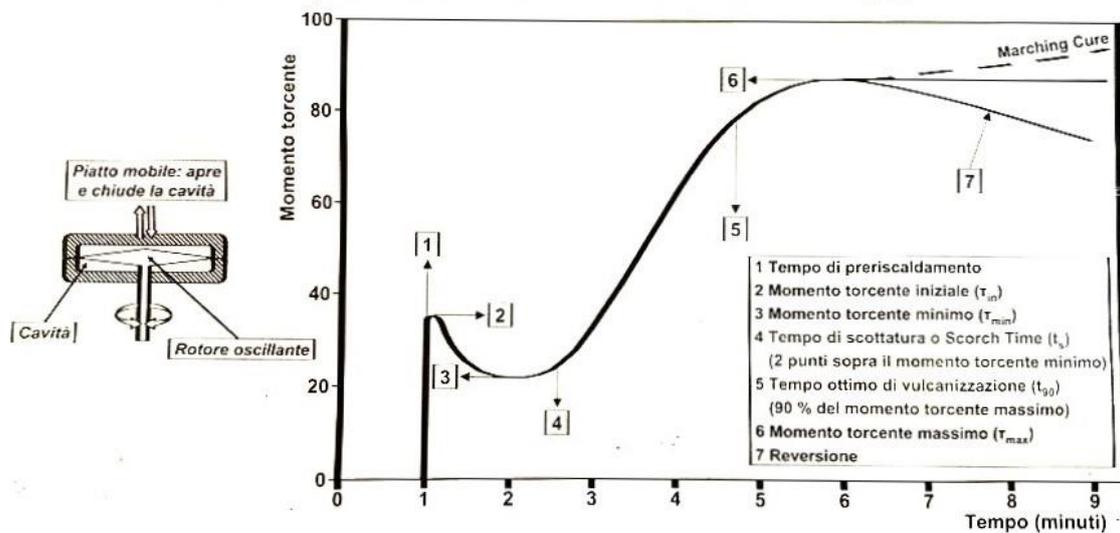


Figura 27 - Curva di vulcanizzazione dalla quale possiamo ricavare i parametri di: ML, Ts1, MH rispettivamente al punto 3, 4, 6 della figura

La curva ottenuta dà importanti informazioni riguardo al processo di vulcanizzazione, in particolare interessano 3 parametri definiti come:

- ML, ovvero il momento torcente minimo, situato nel punto 3 nella *figura 27*. Indica il massimo rammollimento subito dalla miscela prima di cominciare la reticolazione. Fino a questo punto di minimo la gomma ha un rammollimento dato dall'aumento della temperatura che causa una perdita di consistenza della miscela;
- Ts1, ovvero il tempo di inizio reticolazione, indica quanto rapido è l'innescò della vulcanizzazione nella miscela e corrisponde al punto in cui la derivata della curva non è più nulla (punto 4 della *figura 27*). Dopo questo punto iniziano a formarsi le reticolazioni fra le catene e dunque il momento torcente comincia ad aumentare;
- MH, ovvero il momento torcente massimo (punto 6 della *figura 27*) corrisponde al punto di massima reticolazione, dove si può considerare terminato il processo di vulcanizzazione. La variazione fra ML e MH dà una misura della reticolazione avvenuta: se è bassa indica una bassa reticolazione mentre un'alta variazione corrisponde ad un importante processo di vulcanizzazione.

## Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC)

La Calorimetria Differenziale a Scansione è una tecnica di analisi utile per caratterizzare le proprietà termofisiche di elastomeri come l'EPDM e fa parte dell'insieme delle analisi termiche nelle quali viene misurata una proprietà fisica in funzione della temperatura mentre la sostanza è sottoposta ad un trattamento a temperatura programmata. Nel particolare la DSC è un metodo termico nel quale viene misurata la differenza tra i flussi termici tra il campione in esame ed un riferimento, in funzione della temperatura, mentre entrambi sono sottoposti ad un programma di temperatura controllata. Esistono sostanzialmente due tipi di DSC, quella a compensazione di potenza e quella a flusso di calore, nel nostro caso è stata usata la seconda. Questo metodo presenta un'unica camera con una piattaforma termoelettrica riscaldata dove sono posti il campione ed il riferimento. Quello che si va a misurare è la differenza tra i flussi di calore del campione e del riferimento tramite delle termocoppie poste sotto i campioni, il flusso di calore differenziale è direttamente proporzionale alla differenza tra i segnali in uscita dalle termocoppie <sup>(16)</sup>.

I campioni in esame verranno sottoposti ad un ciclo *Heat-Cool-Heat* fra le temperature di 200°C e -90°C. Analizzando il grafico ottenuto da questo ciclo si può ottenere la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) delle varie mescole analizzate, le temperature di fusione ed inoltre il calore di fusione  $\Delta H$  espresso in J/g.

# Capitolo 3

## 3. Risultati del processo di riciclo di gomme EPDM

Durante questo studio di laboratorio ci siamo focalizzati sulla realizzazione di due nuove mescole con al loro interno una determinata percentuale di materiale riciclato. Le gomme prese in considerazione sono state: la gomma EPDM, che verrà analizzata in questo capitolo, e la gomma naturale (NR), analizzata nel successivo capitolo 4. L'obiettivo ultimo è quello di utilizzare mescole con materiale riciclato per realizzare mescole qualificate, ovvero già omologate per la realizzazione di tubi.

### 3.1. Caratterizzazione devulcanizzato

La gomma, devulcanizzata con il processo ReUse descritto in precedenza, è stata dapprima caratterizzata al reometro per verificare l'effettiva assenza di processi di reticolazione.

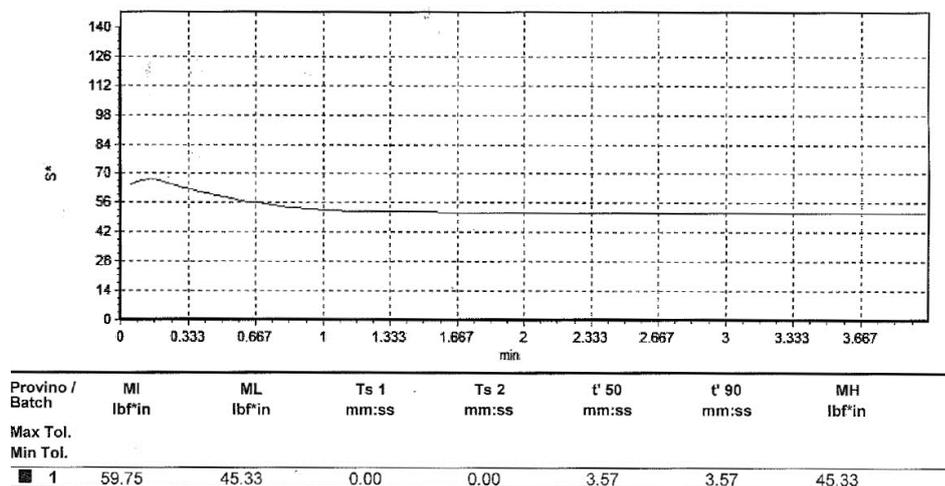


Figura 28 - Curva di vulcanizzazione dell'EPDM devulcanizzato

Come si può notare dal grafico (figura 28) la curva di vulcanizzazione risulta piatta poiché non si innesca nessuna reticolazione, il risultato ottenuto dunque coincide con quello atteso e conferma che nel prodotto riciclato non sono presenti residui di acceleranti ancora in grado

di reagire formando ponti intercatena. Un'ulteriore conferma di quanto detto finora si ottiene dai dati ricavati dal grafico: i parametri di ML e MH, che sono rispettivamente il momento torcente minimo e quello massimo, presentano il medesimo valore, sinonimo del fatto che la gomma dopo un iniziale rammollimento dato dall'aumento della temperatura ha mantenuto la medesima consistenza. Allo stesso modo il valore nullo del Ts1, ovvero il tempo di inizio reticolazione, ci dà conferma del fatto che non si ha la formazione di ponti fra le catene perché la derivata della curva rimane sempre nulla in tutti i punti dopo il punto di minimo del momento torcente.

### **3.2. Prove di laboratorio**

Dopo aver caratterizzato la gomma riciclata al reometro e aver verificato che non vi sono residui di acceleranti, sono state condotte diverse prove con percentuali variabili di riciclato all'interno. Tutte le prove sono state realizzate utilizzando quantità molto basse, dai 100 ai 150 grammi totali di mescola, e l'omogeneizzazione degli ingredienti è stata ottenuta con l'ausilio di un piccolo mescolatore composto da due rulli, con dimensioni di gran lunga inferiori rispetto a quello usato per la produzione di linea. Ottenuta la nuova mescola, questa è stata sottoposta a vulcanizzazione e a caratterizzazione. Sono stati dunque misurati i seguenti parametri:

- Densità
- Durezza
- Sforzo a rottura
- Allungamento a rottura
- Lacerazione
- Curva di vulcanizzazione

#### Prove 1-6

Le prime prove sono state fatte miscelando la mescola EPDM standard preformata con percentuali crescenti della stessa mescola devulcanizzata. Dalle indicazioni fornite dall'azienda ReUse che ha prodotto il devulcanizzato, attorno al 30% di materiale riciclato nella mescola si sarebbero visti dei sensibili cambiamenti delle proprietà meccaniche, abbiamo dunque deciso di fare delle prove con le seguenti percentuali: 23%, 30%, 50%. Per

ognuna di queste concentrazioni sono state eseguite due prove, la prima con una quantità di accelerante unitaria (0,37%) e la seconda con quantità doppie (0,74%). Nella *tabella 1*, e più in generale nelle prove di laboratorio (da 1 a 7), le percentuali di accelerante si riferiscono all'accelerante "aggiunto", senza considerare quello già presente nella mescola EPDM preformata con la quale viene miscelato il devulcanizzato.

In tutte le tabelle che seguiranno saranno fatte delle abbreviazioni:

- Dev = devulcanizzato, espresso in massa percentuale;
- Acc aggiunto = accelerante aggiunto a quello già presente nella mescola standard nelle prove di laboratorio, espresso in massa percentuale;
- Acc totale = accelerante totale utilizzato per la produzione delle mescole da linea industriale, espresso in massa percentuale;
- d = densità, espressa in g/cm<sup>3</sup>;
- H = durezza, espressa in gradi ShA;
- Sr = sforzo a rottura, espresso in MPa;
- Ar = allungamento a rottura, espresso in allungamento percentuale;
- Lac = lacerazione, espressa in N/mm.

	<b>Dev</b> (massa%)	<b>Acc</b> <b>aggiunto</b> (massa%)	<b>d</b> (g/cm <sup>3</sup> )	<b>H</b> (°ShA)	<b>Sr</b> (MPa)	<b>Ar·10<sup>2</sup></b> (%)	<b>Lac</b> (N/mm)
<b>Standard EPDM</b>			1,18	67,4 ±0,6	11,3 ±0,9	8,8 ±0,9	46,74
<b>Prova 1</b>	23	0,37	1,16	64,9 ±0,9	8,4 ±0,7	7,8 ±0,4	34,42
<b>Prova 2</b>	23	0,74	1,18	68,9 ±0,9	11,3 ±0,3	9,4 ±0,2	40,86
<b>Prova 3</b>	30	0,37	1,14	61,6 ±0,7	7,2 ±0,3	6,8 ±0,2	34,20
<b>Prova 4</b>	30	0,74	1,13	62,5 ±0,8	8,6 ±0,1	7,5 ±0,7	38,23
<b>Prova 5</b>	50	0,37	1,15	56,9 ±0,7	6,2 ±0,2	6,2 ±0,5	23,96
<b>Prova 6</b>	50	0,74	0,90	51,4 ±0,7	5,5 ±0,2	5,2 ±0,9	42,27

*Tabella 1 - Tabella riassuntiva dei valori registrati per le Prove 1-6*

Dai dati raccolti si può notare una tendenza generale alla perdita delle proprietà meccaniche a concentrazioni crescenti di devulcanizzato:

- la densità ( $d$ ) non varia in maniera marcata, ad eccezione dell'ultima prova dove la densità subisce un calo drastico. Questo calo è dato dalla formazione di numerose bolle dopo la vulcanizzazione su tutta la placchetta ricavata dalla pressa;
- la durezza ( $H$ ) cala notevolmente, sintomo di una mescola più morbida;
- lo sforzo a rottura ( $S_r$ ) cala notevolmente rispetto allo standard, ad eccezione della prova 2 (23% di devulcanizzato e maggiore quantità di accelerante);
- l'allungamento a rottura ( $A_r$ ) denota una gomma che va incontro a rottura ad allungamenti via via inferiori, nonostante diventi più morbida;
- la lacerazione ( $Lac$ ) subisce anch'essa una diminuzione soprattutto con contenuti del 50% di devulcanizzato, ad eccezione dell'ultima prova che presenta un valore anomalo.

Un'ulteriore osservazione che possiamo fare è che le proprietà meccaniche generalmente migliorano con una concentrazione doppia di accelerante, il quale favorisce la formazione di ponti aumentando così la densità di reticolazione. Questa considerazione vale per tutti i contenuti di devulcanizzato considerati. L'unica prova che non ha manifestato un miglioramento è stata la numero 6, probabilmente per una scarsa omogeneità della mescola in fase di mescolamento.

Nella *figura 29* sono state riportate le placchette vulcanizzate realizzate per le prove: standard, 2, 4 e 6.



Figura 29 - Placchette ricavate dalla pressa dalle quali sono stati intagliati i provini. Da sinistra a destra abbiamo: EPDM Standard, Prova 2, Prova 4, Prova 6

Il cambiamento di colore è dato solamente dalla crescente percentuale di materiale riciclato che presenta una colorazione differente; oltre a questo si può notare la presenza di bolle a concentrazioni pari al 50% di riciclato. Questa analisi meramente visiva spiega il calo di densità per la prova 6, che mostra numerose bolle (con la difficoltà di ricavare dei provini in zone dove la miscela fosse il più possibile omogenea), e in generale di tutte le proprietà meccaniche descritte poc' anzi.

Per ogni prova sono state fatte anche delle analisi al reometro per valutare la curva di vulcanizzazione ottenuta (*figure 30 - 35*). Gli standard aziendali di riferimento stabiliscono:

- un minimo del momento torcente a  $20 \text{ lb}_f \cdot \text{in}$
- un massimo del momento torcente a  $40 \pm 14 \text{ lb}_f \cdot \text{in}$

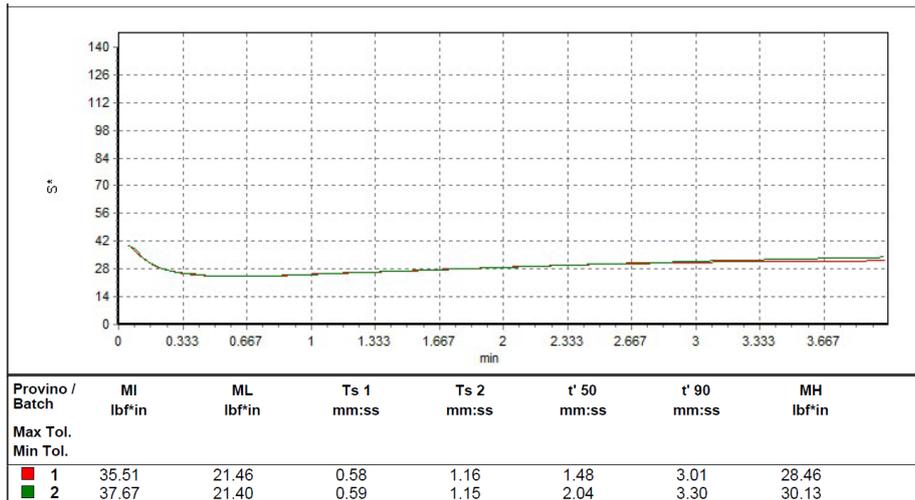


Figura 30 - Curva di vulcanizzazione EPDM standard (in verde); curva di vulcanizzazione Prova 1 (in rosso)

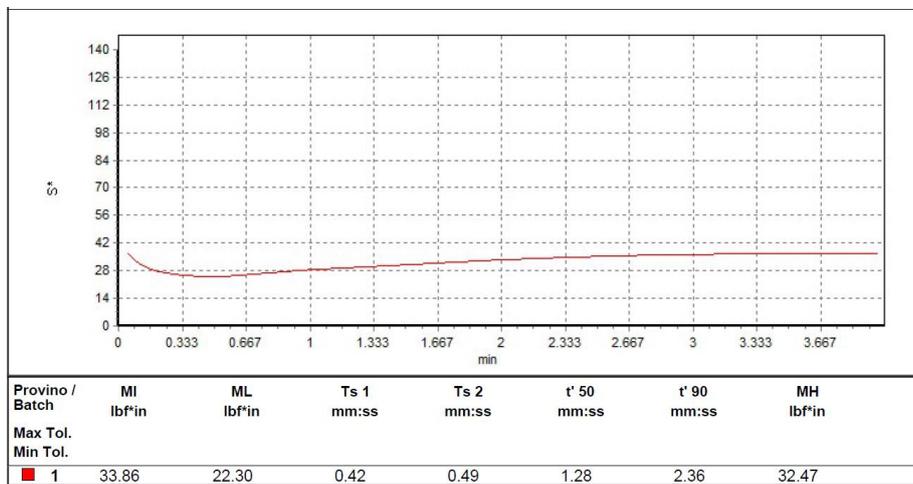


Figura 31 - Curva di vulcanizzazione Prova 2

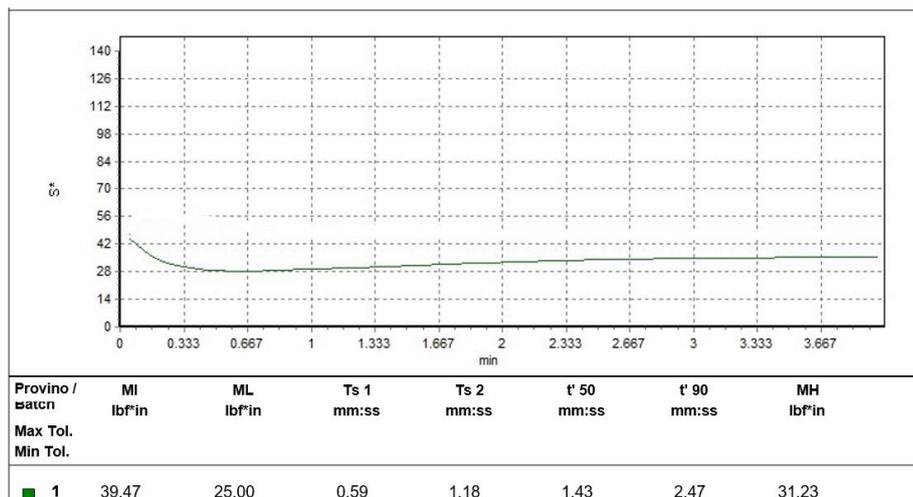


Figura 32 - Curva di vulcanizzazione Prova 3

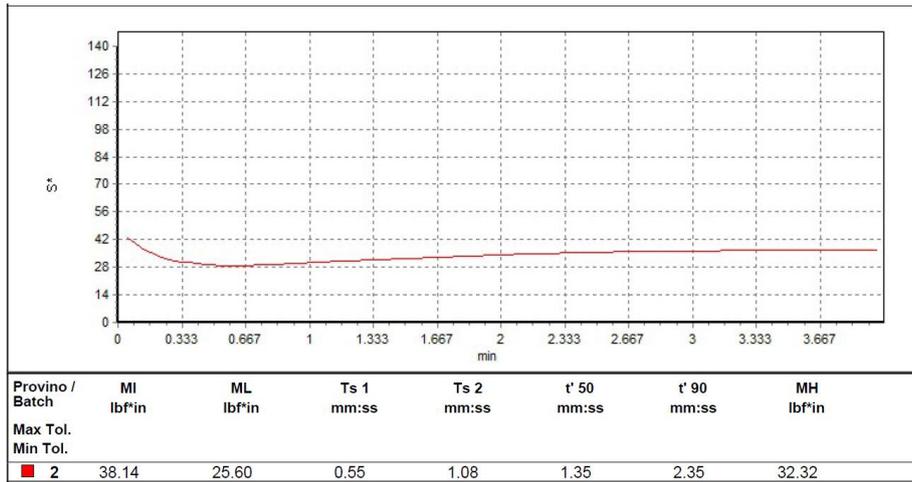


Figura 33 - Curva di vulcanizzazione Prova 4

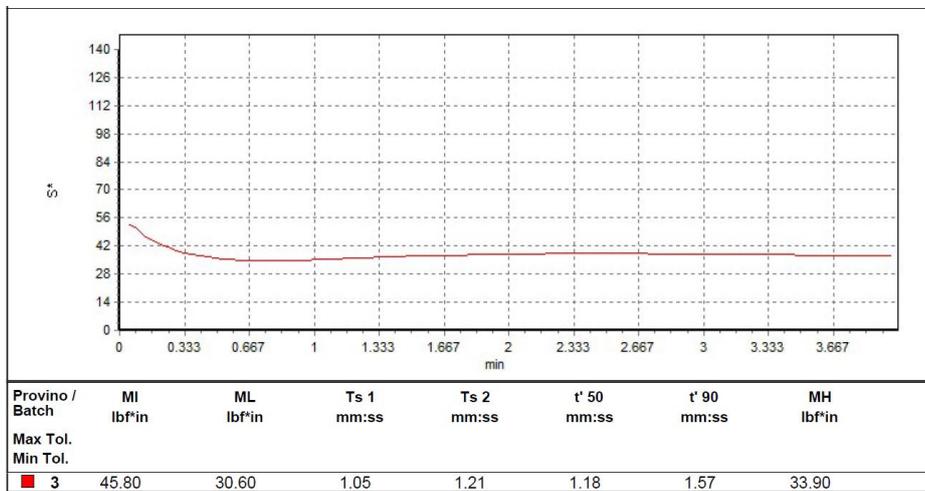


Figura 34 - Curva di vulcanizzazione Prova 5

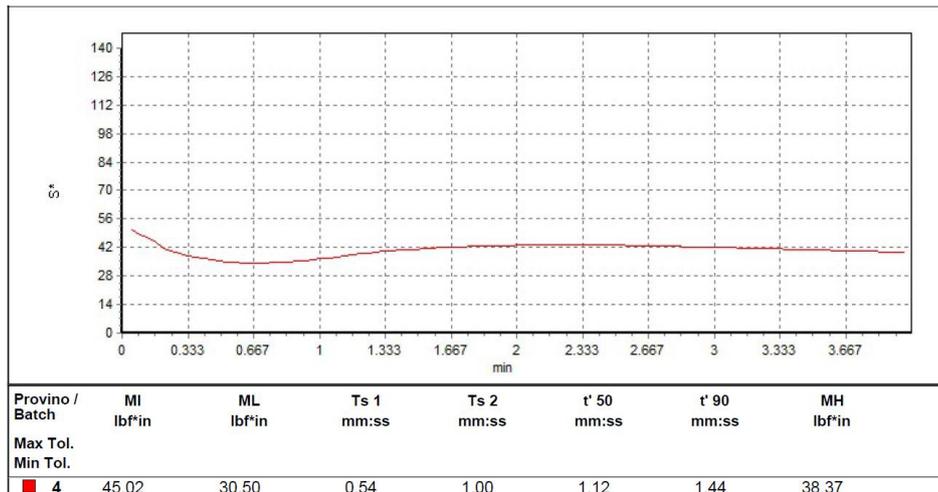


Figura 35 - Curva di vulcanizzazione Prova 6

	<b>ML (lbr*in)</b>	<b>Ts1 (mm:ss)</b>	<b>MH (lbr*in)</b>
<b>EPDM Standard</b>	21,40	0:59	30,13
<b>Prova 1</b>	21,46	0:58	28,46
<b>Prova 2</b>	22,30	0:42	32,47
<b>Prova 3</b>	25,00	0:59	31,23
<b>Prova 4</b>	25,60	0:55	32,32
<b>Prova 5</b>	30,60	1:05	33,90
<b>Prova 6</b>	30,50	0:54	38,37

*Tabella 2 - Tabella riassuntiva per la cinetica di vulcanizzazione delle Prove 1-6*

Le curve ottenute (*figure 30 - 35*) sono tutte all'interno degli standard aziendali. Si può notare che la variazione fra il momento torcente minimo e quello massimo è maggiore nelle mescole con quantità doppie di accelerante ed inoltre risulta anche un tempo di inizio reticolazione minore (*tabella 2*). Questo conferma, come atteso, che con quantità maggiori di accelerante la reticolazione avviene con maggior successo e dunque il numero di ponti che si creano fra le catene polimeriche è più grande.

Un ulteriore esame visivo condotto dopo il test al reometro consiste nel taglio del provino per verificare se dopo la vulcanizzazione la mescola “sfoglia” o meno. Quando la gomma sfoglia vuol dire che si vengono a formare delle bolle d'aria all'interno della mescola che vanno a formare strati di materiale separati non omogenei fra loro. Se sottoposte ad uno sforzo, queste crepe possono propagare e provocare una rottura anticipata della gomma.

I provini ottenuti dalle prove con il 23% di riciclato, in particolare il secondo, sono quelli che sfogliano di meno, quelli al 30% presentano qualche crepa in più, mentre quelli delle prove al 50% sfogliano in maniera più visibile (*figura 36*).



Figura 36 - Provini estratti dal reometro. Da sinistra a destra abbiamo: Prova 2, Prova 4, Prova 6

Dai primi dati ottenuti la prova numero 2 è stata ritenuta la migliore per i seguenti motivi:

- per contenuti maggiori del 23% di prodotto devulcanizzato nella miscela si va incontro ad un calo delle proprietà meccaniche, anche con un aumento di accelerante; questo calo diventa molto evidente se ci si porta a concentrazioni maggiori del 30%;
- i dati di densità, durezza, carico a rottura, allungamento a rottura e lacerazione sono i più simili allo standard di riferimento, in alcuni casi anche migliori;
- il provino estratto dopo il test al reometro presenta solo lievi segni di sfogliatura.

Per risolvere quest'ultimo problema dettato da una reticolazione non ottimale, nella prova successiva è stato aggiunto dell'accelerante a base perossidica.

Questa soluzione è stata pensata sulla base della natura chimica dell'EPDM. Come descritto in precedenza l'EPDM è composto da etilene, propilene ed un diene. I primi due monomeri impiegano i loro doppi legami per la polimerizzazione per legarsi fra di loro, il diene, invece, avendo due doppi legami, dopo essersi legato agli altri monomeri, presenterà ancora un legame insaturo, l'unico della catena.

Durante la vulcanizzazione a base zolfo, i siti di reticolazione sono proprio i doppi legami della catena. In media ogni processo di vulcanizzazione coinvolge il 5% delle unità strutturali del polimero e solitamente la concentrazione di dieni nelle unità strutturali non supera il 5%, dunque possiamo ragionevolmente ipotizzare che durante il processo di vulcanizzazione di un EPDM tutti i doppi legami vengono utilizzati per formare un legame di reticolazione.

Durante il processo di devulcanizzazione, oltre alla rottura selettiva dei ponti a zolfo, il devulcanizzante utilizzato va a bloccare i siti di reticolazione per evitare che inizi una vulcanizzazione spontanea e questo implica che i legami insaturi a disposizione dove poter generare delle nuove reticolazioni sono molto pochi. Per ovviare a questo problema si possono utilizzare i perossidi come acceleranti, i quali non necessitano di doppi legami per generare nuovi ponti ma utilizzano un processo di reazioni radicaliche.

### Prova 7

Per la prova numero 7 sono state quindi mantenute le stesse concentrazioni della numero 2, andando a scambiare solamente l'accelerante a base zolfo dipentametilentiurametetrasolfuro (DPTT) con il perossido (dicumilperossido).

Attraverso il test al reometro si può notare come la curva di vulcanizzazione (*figura 37*) evidenzi una maggior reticolazione rispetto alle prove precedenti (*tabella 2*) in termini di: ML, Ts1 e MH riportati in *figura 37*. Tagliando il provino dopo la vulcanizzazione si può inoltre osservare una miscela omogenea che non sfoglia (*figura 38*).

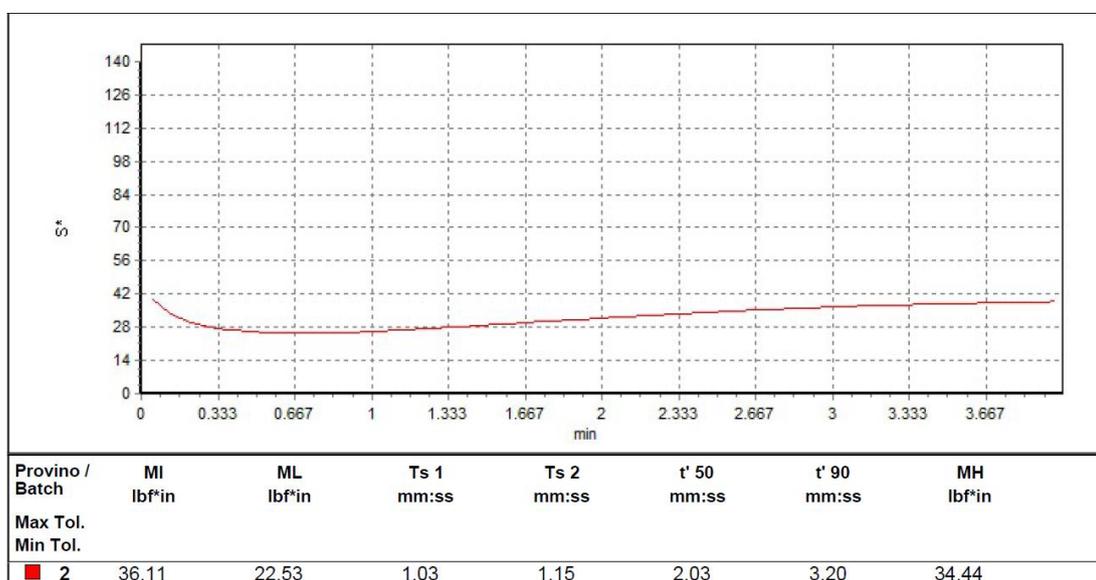


Figura 37 - Curva di vulcanizzazione Prova 7



Figura 38 - Provino estratto dal reometro della Prova 7

I risultati ottenuti dai test meccanici (*tabella 3*) si sono rivelati molto buoni, in particolare lo sforzo e l'allungamento a rottura risultano analoghi anche allo standard.

	<b>Dev</b> (massa%)	<b>Acc</b> <b>aggiunto</b> (massa%)	<b>d</b> (g/cm <sup>3</sup> )	<b>H</b> (°ShA)	<b>Sr</b> (MPa)	<b>Ar·10<sup>2</sup></b> (%)	<b>Lac</b> (N/mm)
<b>Standard EPDM</b>			1,18	67,4 ±0,6	11,3 ±0,9	8,8 ±0,9	46,74
<b>Prova 7</b>	23	0,74	1,19	64,7 ±0,7	12,1 ±0,6	9,8 ±0,3	42,27

Tabella 3 - Tabella riassuntiva dei valor registrati per la Prova 7

### 3.3. Prove di linea

Ottenuta quella che sembra essere la miglior soluzione per integrare del riciclato in mescola, mantenendo pressoché invariate le caratteristiche meccaniche, si è proceduto con una prova di linea, ovvero utilizzando tutti i macchinari della filiera produttiva per la produzione delle mescole ed aumentando le quantità dei materiali per arrivare alla produzione di circa 80kg di mescola finale. Tutte le concentrazioni sono rimaste inalterate rispetto alla prova numero 7, con l'unica sostanziale differenza che nelle prove di laboratorio si utilizzava una mescola EPDM già formata alla quale venivano aggiunti il materiale devulcanizzato e l'accelerante, mentre nella prova di linea vengono mescolati contemporaneamente tutti i composti necessari per la formazione dell'EPDM assieme al riciclato ed al perossido. L'ipotesi di emulare il processo di laboratorio anche a livello industriale, ovvero produrre una mescola EPDM prima e in un secondo momento aggiungere devulcanizzato ed acceleranti, è stata

abbandonata in quanto comporterebbe due cicli produttivi per generare una sola mescola. Questo non è sostenibile innanzitutto a livello di tempistiche industriali ed in secondo luogo porterebbe ad una omogeneizzazione non uniforme della mescola.

La prima prova di linea non è andata a buon fine perché la mescola risultava molto secca e scarsamente lavorabile. Anche con la successiva aggiunta di plastificante, questo è andato a disperdersi solo in superficie e la gomma è risultata altamente appiccicosa e impossibile da lavorare (*figura 39*).

Non è stato dunque possibile svolgere alcun test sulla mescola.

Con questa prova, come ci si aspettava, sono emersi i problemi relativi alle condizioni operative differenti rispetto alle prove di laboratorio fatte inizialmente. Anche se le percentuali dei vari ingredienti sono rimaste le stesse, lavorare con masse di 140g porta a risultati ben diversi rispetto a masse di 80kg. C'è anche una variazione nelle apparecchiature utilizzate: laddove nelle prove di laboratorio è stato utilizzato un mescolatore relativamente piccolo, nelle prove di linea è stato utilizzato inizialmente il banbury per un primo impasto e poi un mescolatore decisamente più grande rispetto a quello per le prove di laboratorio per rendere la mescola più omogenea e con spessore uniforme. Lo scostamento principale dalle condizioni operative delle prove di laboratorio è stato il fatto di aver messo all'interno del banbury tutti gli ingredienti necessari per la produzione di una mescola EPDM piuttosto che la medesima mescola già prodotta in precedenza.



*Figura 39 - Prova di linea in lavorazione al mescolatore*

## Prova 8

Nella prova di linea successiva, per ovviare al problema della lavorabilità della mescola, si è passati ad una percentuale di materiale riciclato molto più bassa, del 6%. Questa scelta è legata al fatto che aumentare solo il plastificante avrebbe potuto non risolvere il problema, ed inoltre il fine è quello di integrare del riciclato all'interno della mescola senza stravolgere la formulazione di quest'ultima. Variare eccessivamente le concentrazioni di acceleranti, plastificanti o altri additivi comporta in primo luogo costi elevati, che poi precluderebbero l'applicazione industriale su larga scala, ed inoltre si verrebbe a creare una mescola completamente differente che necessita dunque di successive omologazioni, con i relativi costi.

Questa prova è stata fatta utilizzando solamente un accelerante a base zolfo, per verificare la lavorabilità del prodotto e per vedere se fosse necessario il perossido anche con una concentrazione bassa di devulcanizzato.

Le percentuali di accelerante nelle prove di linea sono più alte perché tengono conto anche del quantitativo per vulcanizzare la mescola EPDM standard oltre che a quella devulcanizzata.

	<b>Dev</b> (massa%)	<b>Acc</b> <b>totale</b> (massa%)	<b>d</b> (g/cm <sup>3</sup> )	<b>H</b> (°ShA)	<b>Sr</b> (MPa)	<b>Ar·10<sup>2</sup></b> (%)	<b>Lac</b> (N/mm)
<b>Standard EPDM</b>			1,18	67,4 ±0,6	11,3 ±0,9	8,8 ±0,9	46,74
<b>Prova 8</b>	6	1,6	1,19	61,0 ±0,5	8,1 ±0,7	6,9 ±0,4	35,42

Tabella 4 - Tabella riassuntiva dei valori registrati per la Prova 8

Quest'ultima prova si è dimostrata facilmente lavorabile al mescolatore anche se presenta dei valori di sforzo ed allungamento a rottura bassi (*tabella 4*), i quali però sono facilmente aggiustabili con l'aggiunta di perossido, come abbiamo già visto nelle prove di laboratorio.

### **3.4. Test con solventi**

Le ultime due mescole prodotte (prova 7 e prova 8) sono state successivamente sottoposte a test di swelling per verificare come varia il grado di reticolazione a differenti percentuali di riciclato in mescola, in quanto lo swelling è correlabile al grado di reticolazione. Sono inoltre

sono stati fatti dei test in acido solforico per vedere la resistenza agli acidi dato che la mescola EPDM è utilizzata anche per applicazioni nel settore “food” dove per sanificare le linee dei tubi utilizzano acidi.

### Test di Swelling

Con questo test è stato osservato il rigonfiamento delle varie mescole in presenza di toluene. È stato scelto questo solvente organico per la facilità con la quale riesce a rigonfiare le mescole in gomma andando ad intercalarsi fra le catene polimeriche. L’obiettivo di questa analisi è quella di ottenere degli aumenti di volume il più possibile simili o addirittura minori rispetto a quelli dello standard. L’ottenimento di valori maggiori indica che la disposizione delle catene polimeriche e delle reticolazioni create generano una struttura a “maglie larghe” e dunque il solvente riesce ad intercalarsi facilmente all’interno della struttura polimerica andando dunque a rigonfiare la gomma. Se il rigonfiamento è basso, questo implica una maggior concentrazione del numero di reticolazioni fra le catene e dunque una maggior difficoltà da parte del solvente ad andare a rigonfiare la struttura (<sup>17</sup>).

Per questo test sono state prese in considerazione: la mescola EPDM standard, per avere un riferimento; la prova 7, che conteneva il 23% di riciclato ed era accelerata con perossido; la prova 8, che è la prova di linea con il 6% di riciclato.

Sono stati fustellati un provino per ciascuna mescola, ne è stato calcolato volume, massa e densità e poi sono stati immersi in toluene, ciascuno in un becher differente, a temperatura ambiente.

Il tempo di permanenza in toluene è stato di 20 minuti, trascorsi i quali i provini sono stati asciugati e ne è stato misurato nuovamente volume, massa e densità.

	<b>m (g)</b>	<b>V (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>d (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Δm%</b>	<b>ΔV%</b>	<b>Δd</b>
<b>Standard EPDM</b>	48,157	4,156	1,18			
<b>dopo 20 min</b>	56,977	5,192	1,12	18,32	24,93	-0,06
<b>Prova 7</b>	32,634	2,797	1,19			
<b>Dopo 20 min</b>	40,121	3,680	1,11	22,94	31,57	-0,08
<b>Prova 8</b>	41,238	3,537	1,19			
<b>Dopo 20 min</b>	49,245	4,473	1,12	19,46	26,46	-0,07

Tabella 5 - Tabella riassuntiva dei valori registrati per il test di Swelling

Dove  $\Delta m\% = \frac{m_f - m_i}{m_i} \cdot 100$        $\Delta V\% = \frac{V_f - V_i}{V_i} \cdot 100$        $\Delta d = d_f - d_i$

- $m_i$  = massa iniziale del provino prima del test;
- $m_f$  = massa finale del provino dopo il test;
- $V_i$  = volume iniziale del provino prima del test;
- $V_f$  = volume finale del provino dopo il test;
- $d_i$  = densità iniziale del provino prima del test;
- $d_f$  = densità finale del provino dopo il test.

Come si può notare dalla *tabella 5*, le variazioni percentuale di massa e, soprattutto, quella volumetrica della prova 7, ottenuta in laboratorio, subiscono un importante incremento rispetto a quanto accade allo standard. Per quanto riguarda la prova 8, invece, il rigonfiamento rispetto all'EPDM di riferimento è minimo. Da questi dati possiamo capire che il grado di reticolazione dello standard e la prova di linea sono simili, mentre la reticolazione cala nella prova 7 con la presenza di concentrazioni maggiori di riciclato.

#### Test con acido solforico

I test in acido solforico sono stati condotti in due modalità differenti:

- ad una temperatura di 80°C per un tempo di 2 ore;
- a temperatura ambiente per un tempo di 6 giorni.

In entrambi i casi i provini sono stati immersi in acido in tre differenti becher e ricoperti da parafilm.

In questi test sono stati usati provini per il rigonfiamento ma anche due provini per ciascuna miscela per i test al dinamometro, così da poter osservare eventuali differenze delle proprietà meccaniche dopo la permanenza in acido.

Per il rigonfiamento, come visto prima, sono stati misurati: volume, massa, densità e le relative variazioni (*tabella 6*). Per lo sforzo a rottura e l'allungamento a rottura è stata fatta la media di due misurazioni, per poi calcolare, sui valori medi, la variazione percentuale rispetto ai dati sforzo e allungamento iniziali (*tabella 7*).

	<b>m (g)</b>	<b>V (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>d (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Δm%</b>	<b>ΔV%</b>	<b>Δd</b>
<b>EPDM Standard</b>	45,619	3,936	1,18			
dopo 2h a 80°C	45,658	3,955	1,18	0,09	0,48	0
<b>Prova 7</b>	33,173	2,848	1,19			
dopo 2h a 80°C	33,222	2,862	1,18	0,15	0,49	0
<b>Prova 8</b>	41,415	3,550	1,19			
dopo 2h a 80°C	41,493	3,567	1,19	0,19	0,48	0

Tabella 6 - Tabella riassuntiva dei valori di rigonfiamento registrati per i test in acido solforico a 80°C per 2h

	<b>Sr (MPa)</b>	<b>ΔSr%</b>	<b>Ar·10<sup>2</sup> (%)</b>	<b>ΔAr%</b>
<b>EPDM Standard</b>	11,3 ±0,9		8,8 ±0,9	
dopo 2h a 80°C	13,6 ±0,5	20,9	8,3 ±0,1	-5,3
<b>Prova 7</b>	12,1 ±0,7		9,8 ±0,3	
dopo 2h a 80°C	13,3 ±0,2	8,7	8,6 ±0,2	-12,2
<b>Prova 8</b>	8,1 ±0,7		6,9 ±0,4	
dopo 2h a 80°C	8,1 ±0,1	1,4	6,8 ±0,2	-1,8

Tabella 7 - Tabella riassuntiva dei valori meccanici registrati per i test in acido solforico a 80°C per 2h

Come era ipotizzabile, non c'è stato un rigonfiamento della miscela a causa della scarsa affinità fra quest'ultima e l'acido, cosa che non è accaduta invece con l'utilizzo del toluene nelle precedenti prove dove miscela e solvente erano entrambi di matrice organica.

Per quanto riguarda gli sforzi a rottura questi sono generalmente aumentati mentre gli allungamenti a rottura sono diminuiti: questo può essere imputato all'estrazione di plastificante da parte dell'acido che ha prodotto una miscela più secca e dunque più rigida. Questa variazione di sforzi e allungamenti risulta molto meno evidente nella prova 8 rispetto all'EPDM standard, probabilmente a causa del fatto che il riciclato tende a trattenere maggiormente il plastificante. Come abbiamo potuto notare nelle prove di linea, le mescole contenente riciclato risultano più secche, questo ad indicare che sono in difetto di plastificante e dunque per l'acido risulta più difficile estrarlo. Dobbiamo considerare anche che parte dell'acido solforico, contenente zolfo, andrà a reagire con il disattivante presente nel devulcanizzato necessario per inibire una formazione spontanea di ponti a zolfo.

Durante i test in acido solforico a temperatura ambiente per 6 giorni, i dati ottenuti (*tabelle 8 e 9*) confermano quanto detto fino ad ora.

	<b>m (g)</b>	<b>V (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>d (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Δm%</b>	<b>ΔV%</b>	<b>Δd</b>
<b>EPDM Standard</b>	42,973	3,710	1,18			
<b>dopo 6gg a T<sub>ambiente</sub></b>	44,142	3,739	1,18	0,40	0,54	0
<b>Prova 7</b>	36,055	3,105	1,19			
<b>dopo 6gg a T<sub>ambiente</sub></b>	36,241	3,127	1,19	0,53	0,65	0
<b>Prova 8</b>	42,004	3,603	1,19			
<b>dopo 6gg a T<sub>ambiente</sub></b>	42,221	3,622	1,19	0,52	0,56	0

*Tabella 8 - Tabella riassuntiva dei valori di rigonfiamento registrati per i test in acido solforico a temperatura ambiente per 6 giorni*

	Sr (MPa)	ΔSr%	Ar·10 <sup>2</sup> (%)	ΔAr%	H(°ShA)	ΔH%
<b>EPDM Standard</b>	11,3 ±0,9		8,8 ±0,9		67,4 ±0,6	
<b>dopo 6gg a T<sub>ambiente</sub></b>	12,3 ±0,9	9,0	8,4 ±0,2	-4,6	67,6 ±0,6	0,4
<b>Prova 7</b>	12,1 ±0,7		9,8 ±0,3		64,7 ±0,7	
<b>dopo 6gg a T<sub>ambiente</sub></b>	12,3 ±0,5	1,8	8,0 ±0,1	-18,5	67,0 ±0,6	3,5
<b>Prova 8</b>	8,1 ±0,7		6,9 ±0,4		61,0 ±0,5	
<b>dopo 6gg a T<sub>ambiente</sub></b>	8,2 ±0,9	0,7	6,8 ±0,2	-0,6	64,5 ±0,9	5,7

Tabella 9 - Tabella riassuntiva dei valori meccanici registrati per i test in acido solforico a temperatura ambiente per 6 giorni

Durante questo test è stata misurata anche la durezza, facendo la media di tre misurazioni, prima e dopo la permanenza in acido solforico. A conferma di quanto ipotizzato precedentemente, l'estrazione del plastificante rende la miscela più rigida e dunque si ha un incremento dei valori di durezza misurati (tabella 9).

In conclusione, dai test fatti con acido solforico possiamo dire che:

- le mescole non subiscono rigonfiamenti significativi sia ad 80°C che a temperatura ambiente;
- il plastificante viene in parte estratto dall'acido, soprattutto nel test ad 80°C, andando ad aumentare la rigidità della gomma;
- per tutti i provini non si evidenziano variazioni di sforzo ed allungamento a rottura in quanto le deviazioni standard dei valori medi calcolati presentano degli intervalli comuni; solo per la prova 7 c'è una debole variazione degli allungamenti a rottura causata probabilmente dalla maggior concentrazione di riciclato (23%) che potrebbe risentire maggiormente dell'azione dell'acido.

L'ultima miscela prodotta, la prova numero 8, presenta dunque una sola criticità da risolvere, ovvero dei valori di carico ed allungamento a rottura bassi rispetto allo standard.

### Prova 9

Per aumentare lo sforzo e l'allungamento a rottura della prova 8 è stato aggiunto del dicumilperossido come accelerante in concentrazione pari allo 0,4%. Come già visto nelle prove di laboratorio l'aggiunta di accelerante perossidico porta ad una maggior concentrazione delle reticolazioni laddove la presenza di legami insaturi per la formazione di ponti a zolfo è scarsa.

Dunque, la composizione conclusiva della miscela risulta essere la seguente (*tabella 10*):

<b>Polimero</b>	<b>massa %</b>
Gomma EPDM	31%
Devulcanizzato	6%
<b>Additivi</b>	
Ossido di zinco	2,5%
Ossido di titanio	0,5%
<b>Cariche rinforzanti</b>	
Silice	13%
<b>Plastificanti</b>	
Plastificante paraffinico	14%
<b>Acceleranti</b>	
Dipentametilentiuramettrasolfuro (DPTT)	1,6%
Dicumilperossido	0,4%
<b>Altro</b>	31%

*Tabella 10 - Ricetta per la composizione della miscela finale (prova 9)*

I dati ricavati dalla caratterizzazione meccanica di tale mescola sono i seguenti (tabella 11).

	Dev (massa%)	Acc zolfo totale (massa%)	Acc perox totale (massa%)	d (g/cm <sup>3</sup> )	H (°ShA)	Sr (MPa)	Ar·10 <sup>2</sup> (%)	Lac (N/mm)
<b>Standard EPDM</b>				1,18	67,4 ±0,6	11,3 ±0,9	8,8 ±0,9	46,74
<b>Prova 8</b>	6	1,6		1,19	61,0 ±0,5	8,1 ±0,7	6,9 ±0,4	35,42
<b>Prova 9</b>	6	1,6	0,4	1,19	61,0 ±0,8	10,4 ±0,5	7,4 ±0,3	40,48

Tabella 11 - Tabella riassuntiva dei valori registrati per la Prova 9

Con l'ausilio del perossido si può notare come lo sforzo e l'allungamento a rottura si alzinzo a valori più elevati rispetto alla prova 8, avvicinandosi a quelli della mescola standard.

Anche dai dati ricavati dalle analisi al reometro (figura 40) si nota una buona vulcanizzazione della mescola.

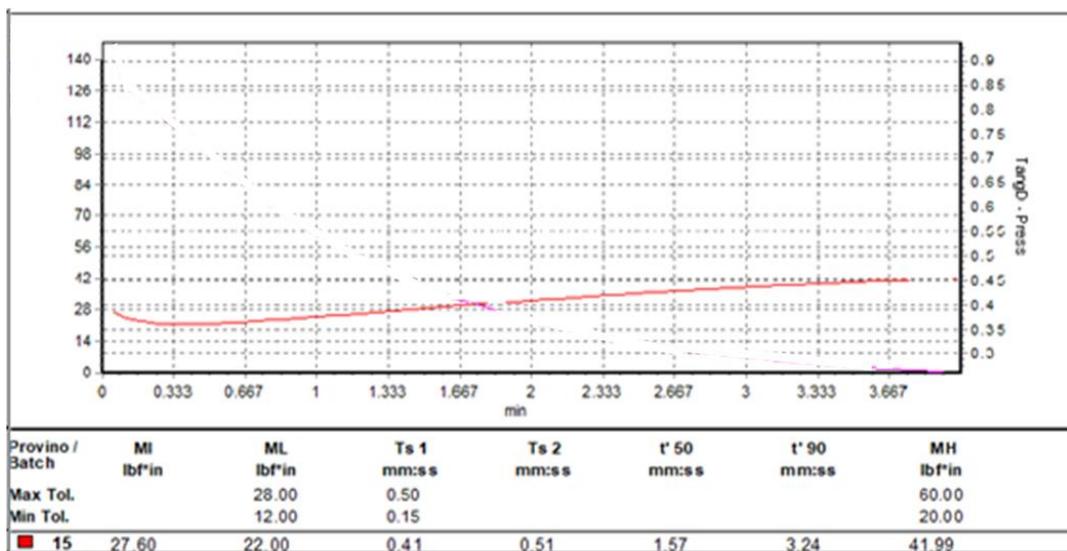


Figura 40 - Curva di vulcanizzazione Prova 9

La differenza fra il momento torcente massimo (41,99 lb<sub>F</sub>\*in) e quello minimo (20,00 lb<sub>F</sub>\*in) è la massima registrata fino ad ora, oltre il tempo di inizio reticolazione (41s) che è molto basso.

### 3.5. Compression-Set

Il compression-set è un test che va a misurare la deformazione permanente residua di un materiale dopo che questo è stato sottoposto ad un carico di compressione. La deformazione del materiale viene mantenuta costante per un certo periodo di tempo, nel nostro caso in esame 72 ore, e ad una temperatura di 100°C.

Gli elastomeri hanno una memoria elastica e quando viene tolto il carico di compressione, il polimero tende a tornare allo stato di deformazione iniziale. La memoria elastica è la misura dell'attitudine di un elastomero a ritornare alla relativa configurazione originale una volta che il carico di compressione viene rimosso.

Secondo la normativa ISO 815, tale test va condotto applicando una deformazione costante del 25% del campione. Il nostro interesse però non è quello di misurare la deformazione permanente residua di un singolo materiale, bensì quella di mettere a confronto la deformazione di due differenti materiali. Per questo motivo non è necessario applicare una deformazione del 25% ma basta solamente che la deformazione sia costante e la medesima per entrambi i materiali (<sup>18</sup>).

Operativamente parlando sono stati prodotti tre campioni per entrambe le mescole da analizzare utilizzando la pressa con una piastra apposita per la realizzazione di provini cilindrici con altezza nettamente inferiore al diametro (3cm di diametro per circa 1cm di spessore).

Attraverso uno spessimetro è stato misurato lo spessore di tutti e sei i provini, poi sono stati posti all'interno di due piastre, serrate con quattro bulloni per imprimere il carico di compressione e mantenere la deformazione costante ed uguale per tutti i provini. L'intero apparato per il compression-set è stato posto in stufa ad una temperatura di 100°C per un tempo di 72 ore. Al termine dei tre giorni è stato rimosso il carico e i provini sono stati mantenuti a temperatura ambiente per 30 minuti prima di procedere con la misurazione degli spessori, che erano anche visivamente diminuiti. È stata calcolata la variazione di spessore dei sei provini ed è stata fatta una media di tali variazioni per entrambe le mescole ricavando la deformazione permanente residua come dato in percentuale rispetto allo spessore iniziale.

Mescola	Deformazione residua permanente
EPDM standard	(8,2±0,3)%
Prova 9	(10,1±0,4)%

Tabella 12 - Tabella riassuntiva dei valori di Compression-Set

La prova 9 ha una memoria elastica pressoché identica a quella di riferimento in quanto subisce una deformazione residua permanente di poco più di un punto percentuale maggiore (tabella 12).

### 3.6. DSC

I campioni in esame: EPDM devulcanizzato, EPDM standard, Prova 7 e Prova 9, sono stati sottoposti ad un ciclo *Heat-Cool-Heat*. Tale ciclo consiste in un riscaldamento costante a 20°C/min fino ad arrivare alla temperatura di 220°C, un raffreddamento a 10°C/min fino alla temperatura di -90°C ed un ultimo riscaldamento a 20°C/min per tornare nuovamente alla temperatura di 220°C. Analizzando il grafico ottenuto da questo ciclo si può ottenere: la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) delle varie mescole analizzate, le temperature di fusione ( $T_m$ ) ed inoltre il calore di fusione ( $\Delta H$ ) espresso in J/g.

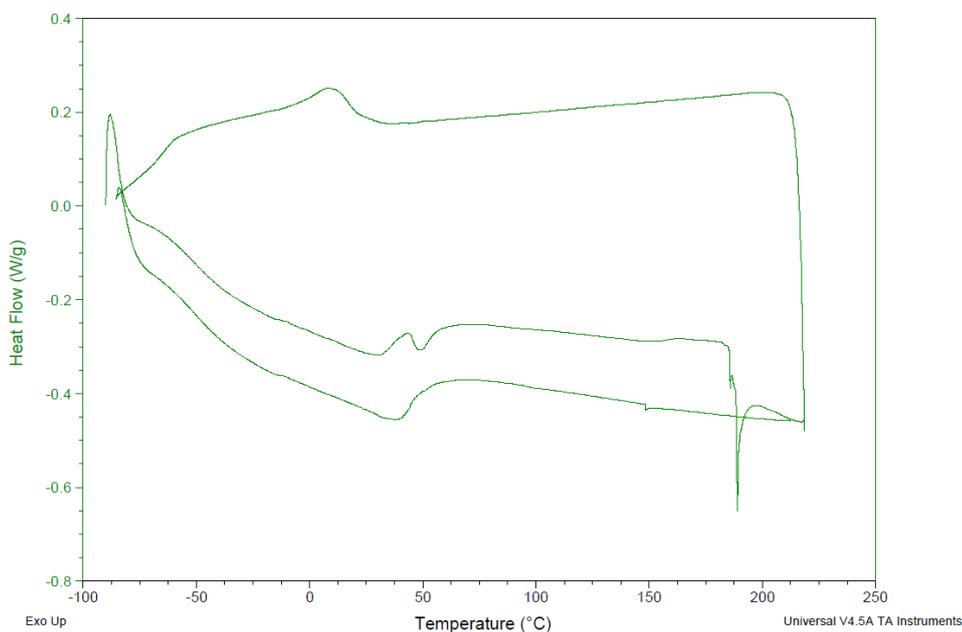


Figura 41 - Analisi DSC ciclo Heat-Cool-Heat per la mescola EPDM Standard

Dal grafico in *figura 41* si notano le tre fasi del ciclo *Heat-Cool-Heat* dove in entrambi i riscaldamenti si osserva un punto di flesso corrispondente alla  $T_g$  seguito dalla presenza di alcuni picchi corrispondenti alla fusione della componente etilenica. Qui si assiste ad una differenza in quanto nel primo riscaldamento sono presenti due picchi endotermici a circa  $50^\circ\text{C}$  corrispondenti a due temperature di fusione, mentre nel sottostante secondo ciclo di riscaldamento è presente soltanto un picco di fusione. Questa differenza è data dal fatto che il materiale subisce un frazionamento termico mentre si trova a temperatura ambiente e ciò può consentire la cristallizzazione selettiva di componenti con diverso peso molecolare che portano alla formazione di due differenti picchi di fusione durante il primo riscaldamento. Durante il secondo riscaldamento la storia termica del materiale è cancellata e questo porta alla formazione di un unico ampio picco di fusione. Se il campione fosse lasciato nuovamente a temperatura ambiente per un tempo prolungato svilupperebbe progressivamente i due picchi di fusione generati per cristallizzazione selettiva (<sup>19</sup>).

Nei grafici sottostanti (*figure 42 - 46*) è stato analizzato il primo riscaldamento perché ci restituisce i valori caratteristici relativi alle condizioni operative nelle quali vengono utilizzate le mescole.

Le mescole analizzate sono le seguenti:

- EPDM devulcanizzato;
- EPDM standard;
- Prova 7 lab (23% dev; perossido)
- Prova 9 linea (6% dev; perossido)

I dati relativi alle temperature di transizione vetrosa e fusione ed i calori di fusione sono stati calcolati attraverso il software “TA Universal Analysis”. La  $T_g$  è calcolata nel punto di flesso della curva (*figura 42*); le temperature di fusione sono state prese nei punti di minimo dei picchi, mentre il calore di fusione  $\Delta H$  è stato calcolato integrando l’area sottesa dai due picchi di fusione (*figure 43 - 46*).

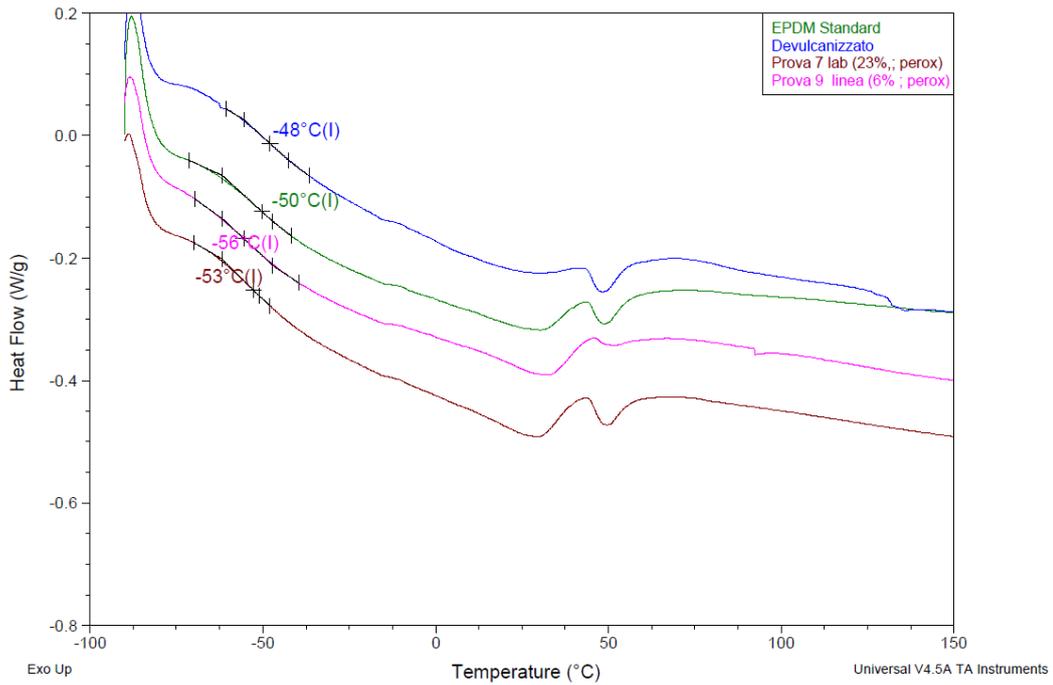


Figura 42 - DSC delle 4 mescole analizzate. Calcolo delle temperature di transizione vetrosa

### Devulcanizzato

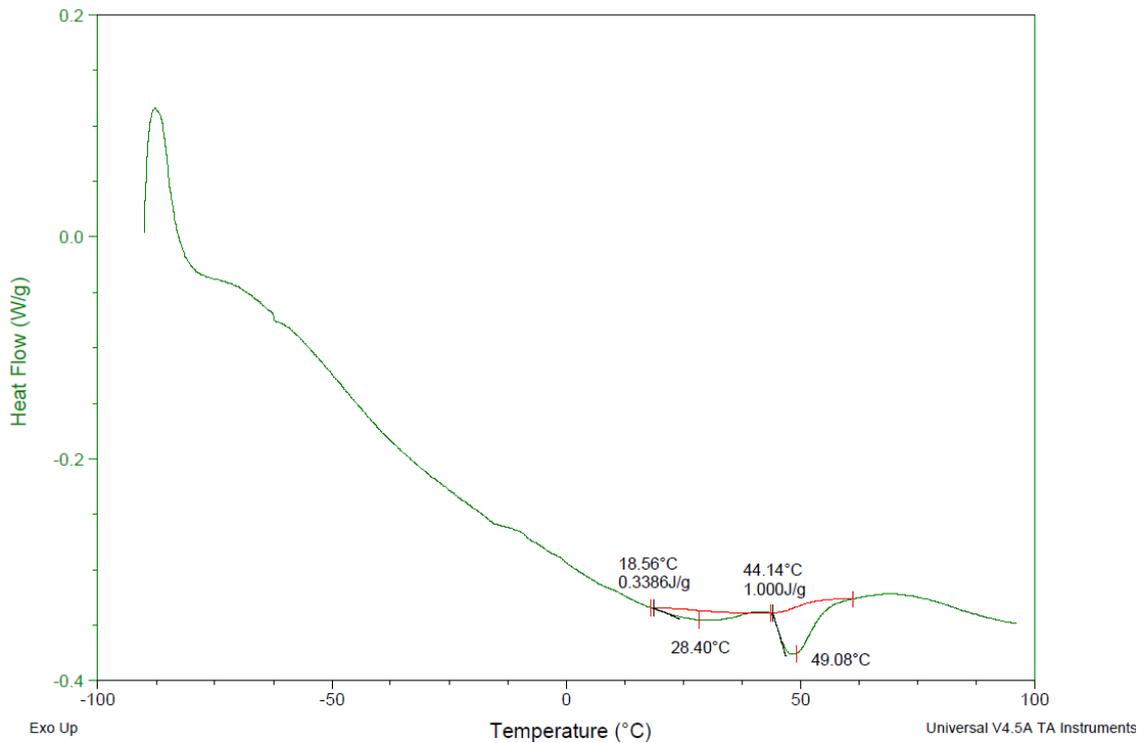


Figura 43 - DSC di EPDM devulcanizzato. Calcolo dei calori di fusione e delle temperature di fusione

## EPDM standard

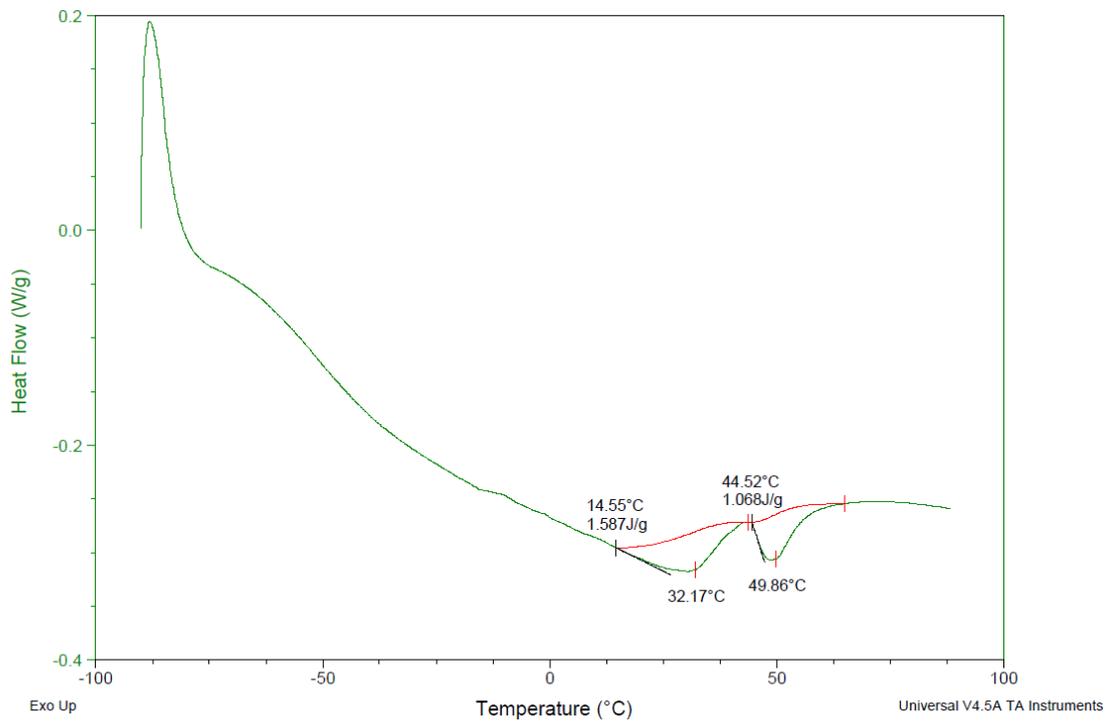


Figura 44 - DSC di EPDM standard. Calcolo dei calori di fusione e delle temperature di fusione

## Prova 7 lab (23%dev; perossido)

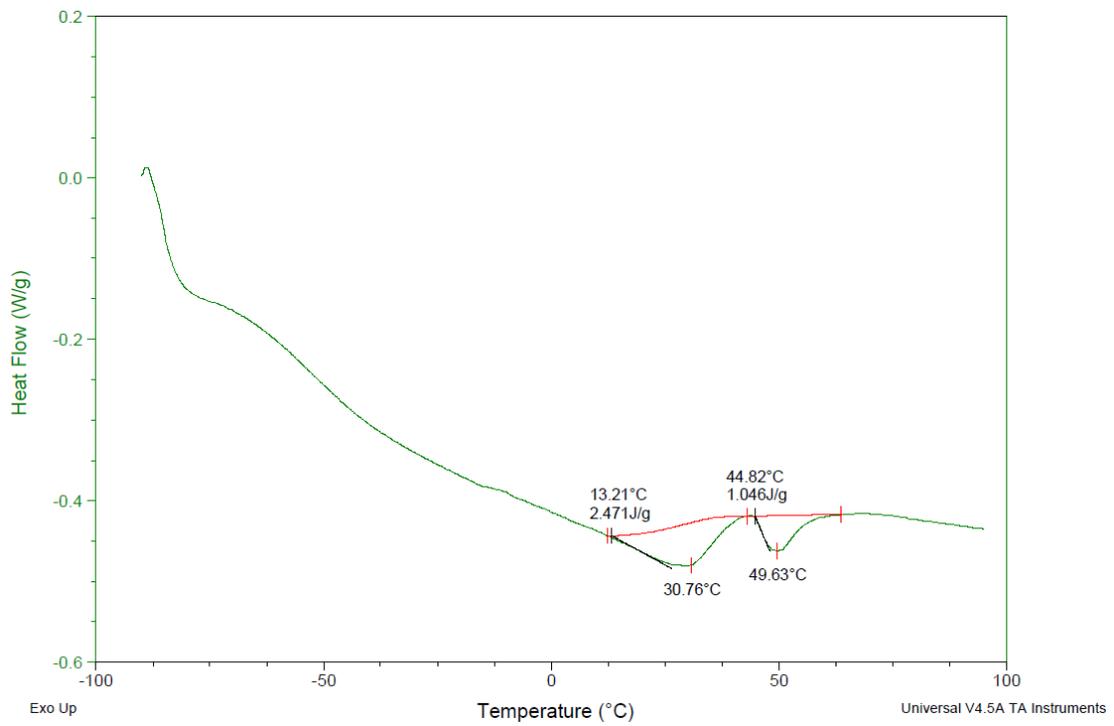


Figura 45 - DSC di Prova 7 lab (23% dev; perox). Calcolo dei calori di fusione e delle temperature di fusione

### Prova 9 linea (6% dev; perossido)

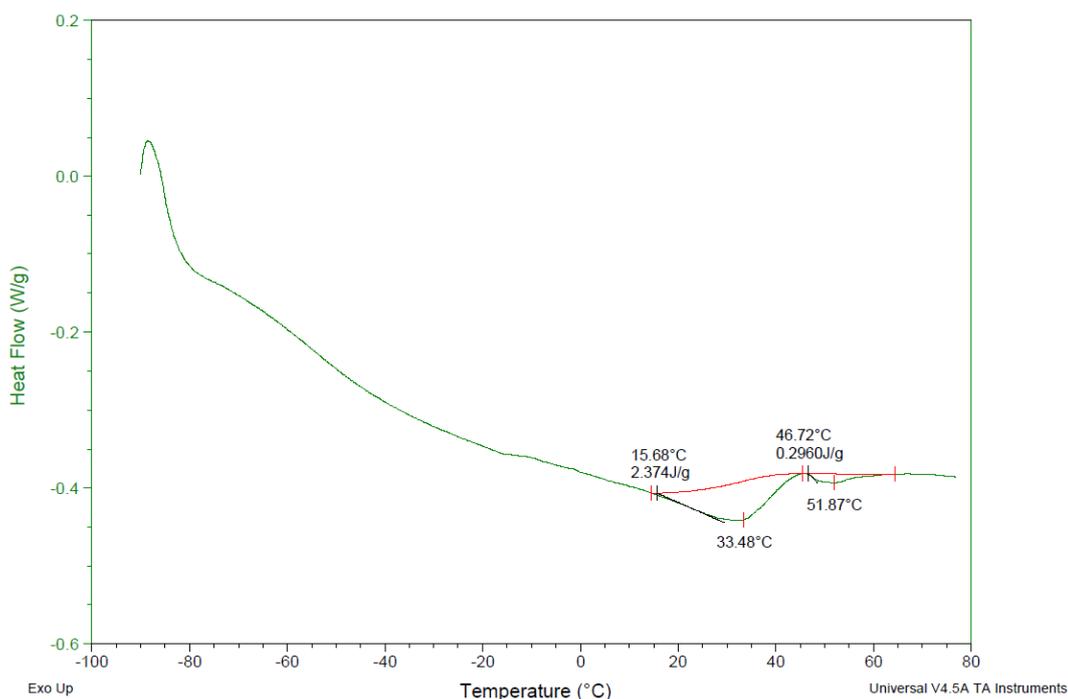


Figura 46 - DSC di Prova 9 linea (6% dev; perox). Calcolo dei calori di fusione e delle temperature di fusione

I dati ricavati dalle curve (figure 43 - 46) sono stati riportati nella tabella 13. Per il calore di fusione è stata fatta la somma dell'integrale dei due picchi di fusione.

	$T_g$ (°C)	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
<b>EPDM devulcanizzato</b>	-48	28	49	1,3
<b>EPDM standard</b>	-50	32	50	2,7
<b>Prova 7</b>	-53	31	50	3,5
<b>Prova 9</b>	-56	33	52	2,7

Tabella 13 - Tabella riassuntiva dei valori registrati nelle analisi DSC

I valori registrati nelle analisi DSC riportano delle variazioni minime dei vari parametri calcolati. In particolare, confrontando la miscela EPDM standard e la Prova 9 che è quella finale, si nota una variazione pressoché nulla di  $\Delta H$  e una differenza trascurabile per le temperature di fusione. La variazione maggiore si ha nella  $T_g$  dove il divario è di 6°C. Questa differenza, però, è ancora bassa per ipotizzare una variazione significativa delle proprietà

termiche della miscela. Va inoltre tenuto in considerazione che il campione utilizzato per le analisi DSC è molto piccolo (circa 10mm<sup>2</sup>) rispetto alle quantità industriali di produzione della miscela per cui non è possibile garantire un'omogeneizzazione della miscela così uniforme.

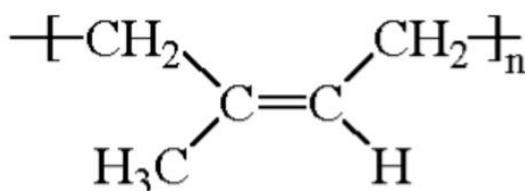
Tenendo conto dei limiti appena descritti possiamo dire che le proprietà termiche analizzate con DSC non variano in maniera significativa nelle mescole confrontate. Per tali motivi è stato ritenuto superfluo ripetere le analisi anche per la gomma naturale, che verrà trattata nel prossimo capitolo.



# Capitolo 4

## 4. Risultati del processo di riciclo di gomma naturale (NR)

La gomma naturale deriva dalla polimerizzazione del 2 metil – 1,4 butadiene (*figura 47*).



*Figura 47 - cis-1,4-poliisoprene*

Come si può notare la gomma naturale presenta molti più legami insaturi rispetto all'EPDM in quanto ogni monomero presenta un doppio legame disponibile per la reticolazione. Questo vuol dire che anche dopo la vulcanizzazione rimangono un gran numero di doppi legami ancora liberi per successivi processi di reticolazione.

Come detto precedentemente, il processo di vulcanizzazione coinvolge in media il 5% delle unità costitutive del polimero; se, come in questo caso, ognuna di esse presenta un doppio legame, questo vuol dire che al termine della vulcanizzazione avremo ancora il 95% di doppi legami liberi. In ottica di riciclo questo è un fattore molto importante in quanto anche dopo la devulcanizzazione avremo numerosi siti insaturi liberi per avviare reticolazioni successive nel momento in cui il devulcanizzato verrà reintegrato in nuove mescole <sup>(3)</sup>.

Queste considerazioni saranno alla base delle scelte fatte per regolare il tipo e la quantità di acceleranti da utilizzare nelle seguenti prove di laboratorio e di linea.

Prima di procedere con la sperimentazione delle nuove mescole è stato caratterizzato al reometro il devulcanizzato da gomma naturale.

## 4.1. Caratterizzazione devulcanizzato

Come è stato verificato per l'EPDM, anche per la gomma naturale la curva ottenuta al reometro del momento torcente in funzione del tempo rimane piatta (figura 48) a dimostrazione che non si è avviato alcun processo di reticolazione della mescola.

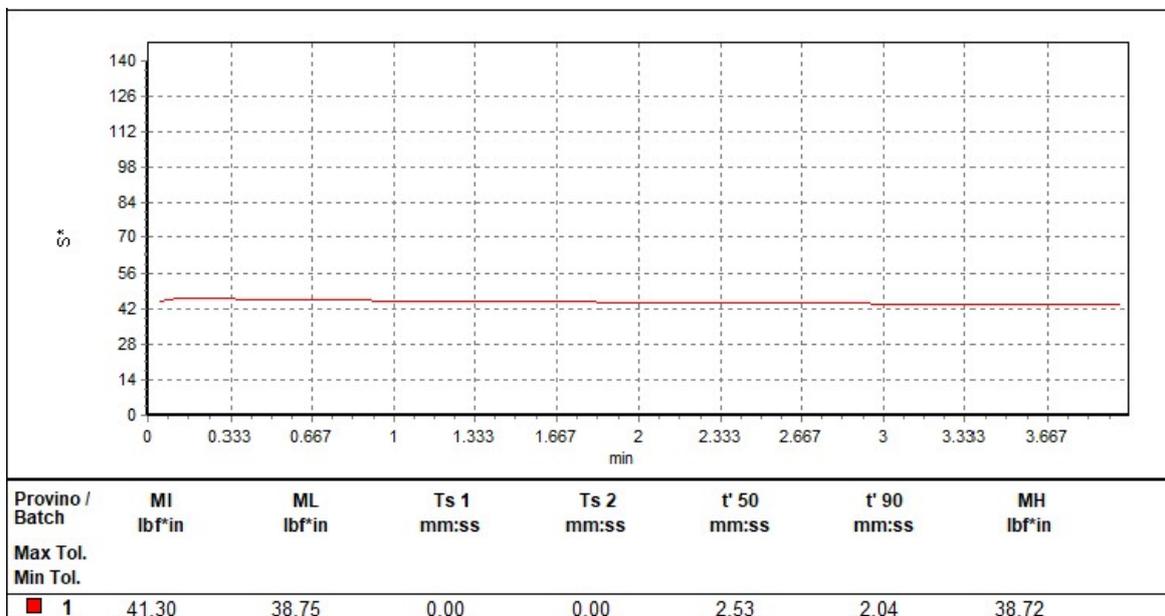


Figura 48 - Curva di vulcanizzazione gomma NR devulcanizzata

## 4.2. Prove di laboratorio

Lo sviluppo sperimentale seguito per le prove con gomma naturale è equivalente a quello usato per l'EPDM. Sono state eseguite inizialmente tre prove di laboratorio, utilizzando la mescola NR (gomma naturale) preformata ed aggiungendo solamente devulcanizzato ed accelerante per una massa complessiva di circa 200g. Le mescole sono state poi lavorate solo con un piccolo mescolatore.

### Prove 1-3

Per la prima prova si è partiti dalla concentrazione finale di devulcanizzato utilizzato per l'EPDM, dunque il 6%, per poi salire al 15% nella seconda e terza prova. Non sono state fatte prove con concentrazioni maggiori per evitare i problemi riscontrati con l'EPDM con concentrazioni vicine al 30%, ovvero la discrepanza fra le prove di laboratorio e quelle di linea. Per quanto riguarda la quantità di accelerante a base zolfo è stato aggiunto solamente

nella terza prova per verificare la resa di vulcanizzazione con il solo accelerante presente nella mescola NR preformata con la quale è stato miscelato il devulcanizzato.

	Dev (massa%)	Acc aggiunto (massa%)	d (g/cm <sup>3</sup> )	H (°ShA)	Sr (MPa)	Ar·10 <sup>2</sup> (%)	Lac (N/mm)
<b>Standard NR</b>			1,07	47,2 ±0,7	16,9 ±0,9	7,7 ±0,3	34,95
<b>Prova 1</b>	6	0	1,08	39,3 ±0,6	13,6 ±0,3	8,2 ±0,1	25,12
<b>Prova 2</b>	15	0	1,08	40,7 ±0,6	14,6 ±0,5	8,0 ±0,4	29,71
<b>Prova 3</b>	15	1	1,09	46,1 ±0,6	16,3 ±0,4	7,9 ±0,7	31,22

Tabella 14 - Tabella riassuntiva dei valori registrati per le Prove 1-3

Dai dati ricavati (*tabella 14*), si evince che è possibile alzare il contenuto di riciclato dal 6% al 15% in quanto si ha un leggero aumento dello sforzo a rottura mentre l'allungamento rimane invariato; l'aggiunta di accelerante nella prova 3 inoltre aumenta le caratteristiche meccaniche a seguito di una maggior reticolazione. I dati ricavati nella prova 3 infatti risultano simili allo standard di riferimento, ad eccezione della resistenza alla lacerazione che è leggermente più bassa.

Dalle prove al reometro fatte si ottengono le seguenti curve (*figure 49-50-51*).

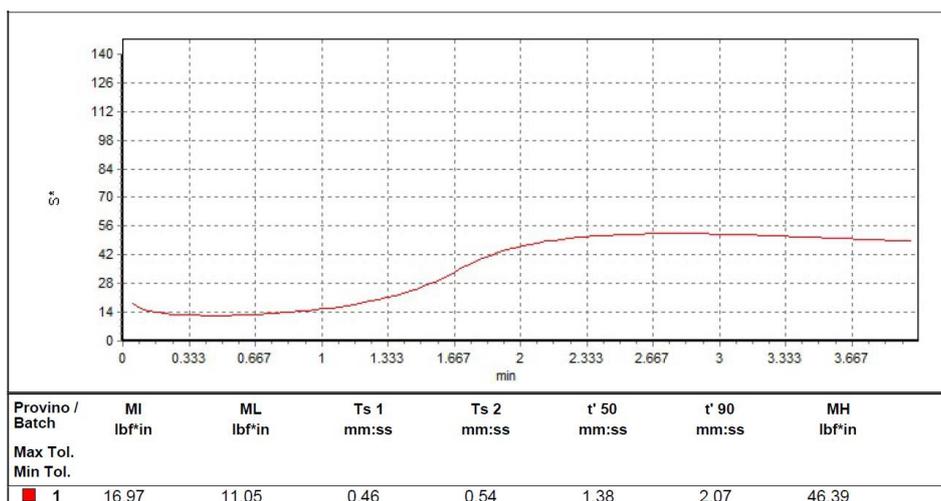


Figura 49 - Curva di vulcanizzazione Prova 1

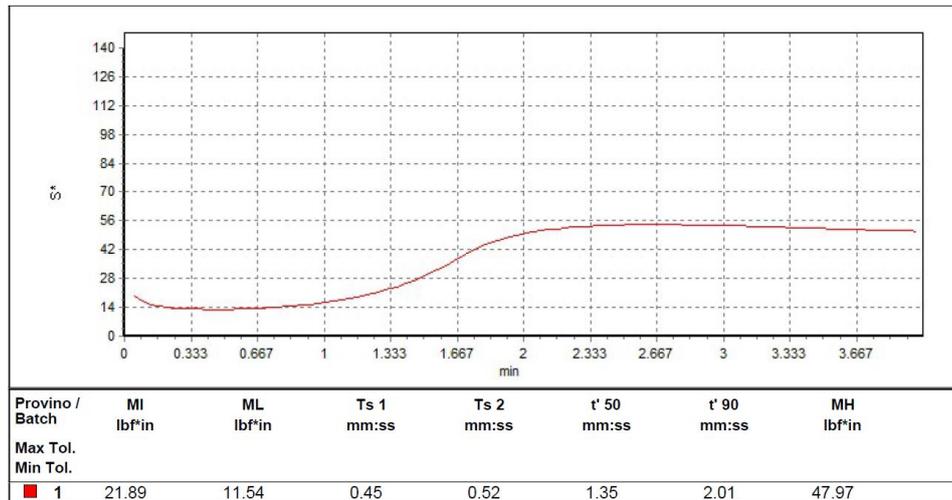


Figura 50 - Curva di vulcanizzazione Prova 2

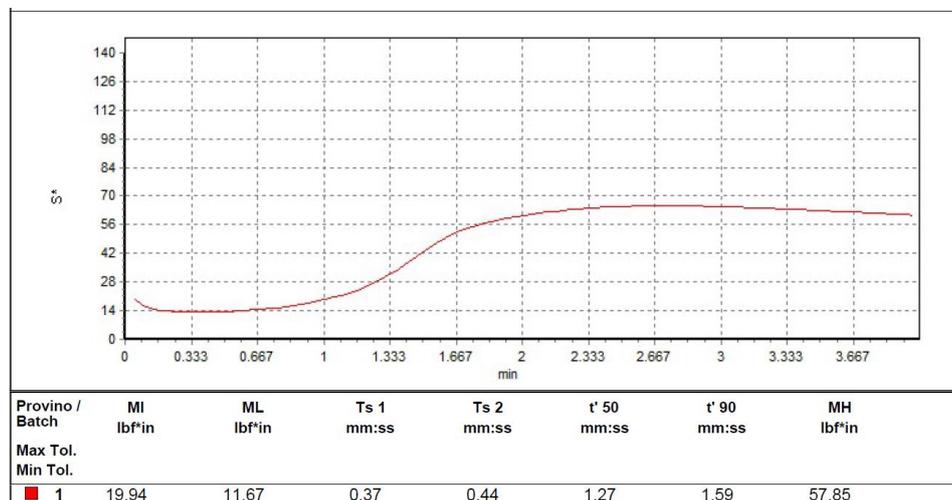


Figura 51 - Curva di vulcanizzazione Prova 3

	ML (lbf*in)	Ts1 (mm:ss)	MH (lbf*in)
<b>Prova 1</b>	11,05	0:46	46,39
<b>Prova 2</b>	11,54	0:45	47,97
<b>Prova 3</b>	11,67	0:37	57,85

Tabella 15 - Tabella riassuntiva della cinetica di vulcanizzazione

Dalle curve di vulcanizzazione (figure 49-50-51) si nota un processo di vulcanizzazione molto più evidente rispetto a quello visto per le mescole EPDM, nonostante nelle prove 1 e

2 non sia stato aggiunto accelerante. Con l'aggiunta di accelerante nella prova 3 si riesce ad ottenere un MH ancora più elevato e dunque una vulcanizzazione maggiore della mescola (tabella 15).

### 4.3. Prove di linea

Dopo aver raggiunto dei buoni risultati con la prova 3, si è passati direttamente alla sperimentazione industriale con le prove di linea.

#### Prova 4

Nella prova 4 è stata utilizzata una percentuale di riciclato del 13,8%, leggermente inferiore al 15% della prova 3 in quanto nelle precedenti prove con EPDM è stata riscontrata una netta differenza fra le prove di laboratorio e quelle di linea che ci hanno costretto ad una riduzione del devulcanizzato. La concentrazione di accelerante totale utilizzata è del 3,6%, che corrisponde a quella utilizzata per la prova 3, dove è stata usata un'aggiunta pari al 1% la quale va sommata all'accelerante già contenuto nella mescola NR preformata arrivando anche in quel caso al 3,6%.

Le curve ed i dati ricavati dai test eseguiti sulla mescola ottenuta sono riportati in figura 52 e nella sottostante tabella 16.

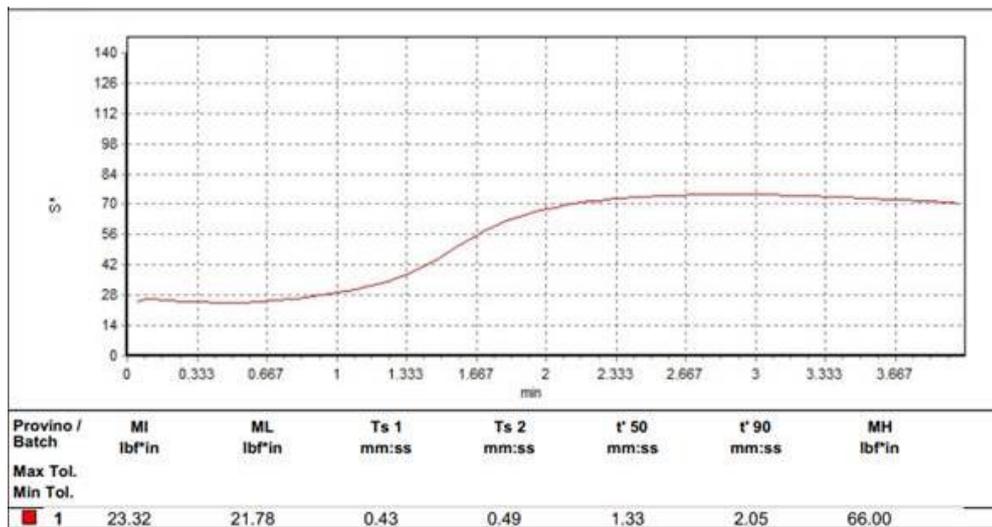


Figura 52 - Curva di vulcanizzazione Prova 4

I dati ottenuti dalla curva di vulcanizzazione mostrano una buona reticolazione, in linea con le prove di laboratorio. A differenza delle prove di laboratorio, i valori ricavati da questa curva di vulcanizzazione ricadono dentro agli standard aziendali anche per i valori di momento torcente minimo, i quali prevedono:

- un minimo del momento torcente a 20 lb<sub>f</sub>\*in
- un massimo del momento torcente a 65±14 lb<sub>f</sub>\*in

	<b>Dev</b> (massa%)	<b>Acc</b> <b>totale</b> (massa%)	<b>d</b> (g/cm <sup>3</sup> )	<b>H</b> (°ShA)	<b>Sr</b> (MPa)	<b>Ar·10<sup>2</sup></b> (%)	<b>Lac</b> (N/mm)
<b>Standard NR</b>			1,07	47,2 ±0,7	16,9 ±0,9	7,7 ±0,3	34,95
<b>Prova 4</b>	13,8	3,6	1,09	48,5 ±0,5	14,6 ±0,9	7,3 ±0,5	31,92

Tabella 16 - Tabella riassuntiva dei valori registrati per la Prova 4

La prova numero 4 presenta dei risultati molto buoni e soprattutto non ha dato grosse differenze fra i dati ottenuti dalle prove di laboratorio e quelli ottenuti dalle prove di linea, come era successo per l'EPDM, questo ad indicare la maggior facilità ad integrare della gomma naturale devulcanizzata.

#### 4.4. Test di swelling

Come per l'EPDM il test di swelling è stato svolto ponendo i provini (NR standard e prova 4) in toluene per un tempo di 20 minuti al termine dei quali sono stati misurati i valori di massa, volume, densità e durezza e sono state calcolate le variazioni di questi rispetto ai dati ottenuti prima del rigonfiamento (*figura 53*).

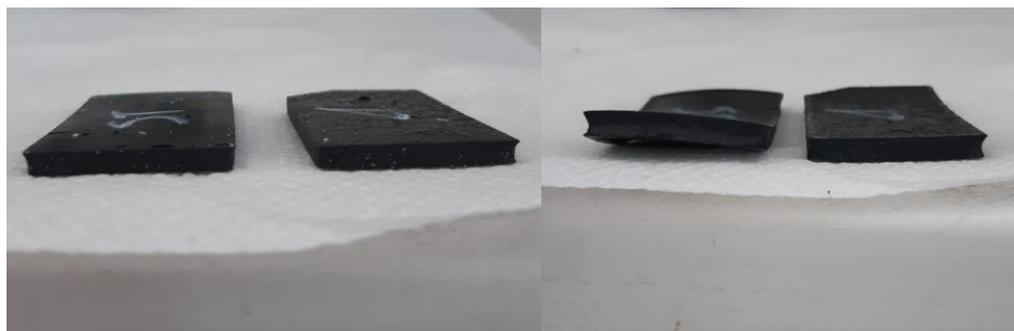


Figura 53 - Da sinistra a destra: campione NR standard e prova 4 prima del rigonfiamento, campione NR standard e prova 4 dopo il rigonfiamento

	m (g)	V (cm <sup>3</sup> )	d (g/cm <sup>3</sup> )	H (°ShA)	Δm%	ΔV%	Δd	ΔH%
<b>Standard NR</b>	40,484	3,837	1,08	43,6 ±0,7				
<b>dopo 20 min</b>	58,398	5,934	1,00	29,2 ±0,6	44,25	54,65	-0,07	-33,0 ±0,8
<b>Prova 4</b>	40,494	3,798	1,09	50,6 ±0,5				
<b>dopo 20 min</b>	53,645	5,986	0,92	38,7 ±0,6	32,48	57,61	-0,17	-23,5 ±0,4

Tabella 17 - Tabella riassuntiva dei valori registrati per il test di Swelling

I dati ricavati (*tabella 17*) riportano un aumento della massa meno marcato per la prova 4 rispetto allo standard, ma quel che è più importante è la variazione di volume che è pressoché uguale a quella ricavata per l'NR standard.

L'unica criticità della prova 4 è la lavorabilità della miscela. Il plastificante utilizzato in percentuali analoghe alla prova standard non è stato sufficiente per permettere una buona lavorabilità della miscela rischiando di compromettere l'intero impasto.

### Prova 5

Nella seguente prova di linea è stata aumentata leggermente la percentuale di devulcanizzato arrivando ad un totale di 15%, ma soprattutto è stato aumentato il plastificante di un punto percentuale passando dal 3%, utilizzato per la miscela NR standard e di conseguenza anche per le Prove da 1 a 4, al 4% utilizzato nella Prova 5.

La ricetta finale utilizzata per questa miscela è la seguente (tabella 18):

Polimero	massa %
Gomma NR	50%
Devulcanizzato	15%
<b>Additivi</b>	
Ossido di zinco	6%
<b>Cariche rinforzanti</b>	
Silice	5%
<b>Plastificanti</b>	
Plastificante paraffinico	4%
<b>Acceleranti</b>	
Zolfo	2,8%
N-cicloesil-2-benzotiazil sulfenammide (CBS)	0,8%
<b>Altro</b>	16,4%

Tabella 18 - Ricetta per la composizione della miscela finale (prova 5)

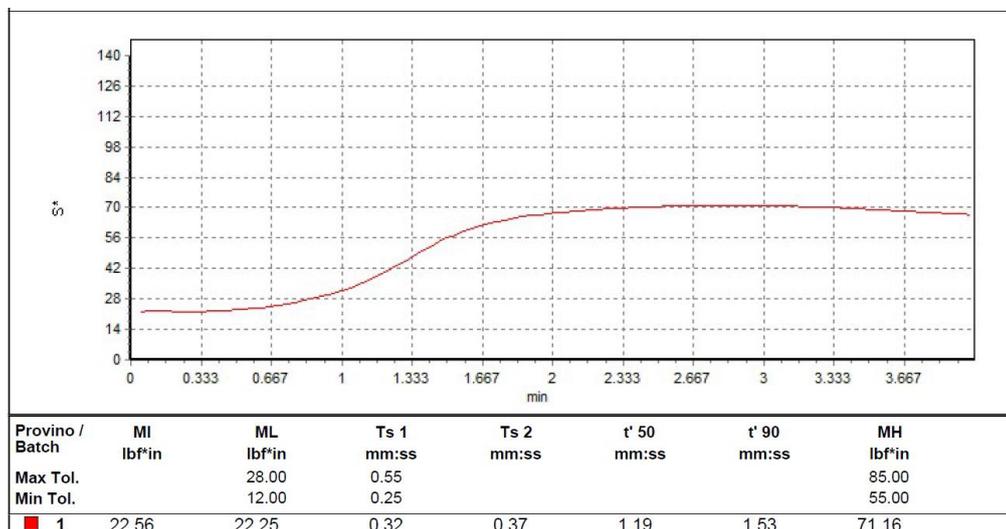


Figura 54 - Curva di vulcanizzazione per la Prova 5

La curva al reometro per la prova 5 (*figura 54*) mostra un'ottima vulcanizzazione con un'elevata crescita del momento torcente; i parametri che si possono ricavare (ML, Ts1, MH) si mantengono all'interno degli standard aziendali (descritti a pag.68).

	Dev (massa%)	Acc totale (massa%)	d (g/cm <sup>3</sup> )	H (°ShA)	Sr (MPa)	Ar·10 <sup>2</sup> (%)	Lac (N/mm)
<b>Standard NR</b>			1,07	47,2 ±0,7	16,9 ±0,9	7,7 ±0,3	34,95
<b>Prova 4</b>	13,8	3,6	1,09	48,5 ±0,5	14,6 ±0,9	7,3 ±0,5	31,92
<b>Prova 5</b>	15	3,6	1,09	45,4 ±0,5	11,6 ±0,9	7,6 ±0,5	22,25

Tabella 19 - Tabella riassuntiva dei valori registrati per la Prova 5

I dati ricavati dai test meccanici (*tabella 19*) mostrano dei valori in calo rispetto alla prova 4 per quanto riguarda la lacerazione ma soprattutto per lo sforzo a rottura. Questa variazione era prevedibile in quanto l'aggiunta di plastificante ha ammorbidito la mescola, la quale infatti presenta un maggior allungamento a discapito però dello sforzo a rottura. Questa variazione porta i valori di sforzo a rottura e resistenza alla lacerazione sotto il minimo accettabile dall'azienda. Non sono state eseguite altre prove in quanto il problema principale risiede nel processo di devulcanizzazione di ReUse che utilizza un eccesso di disattivante per la devulcanizzazione della gomma naturale e comporta quindi una minor reticolazione della mescola in fase di vulcanizzazione. Non è stata eseguita un'altra prova con un aumento di accelerante perchè l'intento è quello di non aumentare eccessivamente le concentrazioni di quest'ultimo rispetto alla ricetta originale per la mescola NR standard così da non incorrere in nuove omologazioni della mescola.

## 4.5. Compression-Set

Anche in questo caso è stata misurata la deformazione permanente residua attraverso il compression-set, utilizzando tre provini per mescola ed imponendo su tutti la medesima deformazione per un tempo di 72 ore a 100°C. Gli spessori dei provini sono stati rimisurati dopo 30 minuti da quando è stata tolta la compressione (*tabella 20*).

Mescola	Deformazione residua permanente
NR standard	(14,3±0,4)%
Prova 4	(16,5±0,5)%
Prova 5	(16,8±0,5)%

Tabella 20 - Dati ricavati dal Compression-Set

I risultati ottenuti sono buoni in quanto, pur mostrando una deformazione permanente leggermente superiore per quanto riguarda le mescole con materiale riciclato, i valori ottenuti sono accettabili per l'applicazione pratica.

#### 4.6. Test di Invecchiamento

Per la gomma naturale non sono stati fatti test in acido solforico in quanto questa mescola non è coinvolta in applicazioni nelle quali sia necessaria una buona resistenza agli acidi. Sono stati fatti invece dei test di invecchiamento in quanto la gomma naturale è soggetta a questo tipo di degrado, a causa dell'elevato numero di insaturazioni presenti nel polimero. I test di invecchiamento, secondo la norma ISO 188, sono stati fatti prendendo 3 provini ad "osso di cane" che sono stati posti in stufa a 100°C per 72 ore. Al termine dell'invecchiamento i provini sono stati tolti dalla stufa e sono stati testati meccanicamente per misurare sforzo ed allungamento a rottura dopo l'invecchiamento.

La gomma naturale presenta molti doppi legami e dunque molti ponti a zolfo creati durante la vulcanizzazione; tali legami sono termosensibili e dunque fornendo calore tramite la stufa si vanno a rompere parte di queste reticolazioni che causano un calo delle prestazioni meccaniche, in particolare del carico ed allungamento a rottura <sup>(20)</sup>.

I test di invecchiamento (*tabella 21*) sono stati condotti per la mescola NR standard, per la prova 4 e la prova 5. Per ciascuna di esse sono stati preparati 3 provini e sono stati confrontati i dati prima e dopo il processo di invecchiamento.

	H (°ShA)	Sr (MPa)	ΔSr%	Ar·10 <sup>2</sup> (%)	ΔAr%
<b>NR Standard</b>	47,2 ±0,7	16,9 ±0,9		7,7 ±0,3	
<b>dopo 72h a 100°C</b>	49,6 ±0,5	9,1 ±0,9	-46	5,1 ±0,9	-33
<b>Prova 4</b>	48,5 ±0,5	14,6 ±0,9		7,3 ±0,5	
<b>dopo 72h a 100°C</b>	60,9 ±0,6	7,3 ±0,7	-50	2,8 ±0,4	-62
<b>Prova 5</b>	45,4 ±0,5	11,6 ±0,4		7,6 ±0,5	
<b>dopo 72h a 100°C</b>	55,8 ±0,4	5,4 ±0,1	-54	2,5 ±0,1	-67

Tabella 21 - Tabella riassuntiva dei valori registrati per il test di invecchiamento

A seguito dell'invecchiamento la mescola tende a diventare più rigida ma soprattutto perde circa il 50% della sua resistenza a rottura, questo a prova di quanto detto prima riguardo alla sensibilità al calore di questa mescola. La diminuzione dello sforzo a rottura rimane pressoché costante in tutte e tre le mescole. Quello che invece dà un risultato anomalo è l'allungamento a rottura che per la mescola standard subisce un calo del 33% mentre le altre subiscono cali superiori al 60%. Una possibile spiegazione di questi risultati sta nel fatto che nelle mescole con il 13,8% e 15% di riciclato i ponti a zolfo che si formano sono generalmente più lunghi in quanto la quantità di zolfo in mescola è la stessa della mescola standard ma l'eccesso di disattivante usato per la devulcanizzazione blocca alcuni siti di reticolazione e, dunque, si formano ponti più lunghi. A temperatura ambiente questi ponti lunghi danno un buon allungamento, ma sono anche molto più sensibili al calore visto che i legami S-S sono particolarmente termosensibili e dunque durante l'invecchiamento si ha un notevole calo dell'allungamento a rottura.



# Capitolo 5

## 5. Conclusioni

Per quanto riguarda la mescola EPDM si possono riassumere i passaggi fatti per arrivare alla mescola finale, ovvero la Prova 9, con il seguente diagramma (figura 55).

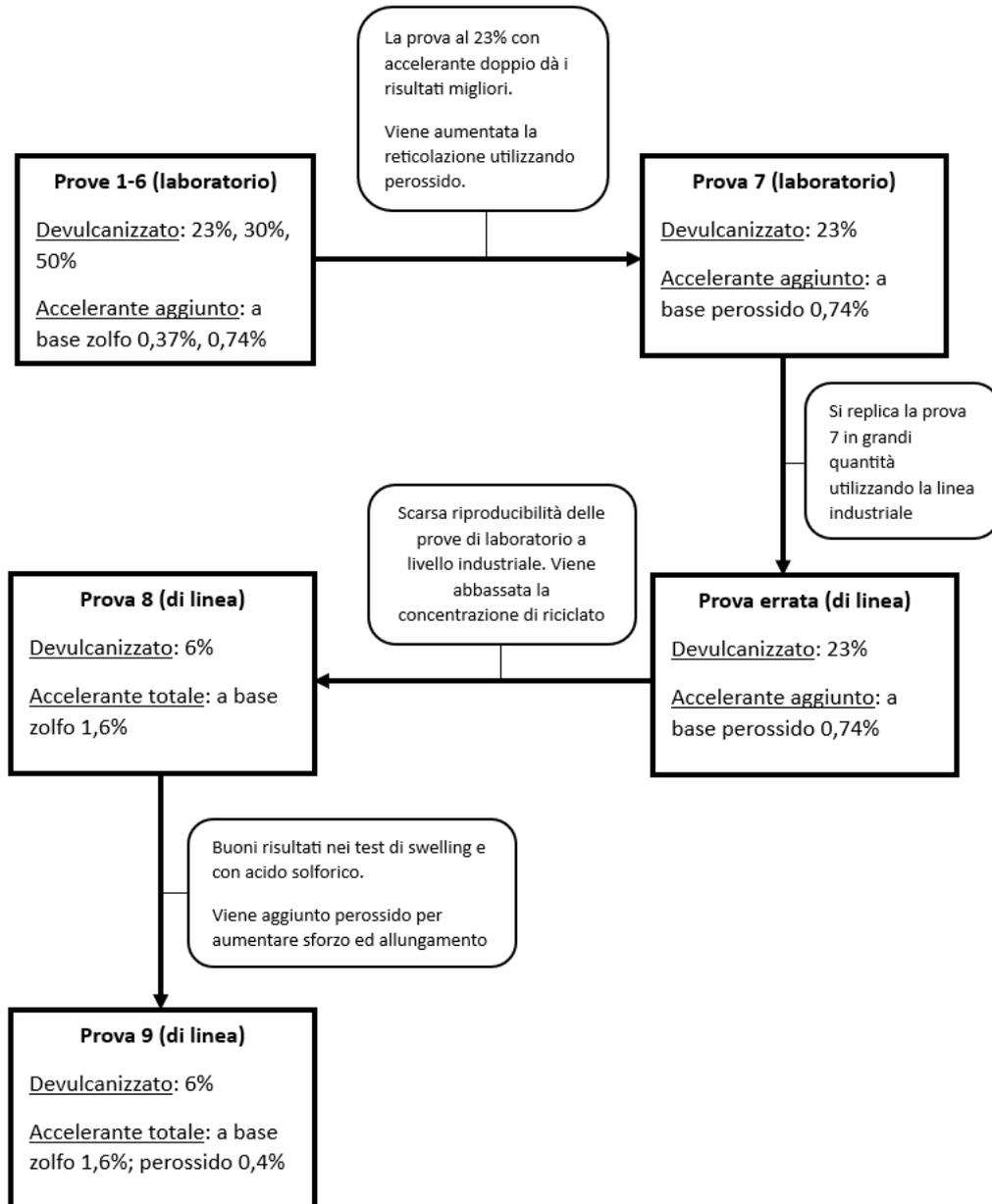


Figura 55 - Diagramma riassuntivo dei passaggi da Prova 1 a 9

La miscela numero 9 risulta avere il miglior compromesso fra le concentrazioni per ottenere le migliori caratteristiche meccano-chimiche possibili per i seguenti motivi:

- i dati di densità, durezza, sforzo a rottura, allungamento a rottura e lacerazione ricadono all'interno dei limiti di accettabilità dell'azienda mostrati in *tabella 22*. Tali limiti sono stati ricavati da statistiche aziendali;
- la curva di vulcanizzazione mostra una buona vulcanizzazione che inizia in tempi molto brevi;
- i test di rigonfiamento e di resistenza ad acido solforico danno buoni risultati;
- i risultati di deformazione residua permanente ottenuti da compression-set sono in linea con quelli della miscela standard;
- i valori ricavati dalle analisi DSC non evidenziano variazioni significative delle proprietà termiche;
- le percentuali di riciclato usate (6%), oltre a quelle di acceleranti e plastificanti, permettono una buona lavorabilità della gomma senza variare significativamente le quantità utilizzate per la preparazione della miscela EPDM standard.

	<b>d</b> (g/cm <sup>3</sup> )	<b>H</b> (°ShA)	<b>Sr</b> (MPa)	<b>Ar·10<sup>2</sup></b> (%)	<b>Lac</b> (N/mm)
<b>EPDM Standard</b>	1,12-1,18	60-70	>14,71	>5,5	>30

*Tabella 22 - Tabella con i limiti di accettabilità per l'EPDM*

La prova 9 dunque può essere utilizzata per la produzione di tubi con miscela EPDM senza la necessità di effettuare nuove omologazioni in quanto i valori ricavati ricadono all'interno degli standard aziendali e la composizione della miscela è stata variata in maniera minima se non per la sostituzione di parte della gomma vergine con un'equivalente gomma devulcanizzata.

Per quanto riguarda le prove eseguite per la miscela NR, la prova 5 risulta essere il miglior compromesso in quanto presenta:

- proprietà meccaniche simili alla NR standard, ad esclusione dello sforzo a rottura e della resistenza a lacerazione;
- buona curva di vulcanizzazione, con un Ts1 basso e un'ampia variazione del momento torcente;
- rigonfiamenti con toluene pressoché identici allo standard;
- Compression-set di poco più alto rispetto alla deformazione permanente della NR Standard, risultato accettabile per le applicazioni pratiche;
- Buona lavorabilità della miscela nel processo industriale;
- Percentuali di polimero, acceleranti e plastificanti che non richiedono una variazione sostanziale della ricetta iniziale e dunque non necessitano di successive omologazioni

	<b>d</b> (g/cm <sup>3</sup> )	<b>H</b> (°ShA)	<b>Sr</b> (MPa)	<b>Ar·10<sup>2</sup></b> (%)	<b>Lac</b> (N/mm)
<b>NR Standard</b>	1,02-1,08	40-50	>9,81	>5,5	>30

Tabella 23 - Tabella con i limiti di accettabilità aziendali per la gomma NR

Confrontando i valori ottenuti con i limiti di accettabilità aziendali in *tabella 22* possiamo notare che lo sforzo a rottura e la resistenza alla lacerazione sono inferiori al minimo. Questo può essere imputabile all'eccesso di disattivante utilizzato nel processo di devulcanizzazione della gomma naturale che non permette una corretta reticolazione della miscela come invece avviene per il prodotto vergine, andando a formare ponti a zolfo più lunghi ma inferiori in numero.

I dati ricavati da questo studio sia per la gomma naturale che per l'EPDM serviranno all'azienda MTG per porre le basi per uno sviluppo di nuovi tubi con materiale riciclato all'interno, consentendo all'azienda di essere più sostenibile a livello ambientale e ad abbassare la quantità degli scarti prodotti. I dati serviranno anche all'azienda ReUse per aggiustare il processo di devulcanizzazione in base alle mescole di MTG da riciclare avviando così una collaborazione più proficua per entrambi.



## Bibliografia

1. R. Orlandi, (2023), Tutte le strade portano alla sostenibilità. *Green Rubber, L'industria della gomma*. Supplemento al numero di giugno 2023 de l'industria della gomma – mensile degli elastomeri e degli altri polimeri resilienti. 10-14.
2. W. Kaminsky, C. Mennerich, Z. Zhang, (2009), Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in a fluidized bed. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **85**, 334-337.
3. K. Nagdi, (1987), Gomme non polari o idrocarbure. *Manuale della gomma, Edit. Tecniche nuove*. Capitolo 3.1, 148-166.
4. P.S. Ravishankar, (2012), Treatise on EPDM. *Rubber chemistry and technology*. **85**(3), 327-349. <https://doi.org/10.5254/rct.12.87993>
5. K. Nagdi, (1987), Gomme polari. *Manuale della gomma, Edit. Tecniche nuove*. Capitolo 3.2, 166-167.
6. K. Nagdi, (1987), Composizione della gomma. *Manuale della gomma, Edit. Tecniche nuove*. Capitolo 2, 43-53.
7. C. Marega, (2019), Elasticità delle gomme, *Lezioni tratte dal corso di Scienza dei Materiali, Università degli studi di Padova, Dipartimento di Chimica*
8. M.H.R. Ghoreishy, (2016), A state-of-the-art review on the mathematical modeling and computer simulation of rubber vulcanization process. *Iranian Polymer Journal*. **25**, 89-109. DOI 10.1007/s13726-015-0405-5
9. A.Y. Coran, (1994), Vulcanization. *Science and Technology of Rubber (Second edition) Elsevier*, 339-385. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-051667-7.50012-3>
10. M.P. Luda, (2020), La reticolazione dei sistemi polimerici, *Scuola AIM Lezioni di chimica macromolecolare, Università di Torino, Dipartimento di Chimica*, 310-339.

11. L. Vaccari, (2020), Tesi di laurea magistrale: Metodi di Caratterizzazione del Grado di Vulcanizzazione. Swelling e DQ-NMR a confronto. *Facoltà di Scienza dei Materiali. Università degli Studi di Milano – Bicocca*.
12. A. Gonzalez-Jimenez et al. (2013). Evolution of elastomers network structures during the vulcanization process as investigated by <sup>1</sup>H low-field multiple-quantum NMR. *Constitutive models of rubber*. Proceedings of the 8th European Conference on Constitutive Models for Rubbers, ECCMR.
13. P. Wisniewska, S. Wang, K. Formela, (2022), Waste tire rubber devulcanization technologies: State-of-the-art, limitations and future perspectives. *Waste management*. **150**, 174-184. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.07.002>
14. E. Markl, M. Lackner, (2020), Devulcanization Technologies for Recycling of Tire-Derived Rubber: A Review. *Materials*, **13**(5), 1246; doi:10.3390/ma130512462020
15. V.P. Swapna, R. Stephen, (2016), Recycling of Rubber. *Recycling of Polymers: Methods, Characterization and Applications*. Capitolo 5, 141-161.
16. C. Marega, (2019), Analisi termiche, *Lezioni tratte dal corso di Scienza dei Materiali, Università degli studi di Padova, Dipartimento di Chimica*
17. L. Asaro, M. Gratton, N. Poirot, S. Seghar, N.A. Hocine, (2020), Devulcanization of natural rubber industry waste in supercritical carbon dioxide combined with diphenyl disulfide. *Waste Management*. **118**, 647-654. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.09.026>
18. S.H. Botros, A.M. El Sayed, (2001), Swelling behavior of NR/EPDM rubber blends under compression strain. *Journal of applied polymer science*. **82**, 3052-3057. <https://doi.org/10.1002/app.2160>
19. W.J. Sichina, (2000), Characterization of EPDM Elastomers Using DSC. *Thermal Analysis Application Note*. PerkinElmer Instruments (<https://thermalsupport.com/wp-content/uploads/2018/05/PETech-45.pdf>).

20. J.T. South, S.W. Case, K.L. Reifsnider, (2003), Effects of thermal aging on the mechanical properties of natural rubber. *Rubber Chemistry and Technology*. **76**(4), 785-802. <https://doi.org/10.5254/1.3547772>