

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTA' DI INGEGNERIA

TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA CHIMICA
(Ex DM 509/99)

**VALUTAZIONE DEL TIPO E DELLA QUANTITA'
DI CARICHE INORGANICHE SULLE
PROPRIETA' MECCANICHE DI MEMBRANE
BITUME -POLIMERO**

Relatore: Ing. Alessandra Lorenzetti

Correlatori: Ing. Franco Bevilacqua, Dott. Luciano Vacilotto

Laureando: DE TUONI ENRICO

ANNO ACCADEMICO 2010 - 2011

Indice

INTRODUZIONE	7
CAPITOLO 1 - Presentazione dell'azienda NOVAGLASS® S.r.l.	9
CAPITOLO 2 - La membrana bitume-polimero	11
2.1 COS'È LA MEMBRANA BITUME-POLIMERO.....	11
2.2 CARATTERISTICHE RICHIESTE ALLE MEMBRANE BITUME-POLIMERO.....	12
2.3 IL RUOLO DELLA MASSA IMPERMEABILIZZANTE NELLA MEMBRANA	13
2.3.1 Ruolo nelle caratteristiche meccaniche.....	14
2.4 LE ARMATURE NELLA MEMBRANA IMPERMEABILIZZANTE BITUMINOSA	14
CAPITOLO 3 Cariche inorganiche	15
3.1 I RIEMPITIVI.....	15
3.1.1 Carbonato di calcio	16
3.2 I RINFORZANTI.....	17
3.2.1 Microsfere in vetro.....	17
3.2.2 Cariche metalliche.....	17
CAPITOLO 4 Processo produttivo	19
4.1 LA SEZIONE DISCONTINUA.....	19
4.2 LA SEZIONE CONTINUA.....	20
CAPITOLO 5 Valutazione delle cariche inorganiche	23
5.1 SCELTA DEI MATERIALI UTILIZZATI.....	23
5.2 PROVE EFFETTUATE SULLE MESCOLE.....	24
5.2.1 Viscosità.....	24
5.2.2 Durezza (Shore 00).....	24
5.2.3 Prova di trazione.....	25
5.2.4 Flessibilità a freddo.....	25
5.2.5 Peso specifico.....	26
5.3 CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI UTILIZZATI.....	26
5.3.1 Miscela NG GR da produzione, senza cariche	26
5.3.2 Micromix 101.....	27
5.3.3 Microsfere piccole (0,15 - 0,30 mm).....	27
5.3.4 Fillite.....	28
5.3.5 Carbonato di Calcio.....	28
5.3.6 Biossido di titanio.....	29
5.3.7 Microsfere grandi (0,25 - 0,50 mm).....	30
5.4 PRESENTAZIONE DEI RISULTATI.....	31

5.4.1	Viscosità a 180°C	31
5.4.2	Densità	33
5.4.3	Carico a rottura	34
5.4.4	Allungamento a rottura.....	36
5.4.5	Durezza.....	37
5.4.6	Dispersione di fase.....	39
5.4.7	Flessibilità a freddo.....	41
CONCLUSIONI		43
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....		47
RINGRAZIAMENTI.....		49

Introduzione

La presente trattazione riguarda lo studio delle caratteristiche delle masse impermeabilizzanti bitume-polimero, componente fondamentale all'interno delle membrane impermeabilizzanti.

Gli obiettivi della tesi sono, oltre a fornire maggiori dettagli su questo prodotto, quelli di mettere in evidenza i parametri distintivi per la valutazione di una massa impermeabilizzante e soprattutto quelli di analizzare come l'utilizzo di differenti tipologie di cariche inorganiche, vadano ad influenzare le proprietà del prodotto finito, cercare di comprenderne le motivazioni, e valutare se i risultati ottenuti possano essere ritenuti soddisfacenti ai fini industriali.

La scelta di incentrare lo studio su una componente della membrana, da un certo punto di vista secondaria, come lo sono i filler, deriva dalla recente richiesta nel mercato delle coperture impermeabilizzanti, di prodotti alleggeriti. L'impostazione dello scritto sarà quindi quella di definire come caratteristica principale per la valutazione delle mescole la densità; utilizzando nelle prove sperimentali delle materie prime presenti nel mercato utili allo scopo di creare prodotti a basso peso specifico, ma che nello stesso tempo mantengano accettabili le caratteristiche del prodotto, sia dal punto di vista prettamente qualitativo, sia del punto di vista della fattibilità in linea produttiva.

La seguente tesi è suddivisa in cinque capitoli:

- Nel primo capitolo è presentata l'azienda che ha ospitato il tirocinio;
- Nel secondo capitolo sono descritti in maniera generale il prodotto "membrana bitume-polimero" ed i materiali che lo compongono;
- Nel terzo capitolo sono discusse in maniera più approfondita le cariche inorganiche utilizzate nello studio ed il loro ruolo nelle masse impermeabilizzanti;
- Nel quarto capitolo è descritto il processo produttivo nelle sue componenti continue e discontinue;
- Nel quinto capitolo infine è discussa l'esperienza di caratterizzazione e confronto delle cariche utilizzate e delle mescole ottenute dalle prove sperimentali, valutandone anche il possibile impiego su scala industriale.

Capitolo 1

Presentazione dell'azienda NOVAGLASS® S.r.l.

Novaglass, azienda all'avanguardia nella produzione di membrane impermeabilizzanti bitume-polimero, nasce nel 1983. Grazie all'apporto di pluriennali esperienze maturate sia nel settore dei prodotti impermeabilizzanti che in quello della petrolchimica, ha registrato un continuo trend positivo di crescita sino a divenire, nel panorama nazionale ed estero, un'azienda leader del settore. L'insediamento produttivo è strutturato su un'area coperta di 11.000 mq. inserito in un parco verde di 100.000 mq. Due linee di produzione di moderna concezione ed un laboratorio attrezzato con apparecchiature e strumentazioni tecnologicamente avanzate, sono gestiti da collaboratori altamente qualificati. Proprio la professionalità di questi ultimi e la flessibilità dell'assetto operativo, hanno reso Novaglass un'azienda che trova nell'affidabilità e nella dinamicità le sue doti migliori. Il continuo investimento nell'innovazione degli impianti, nella ricerca di nuovi prodotti e nell'ottimizzazione di quelli esistenti, la vocazione al miglioramento delle diverse funzioni, che vanno dalla programmazione ai controlli sulle materie prime e sulla produzione, l'attività di ricerca e sviluppo, la progettazione, la consulenza e l'assistenza tecnica totale, hanno facilitato l'acquisizione nel 1996 della certificazione sul Sistema di Qualità Aziendale, secondo la norma ISO 9001. Con il raggiungimento di questo traguardo, l'intera gamma dei prodotti impermeabilizzanti Novaglass è in grado di soddisfare qualsiasi richiesta dei diversi settori di applicazione.



Figura 1.1 Vista dell'azienda NOVAGLASS®

Capitolo 2

La membrana bitume-polimero

2.1 Cos'è la membrana bitume-polimero

Con il termine membrana bitume-polimero si definisce un prodotto utilizzato in edilizia per l'impermeabilizzazione delle coperture piane.

La membrana bitume – polimero è un materiale composito costituito da due componenti di base che sono la massa impermeabilizzante, i cui prodotti cardine sono il bitume ed i polimeri, che vengono aggiunti per migliorare le proprietà fisiche e meccaniche, altrimenti limitate, del bitume stesso, e l'armatura, struttura fibrosa di diversa natura. Essa poi è arricchita da altri elementi complementari che servono a rendere il prodotto funzionale e pratico sia durante la posa in opera, sia nell'esercizio.

La sinergia dei due componenti principali concorre a conferire alla membrana, esaltandole, le proprietà dei singoli materiali.



Figura 2.1 La membrana bitume – polimero nei suoi componenti principali e complementari

Tabella 2.1. Componenti costituenti la membrana impermeabilizzante bitume-polimero

TIPO MATERIALI	VARIABILITA'
(1.A) ANTIADESIVI	<ul style="list-style-type: none"> • Sabbia, talco, film poliolefinico
(1.B) (1.C) ALTRE FINITURE F.E.	<ul style="list-style-type: none"> • Scagliette di ardesia a diversa colorazione • Granuli in basalto a diversa colorazione • Lamine metalliche
(2) MASSA IMPERMEABILIZZANTE	<ul style="list-style-type: none"> • PLASTOMERICA: Bitume distillato modificato con APP (polipropilene atattico)/IPP (polipropilene isotattico) • ELASTOMERICA: Bitume distillato modificato con elastomeri SBS (stirene-butadiene-stirene)
(3) ARMATURA	<ul style="list-style-type: none"> • TNT (tessuto non tessuto) - Poliestere da filo continuo (con possibilità di rinforzo in vetro) • TNT - Poliestere da fibra corta (con possibilità di rinforzo in vetro) • Armatura composita in triplo strato organico/inorganico • TNT in velo di vetro • TNT poliestere + velo di vetro (biarmato) • Velo di vetro + film poliestere 36 μ • Velo di vetro + Lamina metallica (Alluminio)
(4) MASSA IMPERMEABILIZZANTE	<ul style="list-style-type: none"> • PLASTOMERICA: Bitume distillato modificato con APP/IPP • ELASTOMERICA: Bitume distillato modificato con elastomeri SBS
(5) ANTIADESIVO	<ul style="list-style-type: none"> • Film poliolefinico

2.2 Caratteristiche richieste alle membrane bitume-polimero

La capacità di impermeabilizzazione è il principale requisito richiesto alla membrana bitume-polimero, in virtù delle sue possibili applicazioni. La totale impermeabilità è assicurata dalla naturale incompatibilità con l'acqua dei componenti che costituiscono la massa impermeabilizzante.

Il prodotto deve essere in grado di espletare le funzioni per le quali è stato progettato, in un ampio range di temperature, dimostrando bassa suscettibilità termica e buon comportamento a fronte di azioni termiche, in un intervallo definito da un limite minimo e uno massimo, cui corrispondono rispettivamente le temperature di transizione vetrosa e di rammollimento.

Una membrana che si trovi al di sotto della sua temperatura di transizione vetrosa non è più flessibile e si comporta come un materiale fragile; i problemi si hanno soprattutto durante la fase di posa in opera quando il rotolo di membrana viene dipanato.

Se invece il prodotto viene a trovarsi sopra la temperatura di rammollimento, si comporta come un liquido viscoso e, se in pendenza, può cominciare a scorrere; il fenomeno si accentua se vi è un carico applicato.

Infine la membrana deve soddisfare a particolari esigenze a livello di prestazioni ambientali e di sicurezza come:

- Non cedere composti inquinanti verso le superfici di contatto, e verso l'ambiente;
- Avere buone proprietà di isolamento elettrico;
- Non essere aggredibile da muffe, roditori, batteri.

A seconda degli additivi con i quali viene prodotta la massa impermeabilizzante è possibile inoltre fornire proprietà antifiama, insonorizzanti, antiradon e antiradice.

2.3 Il ruolo della massa impermeabilizzante nella membrana

La massa impermeabilizzante è la componente di maggiore importanza per quanto riguarda la funzionalità espressa dal prodotto finito e riprende essenzialmente le proprietà dei polimeri impiegati come modificanti nei bitumi di distillazione.

In funzione della tipologia di polimeri che vengono impiegati per modificare il bitume, le masse impermeabilizzanti assumono proprietà diverse e si possono suddividere in due grandi categorie:

- Le mescole impermeabilizzanti plastomeriche, che riprendono le proprietà plastomeriche dei polimeri poliolefinici saturi impiegati per modificare il bitume;
- Le mescole impermeabilizzanti elastomeriche, che riprendono le proprietà elastomeriche degli elastomeri stirenici insaturi termoplastici adottati come modificanti.

Nel caso della prima tipologia di membrane, i polimeri utilizzati, come accennato, sono omopolimeri, in particolare polipropilene atattico (APP), copolimeri, o altre poliolefine di natura satura e apolare. Per le masse impermeabilizzanti elastomeriche, invece, i polimeri impiegati sono polimeri termoplastici di natura insatura e polare; in particolare viene molto impiegata la gomma termoplastica stirene-butadiene-stirene (SBS).

2.3.1 Effetto sulle caratteristiche meccaniche

La massa impermeabilizzante è un fattore importante nelle caratteristiche meccaniche del prodotto finito.

Tali caratteristiche, nella membrana, derivano prevalentemente da quelle dell'armatura, ma il ruolo svolto dalla massa è fondamentale, perché è quello di contribuire a migliorare le proprietà meccaniche di questa struttura fibrosa per impregnazione su di essa, e per il manifestarsi di particolari azioni sinergiche tra queste due componenti, che si generano a fronte di sollecitazioni meccaniche.

Direttamente poi anche la massa impermeabilizzante esterna all'armatura, seppur in maniera più limitata, interviene a migliorare le peculiarità meccaniche della membrana; i compound, infatti, concorrono ad innalzare la risposta meccanica, in modo variabile, in funzione del tipo di formulato e anche del modo e dimensioni in cui gli strati sono stati realizzati.

Quello che si nota, cioè, è che le caratteristiche della massa impermeabilizzante sono condizionate dal sistema di formatura, e dallo spessore della massa stessa sulla membrana.

2.4 Le armature nella membrana impermeabilizzante bituminosa

Le armature sono strutture piane, generalmente costituite da filamenti, o fibre, compattati e coesionati per azione termica, meccanica e chimica.

L'armatura è il secondo componente che, combinato con la massa impermeabilizzante, conferisce al prodotto finito le caratteristiche meccaniche. Tali caratteristiche nella membrana derivano prevalentemente, infatti, da quelle dell'armatura stessa, maggiorate dalla saturazione su essa della massa impermeabilizzante e dai sinergismi che si generano di conseguenza; e questo grazie ai fenomeni di opposizione della massa alle sollecitazioni meccaniche con sforzi di taglio, compressioni, adesione interfacciale, diminuzione degli spessori, ecc.

Capitolo 3

Cariche inorganiche

Le miscele bitume-polimero non sono in generale adoperate allo stato puro ma, durante la lavorazione, vengono mescolate con quantità più o meno rilevanti di sostanze definite filler o cariche (generalmente inorganiche).

A seconda dello scopo per cui vengono aggiunti, si distinguono in riempitivi (utilizzati per ridurre i costi) o rinforzanti (utilizzati per migliorare le proprietà).

Le cariche utilizzate per eseguire le prove sperimentali sono le seguenti:

- Micromix 101 (filler a base di vetro);
- Microsfere piccole (in vetro con dimensioni comprese fra 0,15 - 0,30 mm);
- Fillite (filler a base di vetro);
- Carbonato di Calcio;
- Microsfere grandi (in vetro con dimensioni comprese fra 0,25 - 0,50 mm);
- Biossido di Titanio.

3.1 Riempitivi

I riempitivi sono materiali (solitamente cariche minerali) di basso costo e larga disponibilità, nella maggior parte dei casi sotto forma di polveri (non metalliche); vengono aggiunti in quantità molto rilevanti. Tali cariche sono normalmente impiegate appunto per diminuire i costi, essendo questa materia prima sempre molto più economica rispetto alla miscela bitume/polimero. In merito alla loro composizione chimica i riempitivi non presentano nessuna attività superficiale verso la parte organica (bitume/polimero), con la quale vengono mescolati (cioè si comportano da semplici inclusioni); per questo motivo le proprietà più importanti che le cariche minerali devono presentare sono in ordine di importanza:

- La granulometria < 90 micron (oltre questa soglia è accettata solo il 3 % di granulometria 91 ÷ 100 micron);
- La regolarità granulometrica;
- Il grado di purezza.

Per quanto riguarda la granulometria, è opportuno precisare che più si abbassa la dimensione media, e più aumenta l'interazione della carica con la massa impermeabilizzante, per aumento della superficie specifica.

Nelle mescole plastomeriche (APP), la carica minerale contenuta fino al 10 %, non produce variazioni apprezzabili sulle caratteristiche tecniche; svolge leggeri effetti di stabilizzazione sulla struttura morfologica e anche protezione della massa dagli U.V. per effetto opacizzante. Quando la percentuale supera il 10 %, le caratteristiche tecniche della massa sono influenzate proporzionalmente dalla percentuale di carica presente.

In particolare:

- Aumenta la viscosità;
- Aumenta la durezza;
- Peggiora la flessibilità a freddo;
- Aumenta il carico a rottura;
- Diminuisce l'allungamento a rottura;
- Aumenta la densità.

3.1.1 Carbonato di calcio

Il carbonato di calcio è la carica maggiormente utilizzata nel campo delle membrane impermeabilizzanti essendo caratterizzato da:

- Basso costo;
- Assenza di tossicità (adatto quindi ad ambienti destinati a venire in contatto con l'uomo);
- Colore bianco;
- Bassa durezza (circa 3 della scala Mohs, nessuna usura delle macchine);
- Facilità di trattamento superficiale;
- Carattere basico (cariche di carbonato di calcio rendono la superficie del composito alcalina e facilmente deteriorabile anche in ambiente debolmente acido).

I tipi di maggior uso sono quelli macinati: prima della macinazione si eliminano le impurezze quali gli ossidi di ferro e la silice; si possono usare anche precipitati nel caso di elevate purezze richieste.

Il trattamento superficiale viene effettuato prevalentemente mediante acido stearico o stearato di calcio.

3.2 Rinforzanti

I rinforzanti sono invece materiali introdotti nei polimeri con lo scopo principale di migliorare le caratteristiche del prodotto, che esse siano meccaniche (allungamento a rottura, carico a rottura, durezza), termiche (stabilità dimensionale a caldo, resistenza al calore e alla fiamma) o fisiche (densità). Le proprietà più importanti che le cariche minerali rinforzanti devono presentare sono:

- L'interazione con il polimero;
- Dimensioni particellari basse (migliora l'interazione);
- Basso potere abrasivo e durezza non elevata;
- Morfologia particellare adeguata.

3.2.1 *Microsfere in vetro*

Teoricamente anche questa tipologia di cariche farebbe parte della categoria dei riempitivi (in quanto non hanno interazioni con la matrice polimerica, ma si comportano come semplici inclusioni) ma vengono definite in questo modo perché il motivo del loro inserimento non è quello di abbassare il costo della miscela, bensì quello di modificare una o più caratteristiche del prodotto.

I vantaggi ottenuti dall'utilizzo di sfere cave in vetro sono i seguenti:

- Basso rapporto superficie/volume
- La loro regolarità;
- La bagnabilità da parte del polimero fuso;
- A parità di concentrazione sono quelle che causano il minor aumento di viscosità del composito (rispetto a microsfere di altri materiali);
- Si riducono le tensioni interne;
- Si facilita lo stampaggio di forme complesse;
- Maggior leggerezza e minore conducibilità termica del prodotto.

3.2.2 *Cariche metalliche*

L'uso di cariche metalliche solitamente viene adoperato per ottenere composti polimerici con resistività elettrica intermedia tra quella dei metalli e quella degli isolanti. Nello studio effettuato tuttavia non è questa la caratteristica ricercata nel prodotto, bensì l'acquisto da parte della matrice polimerica di alcune proprietà appartenenti al biossido di titanio, quali il potere degradante delle sostanze organiche e l'alto indice di rifrazione (cap. 5.2.6). In generale

comunque oltre all'aumento della conducibilità elettrica, l'utilizzo di filler metallici è responsabile di:

- Aumento del modulo elastico;
- Aumento della durezza;
- Aumento del peso specifico;
- Diminuzione del coefficiente di dilatazione termica;
- Aumento della conducibilità termica.

Esistono tuttavia cariche che aumentano la conducibilità elettrica senza aumentare quella termica e viceversa.

Capitolo 4

Il processo produttivo

In questo capitolo sarà descritto il processo di produzione della membrana bitume –polimero. L'impianto Novaglass S.r.l. si compone di una sezione discontinua, destinata alla preparazione delle mescole e di una in continuo in cui si producono e si rifiniscono le membrane.

4.1 La sezione discontinua

La sezione discontinua si compone di quattro mescolatori primari verticali, in cui viene prodotto il compound bituminoso, e di quattro mescolatori secondari orizzontali, che hanno la funzione di stoccaggio della mescola, in attesa che venga utilizzata in una delle linee produttive.

La massa impermeabilizzante non viene prodotta da una reazione chimica, ma per mescolamento fisico dei componenti, i quali possono essere aggiunti in sequenza nel tempo o uno di seguito all'altro a seconda del tipo di mescola che viene prodotta.

È possibile definire i mescolatori primari come semi-batch, in quanto il processo ha un inizio ed una fine definiti da determinati tempi, ma il sistema è aperto agli ingressi di materia, perché i diversi componenti vengono aggiunti secondo una determinata sequenza temporale.

Nei mescolatori secondari il compound viene mantenuto in agitazione sempre mediante un sistema a coclea, posto questa volta orizzontalmente; la velocità di agitazione è lenta e lo scopo è quello di disperdere le cariche minerali ed evitare fenomeni di separazione delle fasi.

Le temperature dei mescolatori primari sono comprese tra i 190 e i 215 °C, in modo da favorire i processi di mescolamento fisico, mentre nei mescolatori secondari le temperature sono più contenute, comprese tra i 180 e i 185 °C, con lo scopo di mandare alle linee produttive una mescola che abbia caratteristiche reologiche ottimali per la processabilità.

Per mantenere queste condizioni termiche, i mescolatori primari e secondari sono avvolti da una camicia di tubi, riscaldata con olio diatermico, e coibentata esternamente.

La carica minerale viene introdotta sui mescolatori primari o su quelli secondari, a seconda del tipo di mescola che si sta producendo. È importante che tale sostanza venga introdotta lentamente, in modo che possa essere adeguatamente dispersa nella massa; in caso contrario, infatti, precipiterebbe sul fondo.

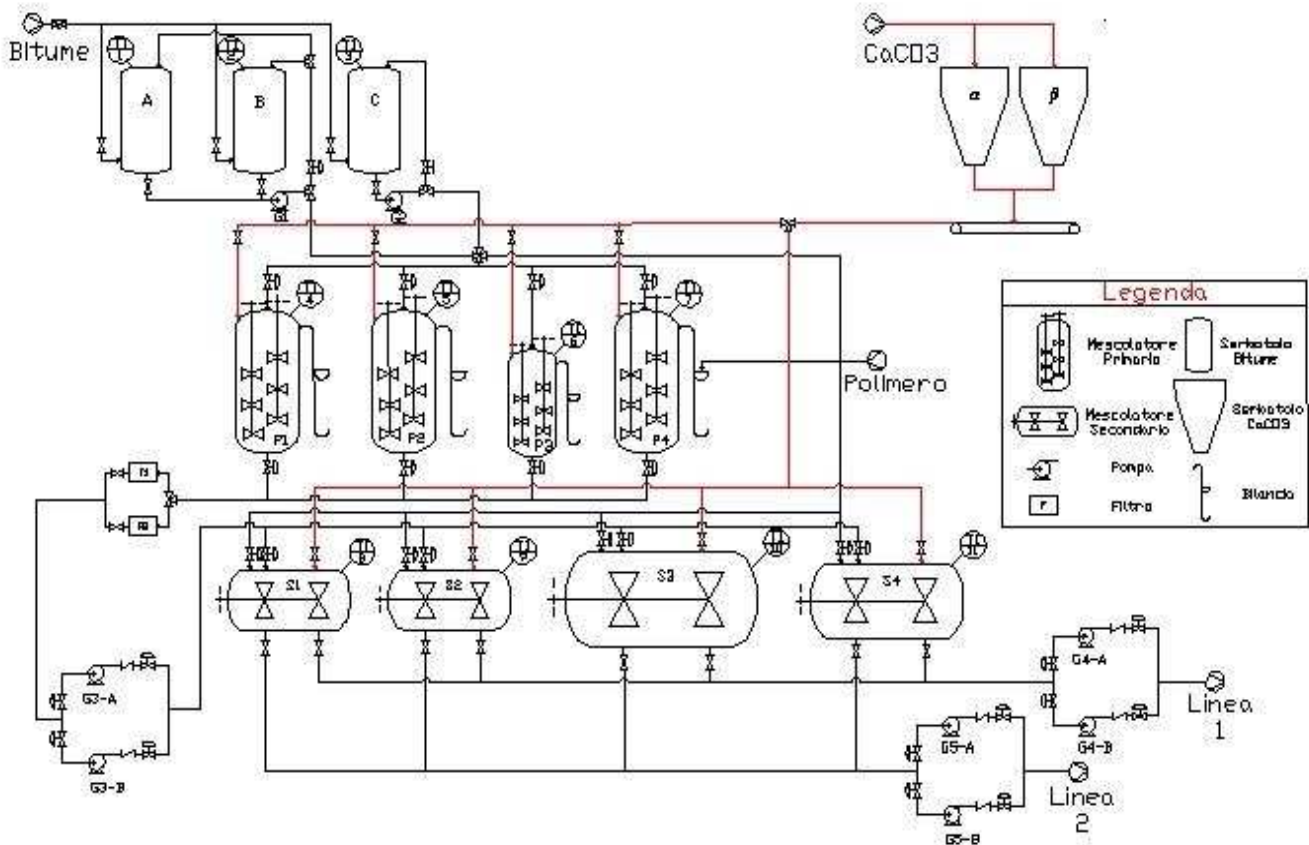


Figura 4.1 Schema di processo Novaglass – Parte discontinua

4.2 La sezione continua

La sezione continua è composta da un impianto di calandratura. La mescola, proveniente dai mescolatori secondari, arriva nella vasca di impregnazione in cui viene immersa l'armatura; è in questa fase che diventano decisive le proprietà reologiche della massa, perché permettono o meno la bagnabilità della struttura fibrosa con cui viene combinata. Se la mescola dovesse risultare troppo viscosa, infatti, l'armatura immersa nella vasca, uscirebbe senza una quantità di compound sufficiente a garantire, successivamente, lo spessore e l'omogeneità del prodotto finito; a questo si andrebbero ad aggiungere anche maggiori sforzi da sopportare per tali componenti della membrana, causati dalla resistenza al passaggio attraverso la zona di

impregnazione, e una diminuzione della velocità di produzione, dovute alle minori velocità adottabili in linea.

L'armatura è mantenuta in tensione da un sistema di rulli, i quali provvedono anche a dare una prima formatura alla membrana stessa.

Il manto deve passare poi attraverso una serie di calandre, fino a raggiungere lo spessore voluto e una buona omogeneità della superficie; le temperature di processabilità della massa durante questa fase sono tra i 180 e i 200 °C.

Per evitare lo sporcamento dei rulli e delle calandre, essi sono percorsi al loro interno da olio diatermico che li mantiene caldi e impedisce alla massa di attaccarsi al metallo.

La membrana, in uscita dalla calandratura, deve essere rapidamente raffreddata, per bloccare le cinetiche di separazione di fase, attive alle alte temperature in assenza di mescolamento; il sistema di scambio termico si compone semplicemente di un bagno di acqua in controcorrente rispetto alla direzione di scorrimento del prodotto, nel quale viene immersa la membrana stessa.

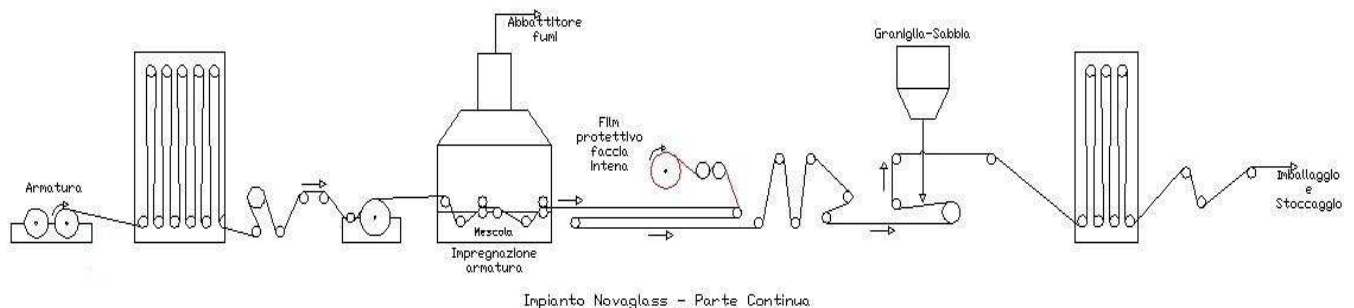


Figura 4.2 Sezione continua, processo di calandratura

Dopo il raffreddamento essa viene rapidamente asciugata mediante aria calda e viene applicato nella faccia interna un film in polietilene, che poi, durante la posa in opera, viene bruciato dall'operazione di sfiammatura.

Capitolo 5

Valutazione delle cariche inorganiche

Nel presente capitolo si descriverà l'esperienza della produzione delle mescole, con i vari tipi e le varie quantità di cariche inorganiche utilizzate, e la successiva caratterizzazione volta a determinarne le proprietà fondamentali. Questo per verificare la qualità dei compound ottenuti e per cercare di comprendere gli effetti delle cariche sulle proprietà delle membrane.

5.1 Scelta dei materiali utilizzati

Per realizzare la valutazione sui filler è stato deciso di utilizzare una mescola APP (con polipropilene atattico) da produzione, chiamata commercialmente NG/GR (contenente il 15% di carbonato di calcio), prelevata dal mescolatore primario 2 dopo l'inserimento e la dispersione dei polimeri, ma prima che fosse dosata la carica. La scelta è caduta su tale prodotto perché essendo di qualità medio - alta e con un alto rapporto qualità prezzo, è sufficientemente ricercato nel mercato da tentare, con tale studio, di ottimizzarne le qualità.

La decisione su quali cariche utilizzare non è stata casuale, infatti, dato che il tempo a disposizione permetteva di compiere uno studio solo su un certo numero di filler, è stato opportuno orientarsi su quei materiali che potessero dare alla mescola delle proprietà che fossero apprezzabili dal punto di vista commerciale; in particolare l'aspetto dominante è stato quello di cercare di ottenere dei prodotti che avessero un peso specifico più basso possibile, senza però aumentare troppo il costo e senza avere delle sostanziali perdite di proprietà meccaniche e comportamentali. Questo perché la produzione di membrane alleggerite è un aspetto che recentemente ha suscitato un certo interesse nel mercato, e non è da escludere che in un futuro prossimo tale caratteristica acquisti un'importanza ancora maggiore.

5.2 Prove effettuate sulle mescole

Si procede ora all'analisi dettagliata delle varie verifiche effettuate sulle masse impermeabilizzanti prodotte.

5.2.1 Viscosità

Le misure sono state condotte con un viscosimetro rotazionale digitale del tipo Brookfield HBDV-E, con campo di misura da 0 a 16.000.000 cP, dotato di dispositivo di termostatazione, secondo la norma ASTM 26 69.

Lo strumento è composto da due cilindri coassiali, uno esterno fisso, e uno interno, chiamato spindle, che può ruotare all'interno del primo; tali cilindri sono a loro volta posti all'interno di un contenitore termostato in modo da poter effettuare la misurazione alle condizioni desiderate.

Il principio di funzionamento si basa sull'applicazione di un momento torcente allo spindle il quale lo trasmette al fluido; dalla misura del momento necessario per vincere l'attrito del fluido, in modo che la velocità di rotazione diventi costante, si risale alla viscosità del fluido.

In seguito alla preparazione del campione, esso viene inserito all'interno del cilindro fisso e la temperatura viene impostata al valore desiderato; a completa fusione del campione, lo *spindle* viene abbassato ed avviato il motore.

La misura viene fatta solo quando il sistema ha raggiunto lo stato stazionario, cioè la temperatura è stabile al valore desiderato e il moto del fluido è laminare.

Al termine della serie di misure il motore viene spento, lo *spindle* alzato nella sua posizione iniziale e ripulito con l'uso di solvente o benzina; il cilindro interno è stato estratto mediante delle pinze, liberato dal campione con un'azione meccanica e pulito con solvente o benzina.

5.2.2 Durezza (Shore 00)

La prova di durezza è stata condotta mediante lo Shore 00. Con questa prova si valuta la termosensibilità della mescola: due campioni ottenuti dal travaso della mescola sugli stampi metallici, sono stati tagliati a metà nel senso della larghezza ottenendo quattro campioni. Ogni campione è stato posto in un bagno termostatico a diversa temperatura, rispettivamente a 25 °C, 40 °C, 60 °C e 80 °C; e lasciato per circa 6 ore in modo che assumesse la temperatura.

Trascorso il tempo di stabilizzazione, si prelevano i campioni e si rilevano i valori di durezza con il durometro.

I dati risultanti sono espressi in punti "shore 00" per le mescole e indicano che la massa impermeabilizzante è tanto più termosensibile quanto più bassi si dimostrano tali valori.

5.2.3 Flessibilità a freddo

La prova di flessibilità a freddo fornisce informazioni sulla rigidità della mescola e dipende, prevalentemente, dai polimeri utilizzati; tale verifica è condotta secondo la norma EN 1109. Lo strumento è composto da un criostato a bagno liquido, generalmente alcol etilico denaturato, e da un montante con un cilindro mobile; la minima temperatura raggiungibile è di - 50 °C.

Il campione, rimasto nel bagno per almeno 2 ore, è appoggiato sul montante e il cilindro viene fatto scendere ad una velocità costante, la discesa del cilindro determina la flessione del campione il quale se è troppo rigido, si rompe. Per ogni campione, vengono effettuate diverse prove diminuendo la temperatura a intervalli distinti, in modo da determinare lo stato limite di flessibilità, e comprendere fino a che punto possiamo spingerci dunque nell'utilizzo della mescola. Per la prova sono stati utilizzati i campioni ottenuti dal travaso della mescola sugli stampi metallici.

5.2.4 Prova di trazione

La prova di trazione viene eseguita secondo la norma EN 12311 e permette di misurare il carico massimo e l'allungamento a rottura della mescola.

Lo strumento utilizzato per tale verifica è un dinamometro tipo Instron 4430, a doppia colonna, provvisto di software che permette di selezionare la prova da effettuare (questa è, infatti, una apparecchiatura versatile, che permette di effettuare più test su mescole e membrane).

Prima di procedere alla trazione il campione deve essere saldamente bloccato ai morsetti del dinamometro. Deve essere pertanto impostata una pressione di chiusura tale da non far scivolare il provino e nello stesso tempo da non deformare troppo la massa stretta dai morsetti stessi; deve poi essere applicato, ai due estremi del campione, del nastro adesivo, per far sì che le parti in gioco non si incollino fra loro; infine bisogna controllare l'effettivo allineamento tra il suo asse e quello della macchina. La macchina viene avviata solo una volta bloccato il campione e si ferma a fessurazione o rottura del medesimo.

I risultati delle verifiche vengono forniti direttamente dal calcolatore collegato all'apparecchiatura.

Il carico massimo viene fornito generalmente come forza su superficie ed è pari al picco raggiunto dalla curva nel grafico sforzo/deformazione.

L'allungamento massimo, che corrisponde all'allungamento raggiunto a rottura, invece si può ricavare graficamente dal punto in cui la curva stessa assume pendenza verticale (cioè derivata infinita, in quanto a rottura il campione, come naturale, non sopporta alcun carico).

5.2.5 Peso specifico

Per effettuare questa prova viene utilizzata una bilancia elettronica con microprocessore, provvista di interfaccia per uscita dati, sulla quale è poggiato un becker riempito di un liquido a peso specifico noto (generalmente alcool etilico) e che contiene un cestello portacampioni.

Il principio di misura è quello della spinta idrostatica che un corpo riceve quando è immerso in un liquido.

Si sottopone a pesatura all'aria un campione e lo si ripone all'interno del cestello che sarà immerso nell'alcool; a questo punto si effettua un'ulteriore pesata nell'ambiente etilico. Il peso specifico del provino viene calcolato automaticamente dalla bilancia.

5.3 Caratterizzazione dei materiali utilizzati

Si procede ora all'analisi dettagliata delle cariche inorganiche e della mescola utilizzate; per questioni di riservatezza non sarà riportato esplicitamente il costo dei filler e delle mescole ottenute, ma saranno indicate le variazioni percentuali rispetto al costo del carbonato di calcio (per quanto riguarda le cariche pure) e rispetto al NG GR prodotto attualmente (per quanto riguarda le mescole prodotte).

5.3.1 Mescola NG GR da produzione, senza cariche

Bitume	76%	→	{	Densità	1,00 - 1,10	g/cm ³		
			{	Viscosità (180°C)	-	cP		
Polimeri	24%	{	{	Copolimeri PE/PP Atattico	74%	Densità	0,88 - 0,92	g/cm ³
						Viscosità (180°C)	400.000 - 1.000.000	cP
				Omopolimeri PP Isotattico	20%	Densità	0,90 - 0,94	g/cm ³
		{	{	Viscosità (180°C)	-	cP		
		{	{	Densità	0,85 - 0,98	g/cm ³		
		{	{	Viscosità (180°C)	500 - 30000	cP		

Figura 5.1 Composizione mescola base

5.3.2 Micromix 101

Trattasi di una carica inorganica presumibilmente composta da sfere cave di vetro (siliceo).

MICROMIX 101					
		NG/GR SENZA CARICHE	NG/GR 5% Micromix 101	NG/GR 10% Micromix 101	NG/GR 15% Micromix 101
		0%	5%	10%	15%
peso specifico	g/cm³	0,974	-	-	0,95
viscosità a 180°	cP	4200	-	-	> 200000

Non è possibile sapere le caratteristiche e la composizione precisa, in quanto il fornitore non ha rilasciato la scheda tecnica.

Questo filler è risultato inutilizzabile poiché le microsfele si rompono con l'agitazione. E' stata impossibile l'analisi a qualsiasi percentuale.

5.3.3 Microsfere piccole (0,15 - 0,30 mm)

Essendo una carica molto leggera è stata utilizzata a varie percentuali per creare delle mescole alleggerite, delle quali sono state valutate le proprietà meccaniche;

MICROSFERE PICCOLE 0,15 - 0,30 mm					
		NG/GR SENZA CARICHE	NG/GR 5% M.S. PICCOLE	NG/GR 10% M.S. PICCOLE	NG/GR 15% M.S. PICCOLE
		0%	5%	10%	15%
peso specifico	g/cm³	0,974	0,930	0,915	0,870
viscosità a 180°	cP	4200	7200	17000	28000
Shore 00 a 25°	dmm	87	89	91	91
Shore 00 a 40°	dmm	79	80	86	90
Shore 00 a 60°	dmm	68	69	77	81
Shore 00 a 80°	dmm	48	52	70	75
Flessibilità a freddo a -8°	°C	SI	SI	SI	SI
Flessibilità a freddo a -10°	°C	SI	SI	SI	-
Flessibilità a freddo a -13°	°C	NO	SI	SI	-
Flessibilità a freddo a -15°	°C	-	SI	NO	-
Carico massimo	KPa	665,75	496,60	691,50	797,50
Allungamento a rottura	%	93,430	52,340	16,000	7,000

Composizione:

SiO₂ → 65,1 %

Al₂O₃ → 24,1 %

Fe₂O₃ → 2,5 %

K₂O → 3,9 %

Na₂O → 0,4 %

CaO → 1,2 %

TiO₂ → 1,0 %

MgO → 1,7 %

Densità:

Particella → 0,70 g/cm³

Costo:

2809 % in più rispetto al

CaCo₃

5.3.4 Fillite

Altra carica molto leggera utilizzata a varie percentuali per creare delle mescole alleggerite, delle quali sono state valutate le proprietà meccaniche;

FILLITE					
		NG/GR SENZA CARICHE	NG/GR 5% Fillite	NG/GR 10% Fillite	NG/GR 15% Fillite
		0%	5%	10%	15%
peso specifico	g/cm³	0,974	0,945	0,940	0,897
viscosità a 180°	cP	4200	15900	24900	31400
Shore 00 a 25°	dmm	87	88	89	89
Shore 00 a 40°	dmm	79	85	88	86
Shore 00 a 60°	dmm	68	75	78	80
Shore 00 a 80°	dmm	48	64	67	69
Flessibilità freddo a -10°	a °C	SI	SI	SI	SI
Flessibilità freddo a -13°	a °C	NO	NO	NO	NO
Carico massimo	KPa	665,75	760,75	733,75	621,25
Allungamento a rottura	%	93,430	14,421	22,354	18,498

Composizione Mantello:

$SiO_2 \rightarrow 55 - 65 \%$

$Al_2O_3 \rightarrow 34 - 39 \%$

$Fe_2O_3 \rightarrow \leq 2 \%$

Composizione Gas:

$CO_2 \rightarrow 70 \%$

$N_2 \rightarrow 30 \%$

Densità:

Particella $\rightarrow 0,7-0,9g/cm^3$

Grandezza media: 0,15 mm

Costo: 3309 % in più del

CaCO₃

5.3.5 Carbonato di Calcio

Il carbonato di calcio è la carica inorganica tuttora utilizzata nella produzione di membrane, come riempitivo in grado di abbassare anche notevolmente il prezzo del prodotto finito grazie al suo costo esiguo. Di contro però provoca un elevato aumento della densità; per tal motivo, con questo filler sono state utilizzate percentuali nelle mescole minori di quella da produzione (con il 15% di CaCO₃), in modo da confrontare i risultati ottenuti con gli altri materiali, per capire se fosse possibile creare una membrana a bassa densità, con le opportune proprietà meccaniche, solamente riducendo la percentuale di carbonato, senza aggiungere cariche inorganiche più leggere ma anche più costose.

CARBONATO DI CALCIO					
		NG/GR SENZA CARICHE	NG/GR 5% Carbonato	NG/GR 10% Carbonato	NG/GR 15% Carbonato DA PRODUZIONE
		0%	5%	10%	15%
peso specifico	g/cm³	0,974	1,020	1,040	1,074
viscosità 180°	a cP	4200	5850	8400	10300
Shore 00 25°	a dmm	87	85	86	86
Shore 00 40°	a dmm	79	80	79	79
Shore 00 60°	a dmm	68	68	67	65
Shore 00 80°	a dmm	48	57	56	55
Flessibilità a freddo a -10°	a °C	SI	SI	SI	SI
Flessibilità a freddo a -13°	a °C	NO	NO	NO	NO
Carico massimo	KPa	665,75	498,65	717,50	549,25
Allungamento a rottura	%	93,430	45,000	26,594	64,861

*Denominazione
prodotto:*

*CARBONATO DI
CALCIO NATURALE
MICRONIZZATO*

Formula: CaCO₃

*Densità a 20°C:
2,71 g/cm³*

Costo:

Standard

*Grandezza media:
0,065 mm*

5.3.6 Biossido di Titanio

Nel lavoro di valutazione delle cariche inorganiche, è stato studiato anche questo materiale che, anche se presenta un costo attualmente proibitivo per l'utilizzo nelle membrane bitume polimero, detiene delle caratteristiche e delle proprietà che se mantenute nel prodotto finale potrebbero suscitare un certo interesse.

Il biossido di titanio viene comunemente utilizzato come pigmento bianco, grazie al suo alto indice di rifrazione; si è tentato quindi di vedere se a percentuali che permettessero la lavorabilità della mescola, essa sbiancasse, in quanto ciò avrebbe portato ad un aumento della riflessione della luce solare da parte della membrana; caratteristica molto importante nel campo dell'edilizia. Altra proprietà importante del materiale è quella catalizzare, se esposto alla luce, l'ossidazione di residui organici (sporczia, depositi dell'inquinamento e microrganismi di vario genere) in acqua e anidride carbonica. I risultati però sono stati infruttuosi, poiché il prodotto ottenuto non sbianca, e il fatto che la carica è dispersa nel bitume non le permette di degradare le sostane inquinanti.

BIOSSIDO DI TITANIO					
		NG/GR SENZA CARICHE	NG/GR 5% TiO2	NG/GR 10% TiO2	NG/GR 15% TiO2
		0%	5%	10%	15%
peso specifico	g/cm³	0,974	1,008	1,043	1,070
viscosità a 180°	cP	4200	14950	20300	57000
Shore 00 a 25°	dmm	87	88	87	92
Shore 00 a 40°	dmm	79	83	84	85
Shore 00 a 60°	dmm	68	72	73	76
Shore 00 a 80°	dmm	48	56	59	67
Flessibilità a freddo a -10°	°C	SI	SI	SI	SI
Flessibilità a freddo a -13°	°C	NO	SI	SI	SI
Flessibilità a freddo a -15°	°C	-	NO	NO	SI
Carico massimo	KPa	665,75	764,50	693,50	826,00
Allungamento a rottura	%	93,430	29,994	46,694	20,535

Composizione:

$TiO_2 \rightarrow 84 \%$

$SO_3 \rightarrow \leq 0,8 \%$

$Na_2O \rightarrow \leq 0,01 \%$

$K_2O \rightarrow \leq 0,01 \%$

Area Specifica:

$> 300 \text{ m}^2/\text{g}$

Costo:

54500 % in più del $CaCO_3$

5.3.7 Microsfere grandi (0,25 - 0,50 mm)

Trattasi di una carica inorganica di composizione uguale alle microsfere piccole.

MICROSFERE GRANDI 0,25 - 0,50 mm					
		NG/GR SENZA CARICHE	NG/GR 5% M.S. GRANDI	NG/GR 10% M.S. GRANDI	NG/GR1 5% M.S. GRANDI
		0%	5%	10%	15%
peso specifico	g/cm³	0,974	-	-	0,95
viscosità a 180°	cP	4200	-	-	> 70000

Questo filler è risultato inutilizzabile poiché le microsfere si rompono con l'agitazione. E' stata impossibile l'analisi a qualsiasi percentuale.

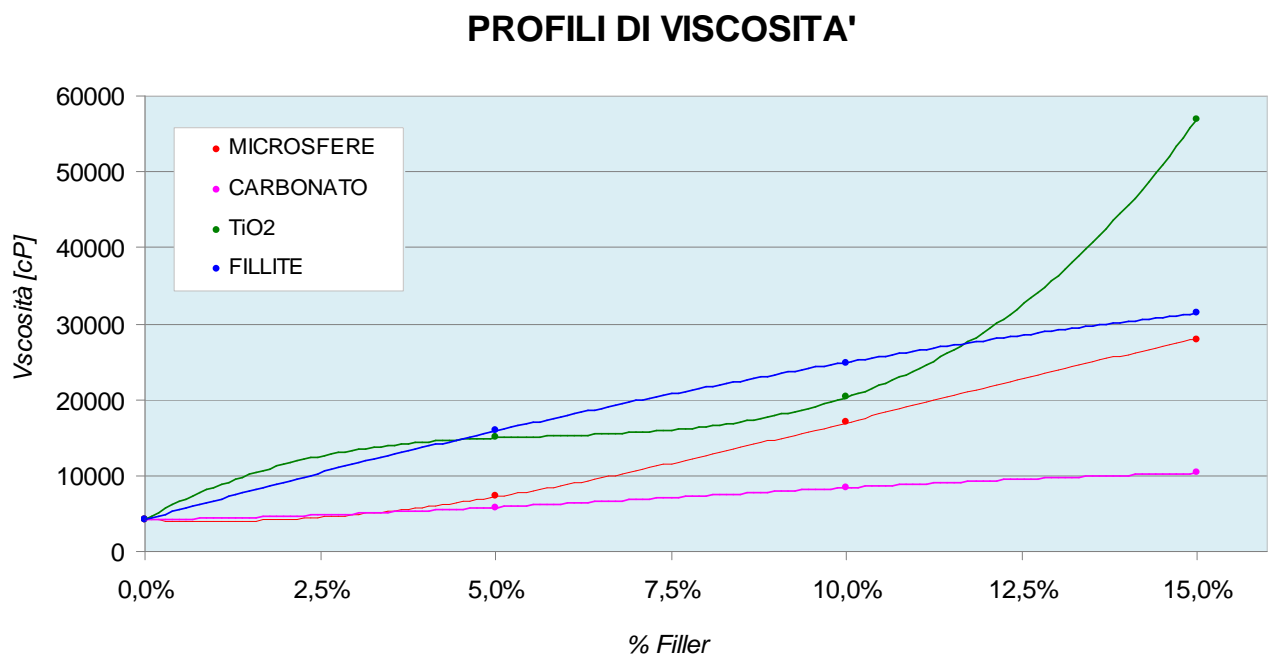
5.4 Presentazione dei risultati

Dopo aver rilevato tutti i parametri più importanti delle mescole prodotte, è stato fatto un confronto fra tutte le cariche utilizzate, tenendo come punto di riferimento la mescola da produzione contenente il 15 % di CaCO₃

5.4.1 Viscosità a 180°C

La viscosità è un parametro molto importante nelle mescole perché determina la loro fattibilità in linea produttiva. Solitamente i valori accettabili di viscosità sono compresi fra 7000 e 14000 cP.

Figura 5.2 Viscosità in funzione della % di carica nelle mescole



Dal grafico si nota come l'aggiunta di tutte le cariche nella mescola provochi un aumento di viscosità, per alcuni più marcato, per altri meno. Questo si spiega per due motivi:

- La superficie esterna delle particelle di filler disperse nella massa bituminosa esercita una forza d'attrito con la massa bituminosa stessa;
- Come si vedrà in seguito, l'aggiunta di filler provoca un aumento di dispersione dei polimeri nel bitume, con conseguente aumento del dominio della fase continua polimerica (più viscosa), su quella bituminosa (meno viscosa).

La differenza fra gli andamenti delle varie cariche deriva puramente dalla differenza fisica fra le particelle degli stessi. Il biossido di titanio essendo, rispetto agli altri, il materiale con le particelle più fini e con area specifica grandissima, crea maggiori superfici d'attrito all'interno del bitume, per cui all'aumentare della percentuale della carica nella mescola, si ha

un'impennata vertiginosa della viscosità. Discorso analogo, anche se più blando, vale per le microsfele, poiché essendo più grandi del biossido di titanio danno una salita nella curva meno accentuata. La fillite invece presenta un comportamento anomalo, in quanto date le sue particelle di grandezza inferiore alle microsfele, ma maggiori di quelle del biossido di titanio, avrebbe dovuto dare una curva compresa fra questi due e con concavità positiva. Un possibile motivo di ciò potrebbe essere dovuto al fatto che fino a una certa percentuale (10% circa), lo sforzo esercitato sulla massa bituminosa dall'agitatore sia così elevato da riuscire a rompere alcune delle particelle di fillite, aumentando di fatto l'area superficiale. Questa ipotesi trova conferma anche nel valore di viscosità al 5%, che si presenta addirittura più elevata di quella del biossido di titanio (che ha un'elevatissima superficie di contatto). Il carbonato di calcio al contrario, conferisce un aumento minimo di viscosità alla miscela; questo perché anche se presenta una granulometria molto fine, la sua elevata densità fa sì che, a parità di contenuto in peso nella miscela, il numero di particelle introdotte è inferiore, per cui la superficie di contatto con la massa bituminosa è molto inferiore rispetto alle altre cariche utilizzate.

In termini di lavorabilità solo alcune percentuali sono realmente operabili in produzione; in particolare per il carbonato di calcio il 15% e il 10% danno valori di viscosità buoni, il 5% da una miscela troppo liquida. Per le microsfele il 5% risulta accettabile, ma già il 10% diventa difficilmente lavorabile; mentre per la fillite e il biossido di titanio già al 5% si hanno valori di viscosità abbastanza elevati, ma tutto sommato fattibili in termini produttivi.

5.4.2 Densità

La densità rappresenta un parametro fondamentale nella valutazione delle cariche inorganiche, in quanto per la ricerca di una possibile miscela alleggerita da produzione, si cerca di ottenere il minor peso specifico possibile.

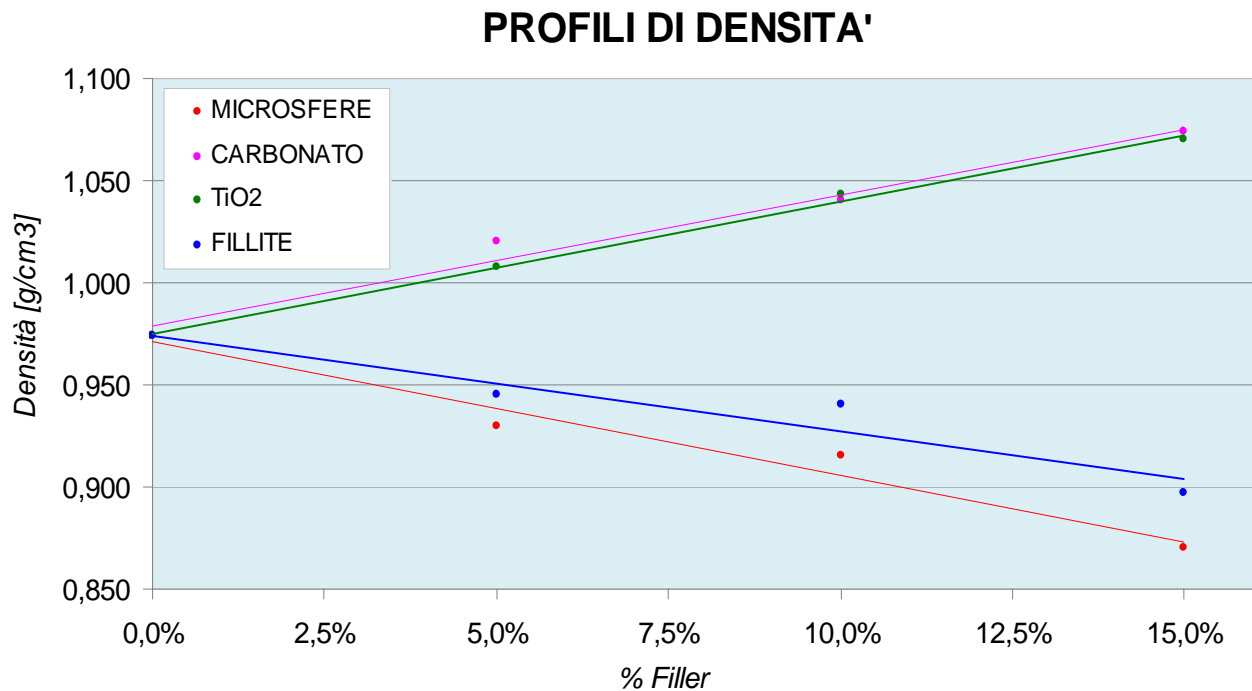


Figura 5.3 Densità in funzione della % di carica

La densità ha un andamento lineare ed è inversamente proporzionale all'aumento della percentuale delle cariche leggere (microsfere e fillite), mentre è direttamente proporzionale all'aumento della percentuale delle cariche pesanti (TiO₂ e CaCO₃). Dal grafico si può osservare come si potrebbe arrivare ad una miscela abbastanza alleggerita semplicemente non introducendo alcun filler. Tra le due cariche a bassa densità, si può notare come le microsfere siano discretamente migliori della fillite, sia come apporto all'abbassamento del peso specifico, sia come costo del materiale; differenza che viene notevolmente accentuata con l'aumento della percentuale di carica nella massa bituminosa.

5.4.3 Carico a rottura

Di seguito il grafico che rappresenta il profilo dei carichi massimi delle miscele studiate.

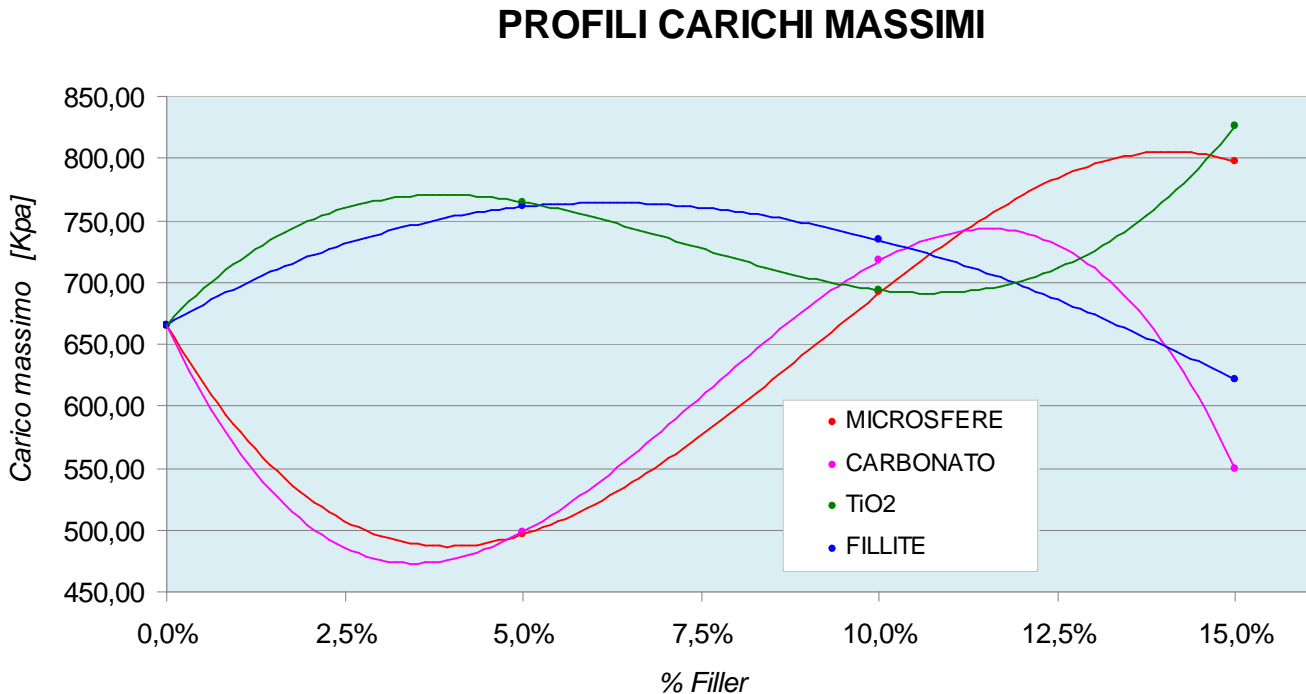


Figura 5.4 *Variazione del carico di rottura in funzione della % di carica*

Si può notare come l'aggiunta di cariche può comportare una diminuzione o un aumento del carico massimo della miscela. Non è possibile appurare con certezza quali siano i fattori responsabili di ciò, perché la previsione dell'effetto delle cariche sulla resistenza alla frattura non è un aspetto semplice in quanto l'adesione tra cariche e miscela, la possibilità di concentrazione di tensioni, gli stati tensionali complessi nella matrice compresa tra le particelle ecc. complicano la formulazione di ipotesi per la spiegazione del grafico; anche se generalmente la resistenza a frattura diminuisce aumentando la quantità di carica. In questo caso gli andamenti delle curve non sono costanti, ed alternano tratti in cui si ha una diminuzione del carico, a tratti in cui esso aumenta; questo è spiegabile perché in realtà in caso di forte adesione della carica con la massa bituminosa e di alta superficie specifica della carica stessa, si può avere un rinforzo della miscela, e quindi maggior resistenza alla trazione. Andiamo ora ad analizzare singolarmente i filler utilizzati:

- Carbonato di calcio: si può notare come l'andamento della curva segua la variazione della dispersione dei polimeri nel bitume (come vedremo nel paragrafo 5.4.5), fino al raggiungimento di una data percentuale di carica nel compound, dopo il quale il quantitativo di carica inorganica presente nella massa bituminosa prevale sul

miglioramento di dispersione; questo fatto si nota con l'improvviso calo del carico massimo.

- Microsfere: anche per loro si ha una corrispondenza stretta con la dispersione del polimero ma, rispetto al carbonato di calcio, la sua elevata area specifica permette di mantenere una elevata resistenza a rottura, anche al 15%.
- Fillite: grazie al miglioramento della dispersione apportato da questa carica già a piccole percentuali, l'andamento della curva dei carichi massimi presenta un aumento considerevole fino al 6-7%, per poi calare gradualmente, questo probabilmente in quanto, anche se la sua superficie specifica è anche maggiore di quella delle microsfere, non è sufficientemente elevata da considerarlo un rinforzante per le proprietà meccaniche.
- Biossido di Titanio: al contrario degli altri la sua area specifica elevatissima lo rende un materiale rinforzante, difatti si nota che l'aumento della resistenza a rottura è proporzionale alla percentuale di filler nella miscela, e abbastanza indipendente dalla dispersione. Il minimo presente in corrispondenza del 10% può essere causato da difetti nella miscela con cui sono stati preparati i provini, in quanto non coincide con le ipotesi fatte in precedenza.

5.4.4 Allungamento a rottura

L'allungamento è una proprietà meccanica molto importante delle mescole, in quanto a seguito dell'atto di impregnazione dell'armatura da parte della massa bituminosa, essa fa acquisire alla membrana una capacità di allungamento elevata, che sarà tanto più spiccata, quanto più alto è l'allungamento percentuale della massa bituminosa che la compone. La variazione di resistenza a rottura è quasi sempre accompagnata da una diminuzione di allungamento a rottura; in realtà tale diminuzione è solo apparente in quanto l'allungamento reale della matrice nel composito è assai superiore a quella osservata per l'intero campione in quanto parte del campione è costituito da particelle indeformabili.

PROFILI ALLUNGAMENTO

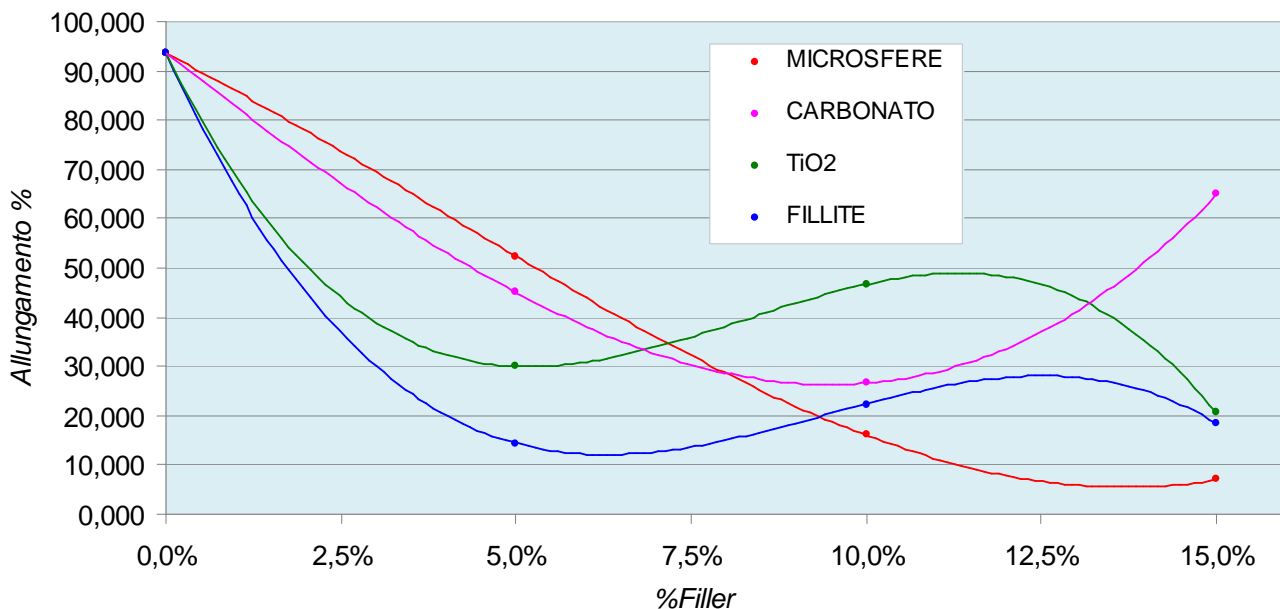


Figura 5.5 Allungamento a rottura in funzione della % di carica

Si può notare come per tutti i filler utilizzati, l'andamento della curva sia abbastanza analogo, in cui a un tratto rettilineo, in cui l'allungamento subisce un forte calo, segue una crescita del valore di allungamento a rottura, che non risponde all'ipotesi fatta in precedenza. Questo è spiegabile in quanto il filler, interagendo con la matrice bitume-polimero, può favorire fenomeni di crazing o bloccare la propagazione delle cricche che, ritardando la rottura del provino, ne aumentano l'allungamento. Per il biossido di titanio e per la fillite è possibile osservare come dopo il raggiungimento di un massimo relativo di allungamento, la curva tenda di nuovo a calare; e questo probabilmente è dovuto al fatto che dopo una data percentuale, la quantità di particelle indeformabili nel provino (che si oppone all'allungamento) diventa più decisivo dei fenomeni sopraccitati (che invece favoriscono l'allungamento). Per il carbonato di calcio e per le microsfere invece non si può notare questo

comportamento in quanto le percentuali utilizzate per le mescole, non sono sufficienti a fare raggiungere il massimo locale dovuto appunto al crazing o al blocco della propagazione delle cricche.

5.4.4 Durezza

In questa prova sono state analizzate le durezza delle mescole a quattro temperature: 25°C; 40°C; 60°C; 80°C.

La prova di durezza serve a valutare la termosensibilità della mescola, cioè la sua capacità di conservare le proprietà reologiche e termoplastiche, ovvero in pratica la proprietà di mantenere una certa consistenza e non deformarsi irreversibilmente alle alte temperature. Tale parametro è molto importante per l'utilizzo del prodotto finito in quanto nei periodi estivi le temperature a cui sono sottoposte le membrane raggiungono valori molto prossimi agli 80°C. Per confrontare al meglio le cariche e, a seconda del tipo, le percentuali studiate, vengono riportate rispettivamente nei grafici le durezza specifiche di ogni singola carica e temperatura.

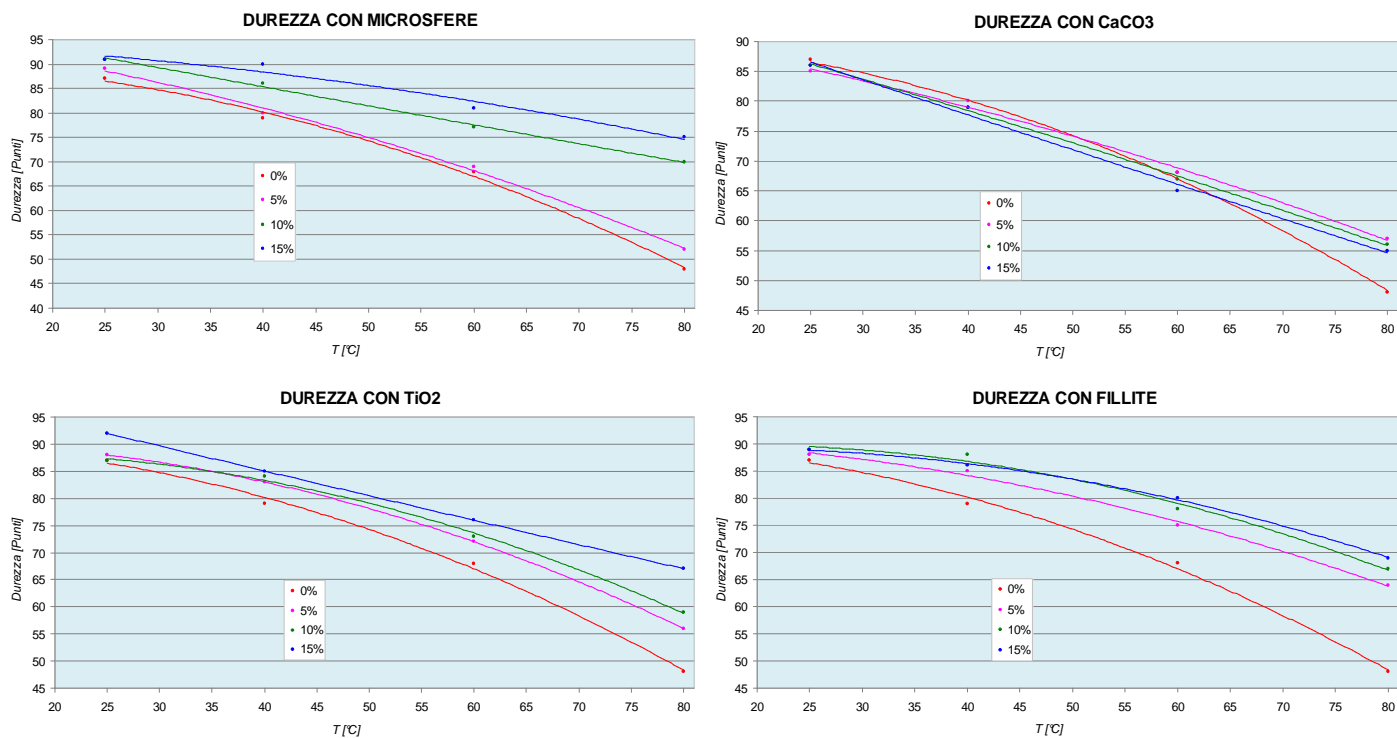


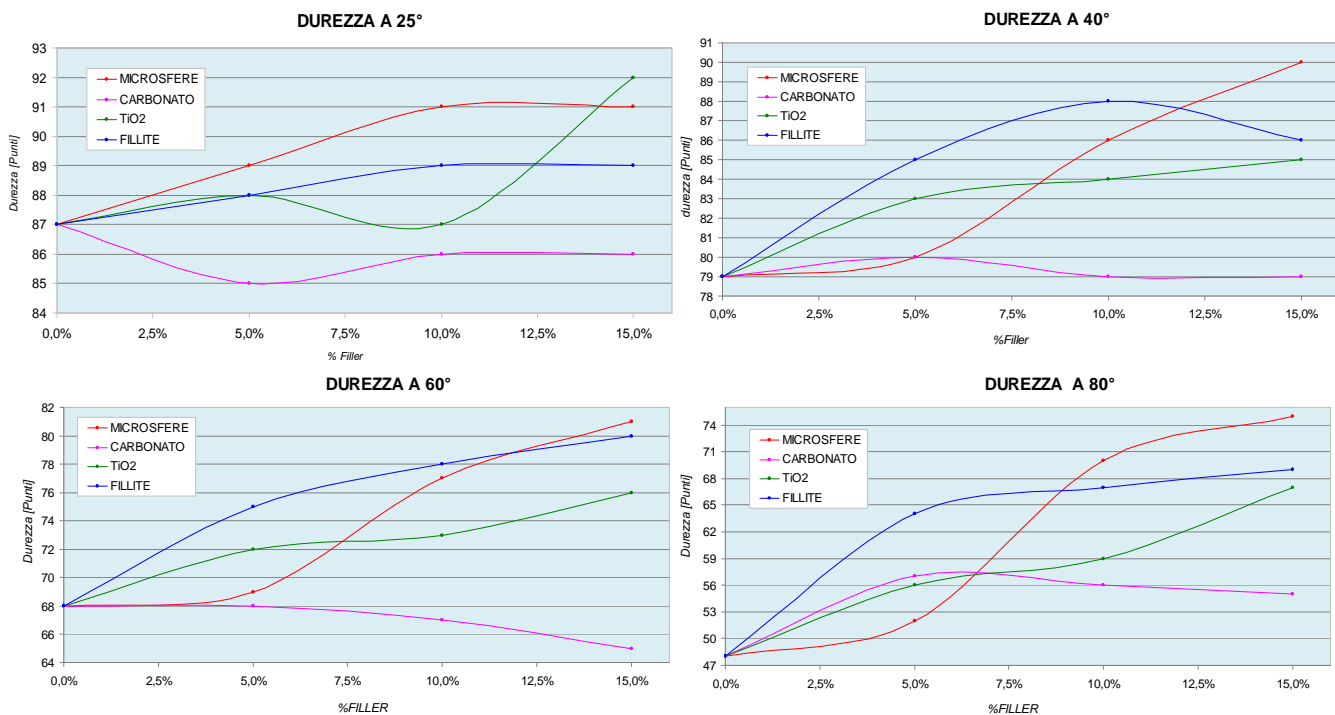
Figura 5.6 Durezza specifiche per ogni carica

Come abbiamo già detto, le cause agenti sulla variazione di durezza nelle mescole caricate, possono essere molteplici e difficilmente valutabili in prove sperimentali. Possiamo comunque supporre che i fattori dominanti possano essere sostanzialmente due: l'aumento della dispersione dei polimeri nella massa bituminosa e la durezza intrinseca delle cariche

inorganiche utilizzate. Per quest'ultimo possiamo utilizzare la scala di durezza di Mohs, che risulta molto utile nel nostro caso in quanto è studiata per il confronto tra i vari tipi di materiali; essa stabilisce per il carbonato di calcio un valore di 3- 3,5, per le microsfere e la fillite (composte prevalentemente da SiO_2) da un valore compreso tra 5 e 7 ed infine per il biossido di titanio un grado di circa 6.

Grazie appunto alla scala Mohs, possiamo osservare quindi il motivo per cui l'aumento di durezza apportato dal carbonato di calcio sia molto inferiore (se non costante) rispetto a quello delle cariche in vetro, e che il grafico del titanio sia una via di mezzo fra i due. Osservando ora ogni grafico singolarmente si può notare come l'incremento di durezza non sia costante all'aumentare della percentuale di filler nella mescola, ma ci siano degli scostamenti più o meno marcati fra le curve; questo si può supporre essere a causa della variazione di dispersione dei polimeri, per cui nel caso ad esempio della fillite il salto si ha fra lo 0% ed il 5%, che è la zona dove si ha l'aumento di dispersione; ed in modo analogo succede con le microsfere ed il biossido di titanio.

Figura 5.7 Durezze specifiche per temperatura



Come possiamo osservare anche in questi grafici si può notare come mediamente a tutte le temperature siano più dure le mescole a cui sono stati dosati i filler con un grado di Mohs più elevato. Un caso particolare è quello del carbonato di calcio, in cui si nota un effetto rinforzante solo ad 80°C, mentre per le altre temperature la sua presenza nella mescola ne mantiene costante, o addirittura indebolisce la durezza. Tra le cariche siliciche si può notare come il contributo rinforzante dato dalle microsfere sia maggiore di quello della fillite ad alte

percentuali, mentre a basse percentuali è la fillite a dominare (escludendo la prova a 25°C dove le microsfele danno contributo sempre maggiore). Questo è spiegabile dal fatto che per le due mescole l'innalzamento della dispersione polimerica nella massa bituminosa avviene in maniera diversa: la fillite presenta un aumento molto elevato fino al 5% per poi dare una dispersione pressoché costante fino al 15%, mentre le microsfele danno una leggera diminuzione di dispersione fino al 5% per poi avere un ripido innalzamento fino al 15%.

Detto questo, i valori di durezza nelle mescole finite devono stare entro un certo range ottimale (indicativo) che garantisce la posa in opera e la stabilità della membrana senza incorrere in problemi, ovviamente nei periodi invernali non sarà consigliabile avere un materiale troppo duro, mentre nei mesi estivi al contrario non si dovrà avere una membrana troppo molle.

I valori ottimali sono:

a 25°C una durezza fra 85 e 95 punti circa
a 80°C una durezza fra 50 e 65 punti circa

Non rientrano quindi nel range miscele contenenti il 15% di microsfele ed il 15 % di fillite

5.4.5 Dispersione di fase

Il fenomeno della dispersione del polimero nel bitume è un fattore determinante nelle proprietà della mescola finita in quanto, più alta è la superficie di contatto fra la massa polimerica e la matrice bituminosa, migliore è l'assorbimento della componente maltenica (presente nel bitume) da parte dei polimeri; lo scopo è quello di ottenere una mescola in cui la massa polimerica rappresenti la fase continua, ed il bitume sia finemente disperso in essa.

A seconda della qualità della dispersione quindi, più essa è buona (cioè più è accentuata questa inversione di fase) più si avrà un prodotto con caratteristiche vicine a quelle dei polimeri che lo costituiscono, mentre più essa è scarsa, più si avrà un prodotto caratteristiche simili a quelle del bitume.

L'inserimento di una carica inorganica generalmente comporta un aumento della dispersione nella massa bituminosa in quanto, durante l'agitazione, la superficie delle particelle esercita uno sforzo di taglio sulla matrice polimero-bitume, che quindi migliora la qualità dell'agitazione stessa.

In realtà non esiste un sistema di misura ufficiale per la valutazione del grado di dispersione; per cui nel nostro caso verrà utilizzato un sistema di confronto creato e utilizzato all'interno del laboratorio ricerca e sviluppo dell'azienda Novaglass.

Tale scala prevede una graduazione del tipo:

SCALA	DISPERSIONE
1	OTTIMA
1A	
2	BUONA
2A	
3	DISCRETA
3A	
4	SCARSA
4A	
5	SCADENTE
5A	INDISPERSA

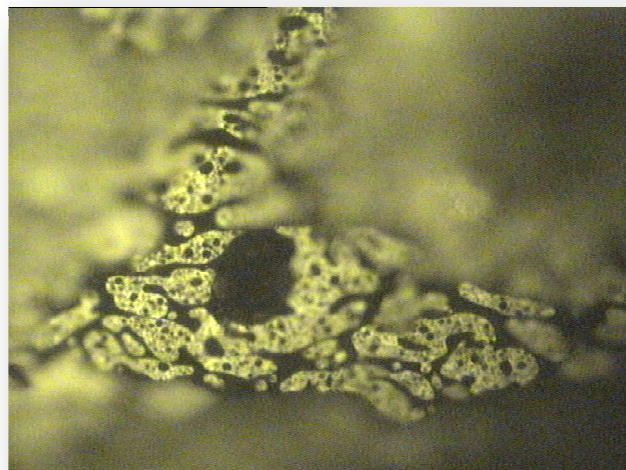
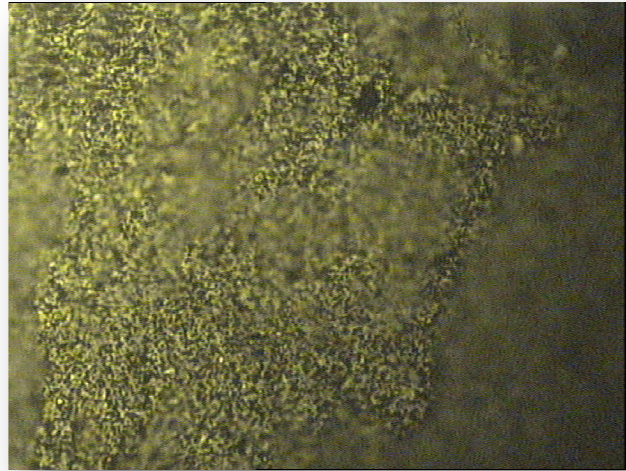


Tabella 5.1 Scala valutativa delle dispersioni

Figura 5.8 Visione al microscopio della mescola caricata con il 15% di biossido di titanio

Figura 5.9 Visione al microscopio della mescola contenente il 5% di microsfele piccole

Di seguito le variazioni di dispersione provocate dai filler analizzati:

DISPERSIONE				
	0%	5%	10%	15%
FILLITE	3A - 4	2 - 2A	2 - 2A	2 - 2A
MICROSFERE	3A - 4	4A - 5	2A - 3	2 - 2A
CaCO₃	3A - 4	4A - 5	2A - 3	1A - 2
TiO₂	3A - 4	4 - 4A	1 - 1A	1 - 1A

Tabella 5.2 Dispersione in funzione del tipo e della % di cariche

Come si può notare dai valori ricavati sperimentalmente, al 5% di carica addizionata si ha un rilevante peggioramento della dispersione; eccezion fatta per la fillite per la quale (come accennato nel paragrafo 5.4.1) è plausibile pensare ad una rottura di una parte di particelle dovuta all'eccessivo sforzo causato dalla girante. Per quanto riguarda gli altri filler è impossibile comprendere il motivo di questo calo di dispersione, si può solo ipotizzare che ci sia qualche interazione della carica con il bitume o il polimero; un esempio potrebbe essere l'ossidazione delle resine (che compongono il bitume) ad asfalteni, fatto che provocherebbe una diminuzione della compatibilità dello stesso bitume con il polimero. Quello che invece può essere considerato certo è che questa interazione (dannosa) sia in contrapposizione con la tendenza delle cariche di aumentare gli sforzi di taglio (e quindi la dispersione), e che quindi se a basse percentuali sarà preponderante l'interazione dannosa, con l'aggiunta di cariche prenda il sopravvento l'effetto d'attrito delle ultime, che come si vede anche dalla tabella, comporta un repentino incremento della dispersione. Come visto negli altri capitoli, è appunto questo il fattore dominante nella qualità delle proprietà meccaniche e fisiche della miscela finita.

5.4.6 Flessibilità a freddo

Il test di flessibilità a freddo è essenzialmente il parametro più importante in una membrana, in quanto rappresenta il riferimento da cui viene ricavato il grado di qualità presentato dalla massa impermeabilizzante; e quindi per definire il prodotto in “classi”.

Questo perché a buoni comportamenti a freddo, corrispondono buoni gradi qualitativi della massa e viceversa; in termini prettamente pratici invece, tale test serve per verificare che nei periodi invernali, la srotolatura e la posa in opera delle membrane possano essere effettuate senza rischio di crepe o fratture delle stesse. Questo parametro ovviamente dipende principalmente dal Paese in cui vengono applicate le membrane, e quindi alle temperature a cui sono sottoposte.

Studi e prove sperimentali effettuate dall'azienda Novaglass, hanno dimostrato come le caratteristiche delle mescole, dipendono prevalentemente da particolari tipi di polimeri piuttosto che da altri; nello specifico si è visto che aumentando la percentuale di copolimeri PE/PP atattico, le mescole prodotte presentavano valori di flessibilità a freddo molto migliori, mentre omopolimeri di PP sia atattico che isotattico apportavano modeste o addirittura nulle (nel caso dell'isotattico) migliorie a questa caratteristica.

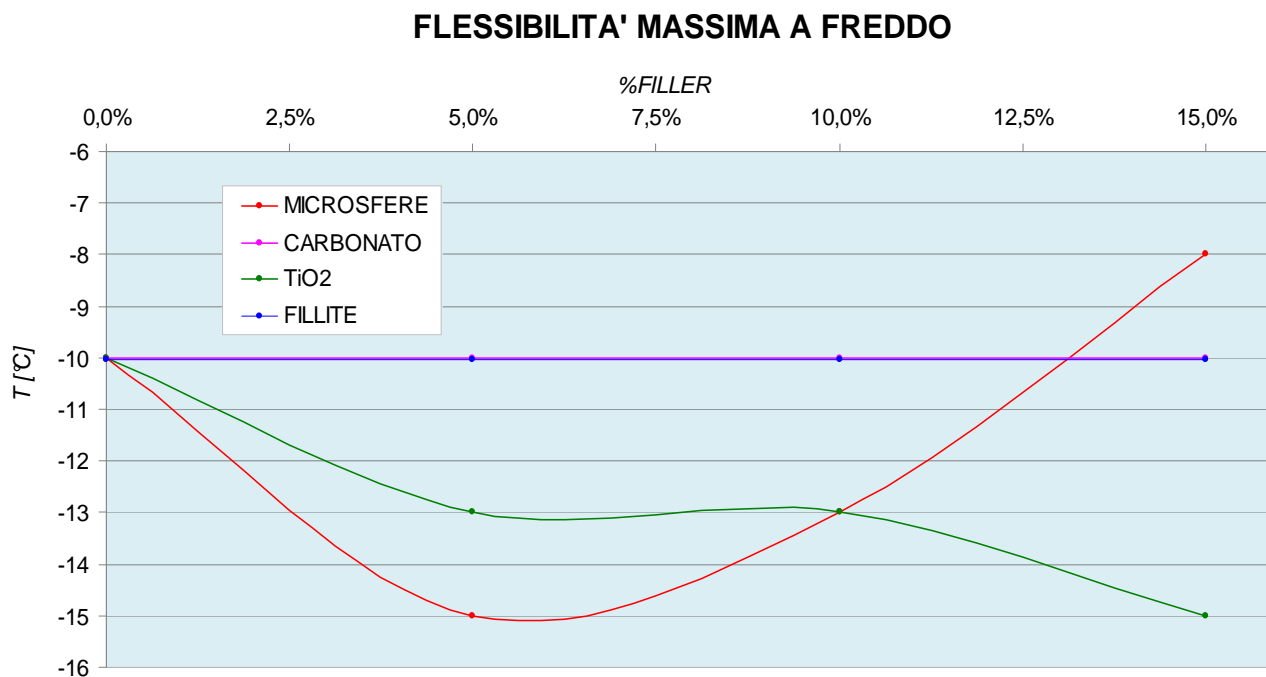


Figura 5.10 Valori di flessibilità a freddo in funzione della % di carica

Per questo parametro è praticamente impossibile determinare univocamente la relazione esistente fra la percentuale di cariche inorganiche, e la variazione di flessibilità a basse temperature; a cui si somma il fatto che tale prova può presentare drastiche alterazioni dei risultati se sono presenti bolle (se interne non visibili ad occhio nudo) o altre imperfezioni nel provino.

Si può solo ipotizzare che la presenza di cariche inorganiche, porti un aumento di dispersione selettivo dei polimeri nella massa bituminosa, cioè che ci sia in qualche modo un'affinità tra il filler e particolari tipi di polimeri che compongono la miscela. Ne risulta quindi che una carica in grado di aumentare la flessibilità a freddo sia più incline a far disperdere la parte dei copolimeri o degli omopolimeri, mentre di contro una diminuzione della flessibilità può essere dovuta ad una affinità con il PP isotattico.

Conclusioni

Dal punto di vista sperimentale, il lavoro svolto ha riguardato, come visto, la caratterizzazione e la produzione di quindici masse impermeabilizzanti bitume-polimero, di cui siamo andati ad analizzare le proprietà meccaniche, fisiche e dimensionali.

In particolare il nostro interesse si è concentrato nel cercare di comprendere le variazioni nelle caratteristiche delle masse ottenute, andando ad alterare in un formulato fisso (mescola NG GR con 15% di carbonato di calcio), la tipologia di carica inorganica e la sua quantità.

Nello specifico sono stati utilizzati sei tipi diversi di filler presenti attualmente nel mercato:

- Biossido di titanio (al 5% - 10% - 15%);
- Micromix 101 (al 5% - 10% - 15%);
- Microsfere piccole (al 5% - 10% - 15%);
- Microsfere grandi (al 5% - 10% - 15%);
- Fillite (al 5% - 10% - 15%);
- Carbonato di calcio (al 5% - 10% - 15%).

In aggiunta è stata presa in considerazione la possibilità di utilizzare la mescola di base, senza presenza di cariche inorganiche (0%).

Per uno di essi (il biossido di titanio) il risultato che si sperava di ottenere era di sbiancamento e di fotocatalisi da parte del prodotto per l'abbattimento delle sostanze organiche; per le altre cinque cariche inorganiche invece l'obiettivo prefisso era quello di comparare tali materiali per valutare quali di essi conferisse al prodotto il miglior compromesso fra leggerezza specifica, qualità delle proprietà meccaniche e prezzo.

Dai risultati ottenuti, si può concludere che tre dei sei filler siano totalmente inutilizzabili, poiché il biossido di titanio non dona al prodotto le proprietà sperate, mentre le microsfere grandi ed il micromix 101 non resistono al processo di agitazione e si rompono; nel caso degli altri tipi di filler i risultati si sono presentati invece accettabili solo a determinate percentuali di carica nella massa bituminosa, in particolare le prove di viscosità e durezza effettuate consentono la possibilità di utilizzare in processo produttivo solo le seguenti masse bituminose:

- NG GR con 5% di microsfere;
- NG GR con 5% di fillite;
- NG GR con 10% di carbonato di calcio.

Oltre, ovviamente, la mescola standard attualmente prodotta con il 15% di carbonato di calcio.

Per meglio comprendere e confrontare tali mescole, si osservi la seguente tabella, in cui i valori sono espressi come variazione percentuale rispetto a quelli della mescola da produzione, e dove vengono evidenziati i risultati migliori

		NG/GR 10% Carbonato	NG/GR 5% Fillite	NG/GR 5% M.S. PICCOLE
peso specifico	%	-3,2%	-12,0%	-13,4%
viscosità a 180°	%	-18,4%	+54,4%	-30,1%
Shore 00 a 25°	%	+0%	+2,3%	+3,5%
Shore 00 a 40°	%	+0%	+7,6%	+1,3%
Shore 00 a 60°	%	+3,1%	+15,4%	+6,2%
Shore 00 a 80°	%	+1,8%	+16,4%	-5,5%
Flessibilità a freddo		costante	costante	+3,0%
Carico massimo	%	+30,6%	+38,5%	-9,6%
Allungamento a rottura	%	-59,0%	-77,8%	-19,3%
Dispersione		inferiore di 2°	inferiore di 1°	inferiore di 6°
Costo	%	+5,6%	+20%	+18,6%

Si può notare come, la mescola caricata a carbonato di calcio, sia quella con le caratteristiche più equilibrate, ma non presenta una diminuzione di peso specifico sufficiente per avere un interesse commerciale. Facendo invece un confronto diretto fra la mescola contenente il 5% di fillite e quella con il 5% di microsferine piccole, risulta subito evidente come quest'ultima presenta maggior leggerezza unita ad un minor aumento costo, cioè due delle caratteristiche fondamentali, che si cercavano di ottenere con questo studio; riguardo alle altre proprietà si può osservare che:

- Entrambe le mescole presentano delle viscosità limite, ma in senso opposto; conoscendo il range di viscosità che deve possedere una massa bituminosa per essere prodotta, possiamo estrapolare dal grafico le percentuali di utilizzo dei due filler:
 - Per le microsferine l'intervallo va dal 5% al 9,5%;
 - Per la fillite l'intervallo va dall'1,1% al 5%.

Ne risulta quindi che a seconda delle esigenze di leggerezza e di costo del prodotto, si potrà decidere se utilizzare l'una o l'altra carica;

- A parità di percentuale la fillite dona alla mescola maggiore durezza e più elevata resistenza a rottura di quanto non facciano le microsferine, però tali migliorie sono del tutto irrilevanti, in quanto è noto che nel prodotto finito il carico massimo di rottura viene determinato quasi esclusivamente dall'armatura, ed entrambe le durezza delle due mescole sono in egual modo accettabili;

- I valori di flessibilità a freddo e di allungamento a rottura migliori appartengono alla miscela caricata con microsfere; tali parametri, seppur non essenziali allo scopo dello studio, hanno una particolare importanza, in quanto rappresentano generalmente i punti deboli delle membrane plastomeriche;
- Il divario più netto emerso da questo confronto è relativo alla dispersione dei polimeri nel bitume, come si nota l'aggiunta di fillite ne causa solo un lieve peggioramento, mentre nel caso delle microsfere piccolo tale peggioramento risulta decisamente drastico. Una possibile soluzione a ciò potrebbe risiedere in un aumento della quantità di microsfere nella miscela (come spiegato nel paragrafo 5.4.5) in modo da ottenere, oltre che una miglioria nella dispersione, anche un incremento delle proprietà meccaniche.

In conclusione, al seguito di questa analisi, si ritiene che il risultato migliore dal punto di vista del rapporto fra leggerezza, costo e qualità del prodotto, risieda nell'utilizzo delle microsfere piccole, con il limite però imposto dal fatto che, per il tipo di formulato utilizzato, la sua percentuale di impiego rientra fra il 5% ed il 9,5% (cioè è utile esclusivamente alla produzione di mescole con caratteristiche di leggerezza molto elevata). Nel caso in cui, invece, sia sufficiente ottenere un prodotto alleggerito, ma che non abbia un peso specifico così basso, può essere opportuno utilizzare come carica la fillite, che anche meno performante delle microsfere piccole, rimane indubbiamente un ottimo prodotto nell'ambito della produzione di membrane alleggerite.

Riferimenti bibliografici

- Berlincioni, S.(2004). Proprietà reologiche di bitumi modificati con polimeri olefinici. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, Facoltà di Ingegneria, Università di Pisa.
- Materiale Interno Novaglass S.r.l.
- Novi, A. (1999). La massa impermeabilizzante plastomerica come lega polimero bituminosa. Presentato a *11° Congresso International Waterproofing Association*, Firenze, 4-6 Ottobre.
- Piacentini, V. (2004). Caratterizzazione reologica di bitumi modificati con polimeri. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, Facoltà di Ingegneria, Università di Pisa.
- Zanella, C. (2006). Produzione e caratterizzazione di membrane impermeabilizzanti bitume-polimero. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, Facoltà di Ingegneria, Università di Padova.
- Camilletti, M. (2006). Proprietà meccaniche e termiche di nuovi materiali compositi a base polimerica in risposta al processo di termoformatura. *Tesi di Laurea in Tecnologie per l'Innovazione*, Facoltà di Scienze e Tecnologie, Università di Camerino
- Boschiero, A. (2007). Preparazione e caratterizzazione di masse impermeabilizzanti bitume-polimere. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, Facoltà di Ingegneria, Università di Padova.
- (2004). Materiale didattico. *Lezioni di materiali per il veicolo*, Facoltà di Ingegneria, Università di Modena.
- Romagnoli, M. (2005). Materiale didattico. *Appunti di chimica applicata ai materiali da costruzione*, Facoltà di ingegneria, Università di Modena.
- Siracusa, G. Materiale didattico, Facoltà di Ingegneria, Università di Catania

Siti web

<http://www.novaglass.com>

<http://www.nordbitumi.it>

<http://pslc.ws>

<http://www.wikipedia.org>

Ringraziamenti

Sono molte le persone che desidero ringraziare al termine di questi anni di cammino impegnativi, ma ricchi di soddisfazione.

Desidero ringraziare il Chiar.mo Ing. Alessandra Lorenzetti per la sua collaborazione nella realizzazione di questa tesi.

Un sentito ringraziamento all'azienda Novaglass s.r.l. per avermi ospitato e permesso di lavorare in un ambiente fantastico mettendomi a disposizione strumenti e assistenza, un particolare grazie va all'Ing. Franco Bevilacqua e al Dott. Luciano Vacilotto per la loro disponibilità, collaborazione e professionalità.

All'interno dell'azienda desidero ricordare l'intera squadra di Ricerca e Sviluppo tra cui Fabio e la Valentina che mi hanno tenuto compagnia in laboratorio per più di tre mesi.

Ringrazio con tutto il cuore i miei genitori, mamma Fulvia e papà Renato, che mi hanno sostenuto economicamente, ma anche moralmente durante il mio cammino.

Un grazie a tutti i miei compagni di corso che con la loro simpatia e cordialità mi hanno permesso di passare al meglio questi anni, rendendo meno pesante lo studio e lo svolgimento degli esami, tra cui Riccardo Magrofuoco che ringrazio per la sua compagnia durante il tirocinio e soprattutto per l'aiuto nelle pulizie dei viscosimetri.

Ringrazio Eva per essermi stata accanto in questi anni, e tutta la mia compagnia di amici che, nel bene e nel male, renderanno la mia laurea una giornata indimenticabile.

Ringrazio inoltre i miei colleghi di lavoro, per la loro disponibilità e cordialità.

Infine ringrazio tutte quelle persone che non ho ricordato, ma che mi hanno accompagnato in tutti questi anni di studio e divertimento.