



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

**TESI DI LAUREA IN**  
**INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI E DEI MATERIALI**  
(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Materiali)

**ANALISI DELLE PROPRIETÀ DEI COMPOUND  
BITUME-POLIMERO DURANTE IL PROCESSO  
DI MISCELAZIONE**

*Relatore: Prof.ssa Giovanna Brusatin*

*Correlatori: Ing. Franco Bevilacqua, Dott. Luciano Vacilotto*

*Laureando: MIRKO PINARELLO*

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

# INDICE

<b>INTRODUZIONE</b> .....	4
<b>CAPITOLO 1 – Presentazione dell’azienda NOVAGLASS® S.p.A.</b> .....	5
<b>CAPITOLO 2 – La membrana bitume-polimero</b> .....	6
2.1– Cos’è la membrana bitume-polimero.....	6
2.1.1 - Struttura di una classica membrana prodotta.....	6
2.2 - Caratteristiche richieste.....	8
<b>CAPITOLO 3 – Polymer Modified Bitumen</b> .....	9
3.1 - Il bitume modificato con polimeri.....	9
3.2 - Definizione di bitume: composizione e proprietà di base.....	10
3.2.1 - Definizione.....	10
3.2.2 - Produzione.....	10
3.2.3 - Composizione chimica.....	11
3.2.4 - Classificazione e caratteristiche del bitume utilizzato.....	12
3.3 - Agente modificante: l’elastomero SBS.....	13
3.3.1 - Definizione e struttura.....	13
3.3.2 - Produzione.....	14
3.3.3 - Specifiche degli elastomeri utilizzati.....	16
<b>CAPITOLO 4 – Strumentazione da laboratorio ed esposizione delle prove effettuate</b> .....	17
4.1 - Il miscelatore IKA.....	17
4.2 - Il miscelatore Silverson.....	18
4.3 - Strumentazione da laboratorio.....	19
4.3.1 - Durometro Shore 00.....	19
4.3.2 - Penetrometro.....	19
4.3.3 - Viscosimetro Brookfield.....	20
4.3.4 - Ring and ball.....	20
4.3.5 - Flessibilità a freddo.....	20

4.3.6 - Dinamometro.....	21
4.3.7 - Microscopio a fluorescenza.....	21
<b>CAPITOLO 5 - Presentazione dell'esperienza di studio e dei risultati ottenuti.....</b>	<b>22</b>
5.1 - Obiettivo e modalità d'indagine.....	22
5.2 - Presentazione generale dei risultati ottenuti.....	23
5.3 - Valutazione delle singole proprietà.....	25
5.3.1 - Durezza a 25°C e 40°C.....	25
5.3.2 - Durezza a 60°C e 80°C.....	26
5.3.3 - Penetrometro a 25°C e 60°C.....	27
5.3.4 - Carico massimo e deformazione a rottura.....	28
5.3.5 - R&B e viscosità.....	30
5.3.6 - Flessibilità a freddo.....	32
5.3.7 - Dispersione al microscopio.....	32
5.4 - Confronto con il polimero SBS EUROPRENE T SOL 6306.....	33
<b>CONCLUSIONI.....</b>	<b>37</b>
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....</b>	<b>39</b>

# Introduzione

La presente tesi riguarda lo studio e la caratterizzazione delle masse impermeabilizzanti bitume-polimero, componente essenziale per la produzione di un consolidato materiale, utilizzato principalmente nell'edilizia, che trasmette un'importante resistenza all'acqua alla struttura.

Il bitume è da sempre utilizzato come elemento legante ed impermeabilizzante. La svolta epocale, che rende questo materiale così tecnologicamente attuale e di punta nella ricerca e sviluppo in campo edilizio e stradale, è la straordinaria sinergia che si viene a creare quando esso interagisce con una base polimerica sintetica, la cui realtà industriale si è mostrata con vigore solo nella seconda metà del XX secolo.

L'importanza di rendere impermeabili le strutture ed i crescenti standard di qualità richiesti costituiscono la spinta fondamentale per la crescita e lo sviluppo di importanti realtà industriali come ad esempio Novaglass S.p.A, sempre più immerse in una moderna panoramica globale.

L'obiettivo della tesi consiste nell'analizzare la qualità dell'interazione tra il bitume e il polimero, studiando in laboratorio il processo di miscelazione. Avendo a disposizione due miscelatori, si confronteranno i compound ottenuti e si cercherà di identificare l'esistenza di differenze o analogie tra i due agitatori, che proprio per la diversa impostazione operativa andranno a costituire diverse condizioni e quindi campi d'indagine.

La tesi è composta da 5 capitoli:

- nel primo capitolo sarà introdotta l'azienda Novaglass S.p.A, che grazie alla sua filosofia ed al suo impegno verso il mondo accademico, rappresenta un'importante realtà nazionale.
- nel secondo capitolo sarà presentata la membrana impermeabilizzante bitume-polimero: utilizzi, specifiche e componenti.
- nel terzo capitolo saranno approfondite le caratteristiche chimico-fisiche delle materie prime che la compongono, oltre ad un accenno al processo produttivo.
- Nel quarto capitolo verranno descritte le prove che consentiranno la definizione della qualità dei compound ottenuti.
- Nel quinto capitolo saranno esposti i risultati ottenuti mediante la caratterizzazione delle mescole create, si cercherà poi di correlare le proprietà alle condizioni di miscelazione, in modo da confrontare l'efficacia dei due miscelatori.

# Capitolo 1

## Presentazione dell'azienda NOVAGLASS® S.p.A.

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 quest'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

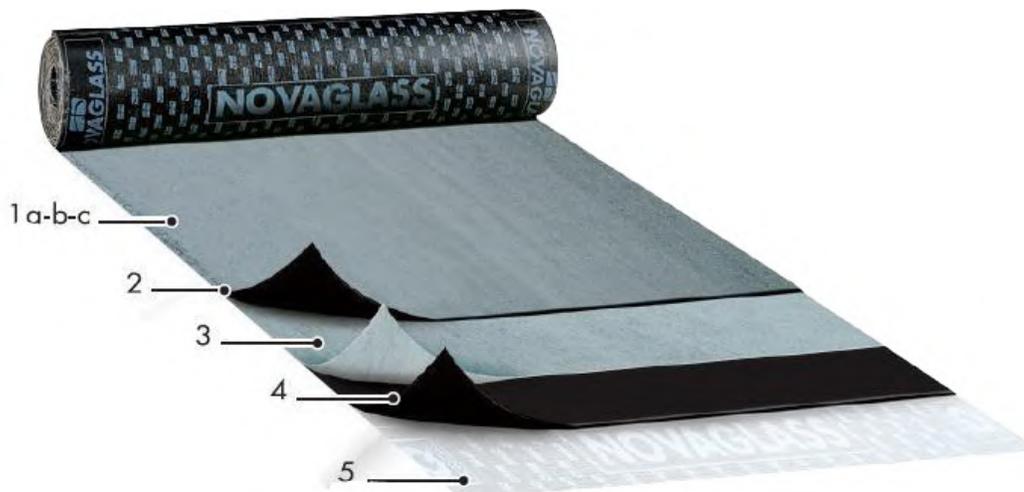
### 2.1 Cos'è la membrana bitume-polimero

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 e l'armatura, vengono poi aggiunti altri elementi complementari che servono a rendere il prodotto funzionale e pratico sia durante la posa in opera che nell'esercizio.

L'interazione tra i due componenti principali costituisce l'elemento fondamentale per la realizzazione di un prodotto che può vantare caratteristiche fisico-chimiche non riscontrabili nei singoli materiali che lo compongono.

#### 2.1.1 Struttura di una classica membrana prodotta



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

La membrana è costituita da più strati e componenti. La faccia esterna (1 a-b-c) può presentare elementi aventi la funzione di protezione, come ad esempio le scaglette di ardesia

o una lamina metallica, oppure un semplice strato antiadesivo, costituito da sabbietta fine o film poliolefinico, che impedisce nella fase di imballaggio una continuità tra i vari strati arrotolati altamente nociva durante la posa in opera.

Gli elementi protettivi garantiscono inoltre : una difesa efficace dall'azione degli agenti atmosferici come raggi UV e O<sub>2</sub>, una piacevole componente estetica dovuta alla disponibilità di diverse colorazioni ed un'importante capacità di isolamento termico che ostacola l'aumento di temperatura a seguito dell'irraggiamento solare.

La massa impermeabilizzante, costituente gli strati 2 e 4, rappresenta la componente più importante della membrana. È generalmente costituita da bitume modificato con polimeri, una carica inorganica (ad esempio il carbonato di calcio CaCO<sub>3</sub>) ed altri elementi additivi. Il compound bituminoso non solo migliora la prestazione meccanica della membrana, conferita maggiormente dall'armatura (strato 3), ma trasferisce inoltre al prodotto finito le proprie caratteristiche termoplastiche e reologiche. A seconda del tipo di polimero che viene utilizzato per modificare il bitume, si possono individuare masse impermeabilizzanti di diversa natura:

- *Plastomerica*: il bitume distillato è modificato con polimeri poliolefinici saturi come ad esempio APP, IPP, PAO etc
- *Elastomerica*: i polimeri utilizzati sono principalmente copolimeri a blocchi a base stirenica come SBS, SEBS, SIS etc

La massa impermeabilizzante riprende essenzialmente la natura e le caratteristiche del polimero con il quale viene modificato il bitume, le membrane aventi una massa impermeabilizzante plastomerica saranno caratterizzate da un'elevata resistenza ai raggi U.V. e all'O<sub>3</sub>, da una notevole capacità di adesione alle superfici pulite e da un'ampio range di plasticità.

Le membrane prodotte con una massa impermeabilizzante elastomerica mostreranno notevoli capacità di deformazione elastica alle basse ed alte temperature ed un'ottima proprietà di mantenimento strutturale.

L'armatura (strato 3) è rappresentata da una struttura piana costituita da filamenti o fibre, compattati e coesionati per azione meccanica, termica o chimica. La sua funzione principale è di trasmettere al prodotto finito le peculiarità di resistenza meccanica, necessarie per contrastare i notevoli sforzi a cui può essere sottoposta la membrana durante il suo utilizzo. Deve inoltre garantire un'ottima bagnabilità e compatibilità con la massa impermeabilizzante, in modo tale che quest'ultima si distribuisca completamente all'interno della trama aumentando più possibile l'interfaccia tra matrice e rinforzo. Nelle proprietà meccaniche finali della membrana concorre infatti la qualità della trasmissione degli sforzi dalla matrice costituita dalla massa impermeabilizzante ed il rinforzo costituito dalle fibre dell'armatura (più resistente).

Le armature utilizzate nelle membrane bitume-polimero possono presentare una trama ben definita, denominate armature-tessuto, oppure una distribuzione casuale delle fibre dei

filamenti. La natura stessa delle fibre e dei filamenti ci permette un'ulteriore differenziazione in armature organiche, inorganiche e composite.

**Tabella 2.1.** *Riepilogo dei componenti costituenti la membrana impermeabilizzante bitume-polimero*

<b>TIPO MATERIALI</b>	<b>VARIABILITA'</b>
<b>(1.A) ANTIADESIVI</b>	• Sabbia, talco, film poliolefinico
<b>(1.B)</b> <b>(1.C) ALTRE FINITURE F.E.</b>	• Scagliette di ardesia a diversa colorazione • Granuli in basalto a diversa colorazione • Lamine metalliche
<b>(2) MASSA IMPERMEABILIZZANTE</b>	• PLASTOMERICA: Bitume distillato modificato con APP/IPP • ELASTOMERICA: Bitume distillato modificato con elastomeri SBS
<b>(3) ARMATURA</b>	• TNT – 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)
<b>(4) MASSA IMPERMEABILIZZANTE</b>	• PLASTOMERICA: Bitume distillato modificato con APP/IPP • ELASTOMERICA: Bitume distillato modificato con elastomeri SBS
<b>(5) ANTIADESIVO</b>	• 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 assicurare la funzionalità in un ampio range di temperature, dimostrando bassa suscettibilità termica e buon comportamento a fronte di azioni termiche. I due valori critici di temperatura sono costituiti dalla temperatura di transizione vetrosa e quella di transizione viscosa. 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 transizione viscosa, si comporta come un liquido viscoso e, se in pendenza, può cominciare a scorrere; il fenomeno si accentua inoltre 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 un alto potere isolante verso l'energia elettrica;
- non essere aggredibili 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.

# Capitolo 3

## Polymer Modified Bitumen

Come già visto nel precedente capitolo, uno dei due componenti fondamentali costituenti la membrana bitume-polimero è la massa impermeabilizzante. La base di tale componente è essenzialmente il bitume modificato con polimeri (*Polymer Modified Bitumen*), si aggiungono poi filler ed additivi vari per contenere i costi di produzione mantenendo comunque inalterate le qualità della massa impermeabilizzante.

Nel seguente capitolo sarà approfondito lo studio del compound bitume-polimero caratteristico di masse impermeabilizzanti di natura elastomerica. Il mio studio, come vedremo, ha interessato miscele composte da bitume modificato con polimero SBS.

### 3.1 Il bitume modificato con polimero

I bitumi modificati con polimero sono leganti bituminosi ottenuti miscelando un bitume "tradizionale" ed un polimero. La componente polimerica, benché aggiunta in percentuale in peso modesta rispetto a quella del bitume, è in grado di modificare sostanzialmente il comportamento reomeccanico del bitume stesso, migliorandone notevolmente alcune importanti caratteristiche prestazionali. I primi tentativi di "modificare" il bitume risalgono all'inizio del secolo ed erano relativi all'impiego di gomma naturale sotto forma di lattice, il problema è stato però affrontato in modo sistematico solo negli ultimi trenta anni, grazie soprattutto all'ampia gamma di polimeri sintetici sviluppati e resi disponibili dall'industria petrolchimica. Per produrre i bitumi modificati sono state sviluppate differenti procedure, che di volta in volta devono tener conto dei principali fattori che influenzano la velocità di dispersione del polimero nel bitume:

- peso molecolare medio, percentuale e grandezza delle particelle di polimero modificatore
- condizioni di miscelamento (sforzo di taglio, temperatura e tempo di miscelazione)
- caratteristiche composizionali di bitume e polimero

Durante la miscelazione il bitume viene gradualmente inglobato nella fase polimerica che lentamente rigonfia, assorbendo preferenzialmente i composti maltenici ed aumentando di volume. Il processo viene generalmente spinto sino alla cosiddetta "inversione di fase" che si verifica quando la fase polimerica diviene la fase continua ed il bitume "libero" la fase dispersa. In pratica, nonostante la percentuale in peso di polimero sia piuttosto modesta, la fase polimerica (ovvero polimero in aggiunta al bitume assorbito) diviene quella che

predomina volumetricamente, nonché quella che determina le proprietà chimico-fisiche della miscela. Ecco perché il bitume cambia completamente comportamento reo-meccanico, giustificando così il termine "bitume modificato".

È possibile realizzare l'inversione di fase quando, a parità delle altre condizioni, il tenore di polimero supera un valore, detto di soglia, che dipende dal tipo di polimero, dal suo peso molecolare e non ultimo dal tipo di bitume impiegato. Attualmente vengono prodotti "bitumi modificati con polimeri" impiegando molti tipi sia di bitumi che di polimeri e destinando il prodotto ad altre applicazioni oltre che quelle stradali. Ad esempio le poliolefine e i loro copolimeri sono particolarmente adatti alla produzione di membrane impermeabilizzanti perché aumentano la durezza e la consistenza del bitume, mentre gli elastomeri termoplastici come i copolimeri stirenici a blocchi, grazie alle loro proprietà elastomeriche, trovano ampia applicazione in campo, ad esempio, stradale perché aumentano il recupero elastico e la viscosità alle alte temperature.

Detto questo, procediamo con ordine ed analizziamo prima di tutto le caratteristiche del bitume e successivamente quelle del polimero utilizzato: il copolimero a blocchi SBS.

## **3.2 Definizione di bitume: composizione e proprietà di base**

### **3.2.1 Definizione**

Con il termine bitume si definiscono miscele di idrocarburi e composti organici ad elevato peso molecolare. Queste miscele presentano un colore bruno ed una consistenza semisolida, si possono trovare in natura o sono sintetizzabili dalle lavorazioni degli oli minerali greggi.

Anticamente i bitumi conosciuti e maggiormente utilizzati erano di origine naturale, attualmente il bitume utilizzato viene ricavato prevalentemente dal petrolio.

### **3.2.2 Produzione**

Basandosi sull'attuale tecnologia, il bitume viene prodotto con processi di distillazione sottovuoto, di frazionamento con solvente e per soffiaggio con aria. La materia prima che viene sottoposta a distillazione sottovuoto è in ogni caso grezzo che ha già subito una distillazione atmosferica. Trattando il grezzo con la colonna di distillazione a vuoto si eliminano in primo luogo i componenti bassobollenti, in modo tale da avere un prodotto residuo con un punto di infiammabilità non eccessivamente basso; il bitume viene quindi prelevato dal fondo della colonna. Il bitume ricavato dalla colonna di distillazione può essere usato tal quale oppure può subire altre lavorazioni che conferiscono al bitume stesso caratteristiche particolari.

Una delle lavorazioni principali è l'estrazione del solvente, tale operazione consente di deasfaltare gli oli lubrificanti o di preparare cariche che alimentano il *cracking* catalitico.

Il soffiaggio con aria si applica per migliorare determinate caratteristiche del bitume, quest'ultimo prende poi il nome di "bitume ossidato". Il processo consiste nel soffiare aria attraverso il bitume ad una temperatura compresa tra i 200°C ed i 300°C; attraverso reazioni di condensazione ossidativa si ha un aumento del peso molecolare. Il bitume ossidato risulta essere più rigido e meno duttile.

### 3.2.3 Composizione chimica

In base al tipo di grezzo utilizzato, ai vari processi di distillazione e al tipo di lavorazioni successive a cui è sottoposto il bitume, è possibile riscontrare percentuali in peso tra i vari elementi che coprono un range anche non del tutto trascurabile.

**Tabella 3.1** Elementi costituenti il bitume

Elemento	% in peso
Carbonio	81-87
Idrogeno	10-14
Zolfo	0.06-8
Ossigeno	0-2
Azoto	0.02-1.7

Poiché è praticamente impossibile avere sempre bitume con la stessa composizione chimica, è ovvio come questo fattore possa intervenire casualmente ed in modo del tutto imprevedibile nella realizzazione del compound bituminosi.

Attraverso esami cromatografici, possono essere individuate quattro tipologie di molecole presenti nel bitume:

- *Asfaltini* : strutture complesse di idrocarburi insolubili nel n-etano, sono costituiti principalmente da composti aromatici condensati, composti eterocicli azotati e solforati. Sono caratterizzati da un elevato peso molecolare (>2000) ed a temperatura ambiente assumono una colorazione bruna ed una forma granulare.
- *Oli saturi* : frazione liquida viscosa di colore bianco-giallastro, costituita essenzialmente da idrocarburi saturi a lunga catena e da cicloparaffine, con peso molecolare compreso tra 500 e 1000.
- *Oli aromatici* : frazione liquida viscosa di colore bruno, contenente numerosi composti con anelli naftenici e aromatici; il loro peso molecolare è compreso tra 500 e 1000.
- *Resine* : composti aventi una polarità maggiore, strutturalmente molto simili agli asfaltini ma presentano, a differenza da quest'ultimi, un peso molecolare minore ed un maggiore apporto di idrocarburi alifatici. A temperatura ambiente costituiscono una frazione molto viscosa di colore bruno.

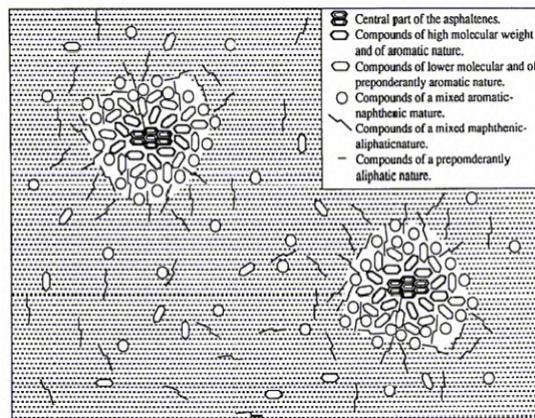
Ognuna di queste categorie di molecole conferisce, in modo più o meno accentuato a seconda dei rapporti ponderali tra le varie categorie, una determinata caratteristica al bitume. Gli asfaltini sono responsabili della consistenza, della resistenza alle sollecitazioni meccaniche e dell'adesività del bitume; le resine conferiscono al bitume le caratteristiche di elasticità e duttilità; infine la quantità di oli conferisce una fluidità più o meno marcata al bitume.

La componente oleosa va a costituire, assieme alle resine, una classe di composti denominati

“malteni”. Il bitume è considerato in generale un sistema colloidale, in cui i componenti a più elevato peso molecolare (gli asfaltini) costituiscono la fase dispersa, mentre la miscela di oli saturi ed aromatici costituisce la fase continua.

La dispersione delle micelle (Fig 3.1), costituite dagli asfaltini e più in generale da idrocarburi aventi un'alta percentuale di carbonio, nei componenti oleosi maltenici più leggeri, costituisce un fattore decisamente rilevante in base, come

vedremo, alla tipologia di polimero con il quale andremo a modificare il bitume stesso. Le stesse classi di distinzione a cui è soggetto il prodotto industriale hanno una forte correlazione con la struttura micellare.



**Fig. 3.1** *Rappresentazione del sistema colloidale del bitume*

### 3.2.4 Classificazione del bitume

L'indice di classificazione principalmente riconosciuto ed adottato per bitumi, il cui uso riguarda le membrane impermeabilizzanti o semplicemente stradale, si basa sulla sua consistenza misurata tramite una prova di penetrazione a 25°C. Le gradazioni più richieste e diffuse sono: 35/50, 50/70, 70/100 e 170/210; questi valori rappresentano rispettivamente il valore minimo e massimo, espressi in [dmm], della profondità di penetrazione dell'ago con metodo UNI EN 1426 (nel prossimo capitolo saranno espone nel dettaglio le normative e le prove di controllo qualità). Per realizzare i blend bitume-polimerici, è stato utilizzato un bitume di classe 70/100; tale bitume presenta, rispetto ad esempio al 50/70, una consistenza ed una resistenza minore e quindi, dalle considerazioni fatte precedentemente sul ruolo della struttura micellare e dei suoi componenti, un rapporto asfaltini/malteni sicuramente inferiore. Ovviamente la scelta operata dall'azienda, relativa al bitume utilizzato per produrre masse impermeabilizzanti di natura elastomerica, non è stata casuale; per garantire infatti una buona compatibilità con il copolimero a blocchi SBS è necessario un notevole apporto di oli aromatici e resine, che compongono la parte maltenica del bitume.

### 3.3 Agente modificante: l'elastomero SBS

In questo paragrafo viene presentato il polimero con cui andiamo a produrre i *polymer modified bitumen*.

#### 3.3.1 Definizione e struttura

L'elastomero SBS è un copolimero a blocchi in cui sono incorporate sezioni di polistirene ed una sezione centrale di polibutadiene (Figura 3.2)

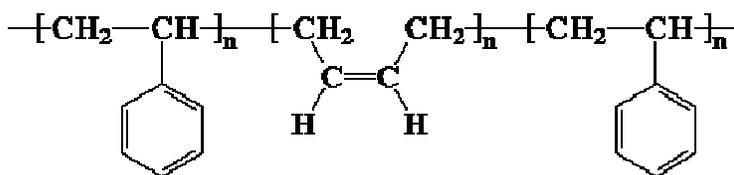


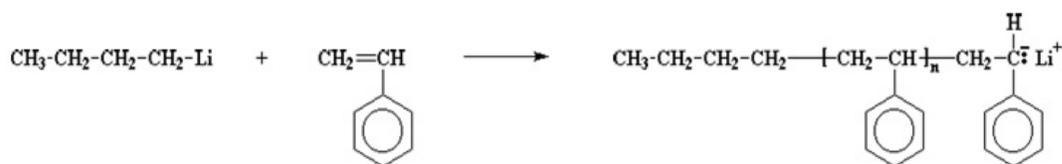
Figura 3.2 Struttura del copolimero a blocchi SBS

Il poli(stirene-butadiene-stirene) è una gomma termoplastica resistente e comunemente utilizzata nel settore delle calzature. Una caratteristica fondamentale che lo rende particolarmente indicato per l'utilizzo in quel settore, come per altro in quello delle guarnizioni, è la sua durabilità. Il polistirene è una plastica tenace e resistente e conferisce all'elastomero SBS la durabilità. La presenza dell'anello benzenico, ad elevato ingombro sterico, determina: un irrigidimento della catena stirenica, un impedimento allo scorrimento delle catene stesse (e quindi la sua resistenza a trazione ma anche la sua fragilità a seguito di un urto improvviso) ed una totale mancanza di cristallinità se atattico. Il polibutadiene è una gomma sintetica che possiede un'elevata resistenza all'uso tanto da essere impiegata nella fabbricazione di pneumatici per automobili, la sua elasticità conferisce all'SBS le proprietà gommosi. Le catene stireniche tendono a formare domini rigidi; quando un blocco stirenico di una molecola SB si unisce ad un dominio e le altre catene di polistirene sulla stessa molecola di SB si uniscono ad un altro dominio, i differenti domini risultano legati tra loro dalle catene gommosi del polibutadiene. Questo dona al materiale la capacità di mantenere la forma sebbene sia allungato. La presenza di domini rigidi stirenici e blocchi butadienici gommosi conferisce all' SBS le proprietà elastomeriche ma anche un'ottima processabilità, a differenza di altre gomme che richiedono invece una reticolazione tramite vulcanizzazione. Un'ulteriore conseguenza della presenza dell'anello benzenico, nella struttura di questo elastomero, è la spiccata affinità che mostra nei confronti di solventi aromatici. Questa affinità è fondamentale per assicurare una certa compatibilità con il bitume che, come abbiamo visto, nella sua componente maltenica può disporre di un quantitativo seppur variabile di oli aromatici. La miscibilità è garantita non solo dall'affinità chimica tra SBS e

componenti del bitume, ma anche dalle condizioni di miscelazione. Sarebbe infatti impossibile processare bitume e SBS a temperatura ambiente, in quanto non si darebbe modo al polimero di “rigonfiarsi” ed interagire con la parte maltenica del bitume.

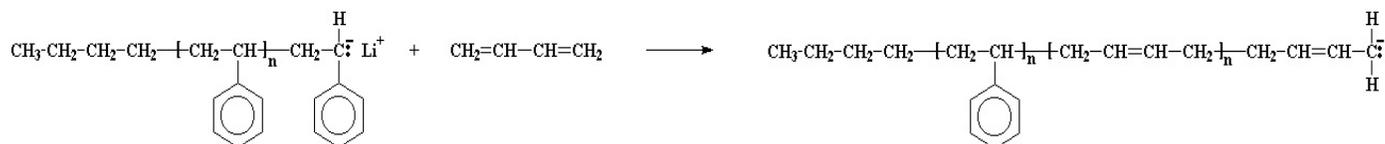
### 3.3.2 Produzione

Il copolimero a blocchi SBS si produce industrialmente attraverso la polimerizzazione anionica vivente in solventi cicloalifatici. Come iniziatori vengono spesso utilizzati composti organometallici alcalini, come ad esempio il butil-litio ( $C_4H_9Li$ ), che in soluzione si dissocia nel catione metallico ( $Li^+$ ) e nell’anione butilico con caratteristiche basiche ( $C_4H_9^-$ ). Il carbanione butilico molto reattivo reagisce con i monomeri stirenici polimerizzandoli, come si evince dalla figura 3.3.



**Fig. 3.3** Iniziazione e propagazione della polimerizzazione con formazione del primo blocco stirenico

In determinate condizioni di operatività non vi è una reazione di terminazione della catena. Dal momento che nella miscela di polimerizzazione le uniche specie che possono reagire tra loro sono l’iniziatore con i monomeri e questi ultimi con i carbanioni in crescita, se non vengono aggiunte sostanze che favoriscono la terminazione, la reazione si arresterà solo quando tutto il monomero è stato consumato completamente. Le macromolecole mantengono inoltre l’estremità reattiva ed una successiva immissione di polimero causa la ripresa della polimerizzazione (si parla quindi di *polimero vivente*). Il prossimo step consiste nell’aggiunta di monomero butadiene secondo la seguente reazione in figura 3.4.



**Fig. 3.4** Formazione del copolimero a blocchi vivente Stirene-Butadiene

Per sintetizzare infine il copolimero Stirene-Butadiene-Stirene non è sufficiente aggiungere solo il monomero stirenico (non reattivo con la catena butadienica), è necessario far reagire il copolimero stirene-butadiene con un agente legante come, ad esempio, il dicloro-dimetil-silano ( $C_2H_6Cl_2Si$ ), come illustrato nella figura 3.5. L’aggiunta del silano termina la



granuli. A seguito di vari processi di eliminazione della fase liquida il prodotto viene quindi imbustato e commercializzato. Nonostante sia possibile creare un legame chimico tra catene stireniche e butadieniche, si riscontra un'importante incompatibilità tra i due blocchi. Tale incompatibilità si traduce nella presenza di due fasi distinte ma allo stesso tempo ben disperse, unite tramite *cross linking* a formare una ben definita struttura tridimensionale. In base alla percentuale di stirene sono state individuate, tramite opportuni esami al microscopio, diverse conformazioni spaziali delle due fasi.

### 3.3.3 Specifiche degli elastomeri utilizzati

Durante l'esperienza di studio saranno utilizzate, come agenti modificanti del bitume, due diverse gomme termoplastiche SBS. In primo luogo verranno realizzati compound bituminosi con polimero SBS commercializzato in polvere, il cui nome registrato è EUROPRENE® T SOL 161B. Successivamente saranno prodotte mescole con un tipo di SBS commercializzato in granuli, registrato come EUROPRENE® T SOL 6306.

In tabella sono riportate le principali caratteristiche tecniche di entrambi gli elastomeri, fornite direttamente dal produttore.

**Tabella 3.2** Specifiche tecniche dell'elastomero EUROPRENE® T SOL 161B

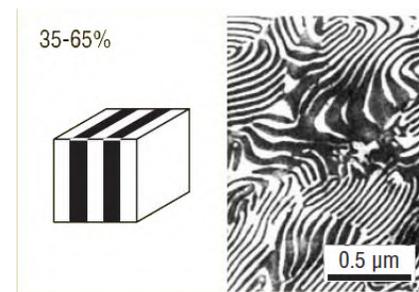
PROPRIETÀ	VALORE	TEST
Percentuale in peso di stirene [%]	30	-
Densità [g/cm <sup>3</sup> ]	0.94	ASTM D 792
Resistenza alla trazione [Mpa]	18	ASTM D 412
Deformazione a rottura [%]	700	ASTM D 412
Viscosità in toluene 25% in peso [cP]	20000	ASTM D 1084
Peso molecolare [Dalton]	220-260	-
Durezza [Shore A]	82	ASTM D 2240

**Tabella 3.3** Specifiche tecniche dell'elastomero EUROPRENE® T SOL 6306

PROPRIETÀ	VALORE	TEST
Percentuale in peso di stirene [%]	37	-
Densità [g/cm <sup>3</sup> ]	0.95	ASTM D 792
Resistenza alla trazione [Mpa]	29	ASTM D 412
Deformazione a rottura [%]	1100	ASTM D 412
Viscosità in toluene 25% in peso [cP]	22000	ASTM D 1084
Peso molecolare [Dalton]	240-275	-
Durezza [Shore A]	90	ASTM D 2240



**Figura 3.7** Possibile struttura spaziale per tale % di stirene



**Figura 3.8** Possibile struttura spaziale per tale % di stirene

# Capitolo 4

## Strumentazione da laboratorio ed esposizione delle prove effettuate

In questo capitolo verranno presentati i due miscelatori usati per la preparazione dei compound. Saranno inoltre presentate sinteticamente le prove che mi consentiranno di verificare la qualità dei compound stessi.

### 4.1 Il miscelatore IKA



Fig. 4.1 Il miscelatore IKA

Il miscelatore che da più tempo è presente nel laboratorio di controllo qualità dell'azienda Novaglass è un prodotto dell'azienda IKA®.

Il modello nello specifico è l'*EUROSTAR power control-visc*. Per una maggiore chiarezza espositiva, e per non appesantire la lettura, mi riferirò (sia in questo caso che per il successivo) a tale miscelatore con il nome dell'azienda produttrice.

È un potente agitatore elettronico ad asta adatto ad utilizzi tipici di laboratorio; garantisce un'ottima operatività anche con fluidi ad elevate viscosità (fino ad un massimo di 50000 cP). Una fondamentale caratteristica di tale miscelatore è il controllo ed il mantenimento, tramite software, della velocità di rotazione dell'asta, impostabile manualmente con l'ausilio dell'apposita manopola.

La velocità può variare da un minimo di 50 rpm ad un massimo di 2000 rpm. L'asta del miscelatore, responsabile della trasmissione al blend bituminoso della potenza meccanica prodotta (massimo 110 W), è caratterizzata, all'estremità con cui interagisce con la miscela, da tre eliche a doppia pala (mostrata in figura 4.2) distanziate 4 cm le une dalle altre e sempre ruotate di 90° rispetto a quella precedente. Quest'asta, prodotta artigianalmente in azienda, garantisce un discreto stato agitativo che coinvolge praticamente tutto il blend contenuto nel volume di controllo. Se da un lato questa proprietà si rivelerà molto utile per l'inglobamento del polimero nella massa bituminosa, dall'altro complica il processo di *mixing* in quanto rende necessarie diverse operazioni di "sgasatura". L'azione esercitata sul blend è sufficiente solo per disperdere nel bitume il polimero prodotto in polvere.



Fig. 4.2 Elica a doppia pala

## 4.2 Il miscelatore Silverson

Il miscelatore Silverson (mostrato in figura 4.3), di più recente acquisizione da parte dell'azienda, è anch'esso un potente agitatore elettronico ad asta. Rispetto al miscelatore IKA, questo *mixer* ha la particolarità di disporre di un componente statico (testa di lavoro) e di un componente dinamico palettato (rotore), riuscendo così a sviluppare un'elevata azione di taglio. Il modello L4RT, proprio per questa caratteristica, si presta ad un'ampia varietà di applicazioni come miscelazione, emulsione e dissoluzione. A causa dell'ottima riproducibilità, il miscelatore permette anche un'importante previsione delle prestazioni delle macchine più grandi disponibili per la linea continua di produzione, di cui l'azienda già fa uso. L'indicatore digitale fornisce un valore costante della velocità ed è risultato molto utile per il controllo delle condizioni operative. La velocità di rotazione della girante crea un'azione di aspirazione di materiale, liquido e solido, dal fondo del recipiente all'interno della testa di lavoro. Per effetto centrifugo la miscela viene spinta verso l'esterno della girante e condotta attraverso la testa di lavoro. La precisione costruttiva tra la superficie interna dell'elemento statorico e le lame del rotore, in aggiunta alla geometria dello statore stesso, è responsabile di un'elevata azione di taglio, in grado anche di sminuzzare elementi solidi come i granuli.

Il blend viene quindi espulso radialmente con un passaggio obbligato attraverso la trama della testa di lavoro. La combinazione tra corrente uscente e corrente entrante dalla girante crea un moto di ricircolo in cui, in teoria, viene minimizzato l'apporto di aria dalla superficie esterna. L'efficienza dei moti e la capacità di coinvolgere tutta la massa racchiusa dal recipiente, dipende sia dal recipiente stesso che dalle caratteristiche della miscela. Non di rado infatti, nel



**Fig. 4.4** Testa di lavoro utilizzata

caso di blend bituminosi, è necessario variare l'altezza della girante per coinvolgere anche la massa superficiale che, a causa del raffreddamento o dal tipo stesso di moto circolatorio creato, rischia di non essere inglobata e quindi lavorata. L'azienda produttrice rende poi disponibili varie teste di lavoro che, in base alle caratteristiche costruttive, si prestano con maggiore efficienza ad una determinata operazione rispetto ad un'altra. Questa testa di lavoro in particolare è indicata per la riduzione rapida delle dimensioni delle particelle di solidi granulati, miscibili o non miscibili. Il motore sviluppa una potenza di 250 W ed ha una velocità massima nominale di 8000 rpm nominale; a pieno carico è possibile raggiungere una velocità massima di 6000 rpm.



**Fig. 4.3** Il miscelatore Silverson

## **4.3 Strumentazione da laboratorio**

In questo paragrafo saranno esposte brevemente le varie prove a cui sono state sottoposte tutte le mescole prodotte.

L'azienda Novaglass S.p.A ha ottenuto la certificazione UNI EN ISO 9001:2008; tutti gli strumenti sono quindi tarati e garantiscono la qualità di verifica regolamentata da tale normativa.

### **4.3.1 Durometro Shore 00**

La prova viene effettuata con dei campioni di mescola aventi dimensioni di 100 mm x 50 mm x 4 mm. I campioni vengono immersi per circa un'ora in bagni termostatici a diverse temperature, sospesi mediante ganci metallici. Una volta trascorso il tempo necessario alla stabilizzazione termica, il provino viene poi appoggiato sul supporto metallico dello strumento. Tramite una leva il campione viene fatto incontrare con il punzone, che mi restituisce informazioni sul carico che è stato opposto all'azione del durometro dal campione di mescola. Maggiore è la durezza ed ovviamente maggiore sarà il carico indicato tramite una scala di punti di shore 00. La prova viene ripetuta su 3 punti diversi facendo particolare attenzione nell'effettuare il test il più rapidamente possibile, è infatti importante che non ci sia un adeguamento troppo marcato della temperatura del campione a quella ambientale. La durezza viene calcolata alle temperature di 25°C, 40°C, 60°C e 80°C; l'importanza di valutare tale proprietà a temperature diverse consiste nel monitorare la termosensibilità della mescola in condizioni operative sicuramente raggiungibili.

### **4.3.2 Penetrometro**

Con la prova del penetrometro viene data un'indicazione sulla durezza della mescola, in particolar modo sulla capacità di resistere alla perforazione ad opera di un ago di dimensioni standard.

Durante l'operazione di travaso nei relativi stampi, che consentono la realizzazione dei campioni di mescola, parte del blend prodotto viene raccolto in una vaschetta circolare di alluminio avente diametro maggiore o uguale a 50 mm ed altezza maggiore o uguale a 35 mm. Dopo aver raffreddato il contenuto, due campioni vengono immersi in bagni termostatici per circa 2 ore alle temperature di 25°C e 60°C. Trascorso il tempo di stabilizzazione ed ultimata la preparazione dello strumento, i campioni vengono immersi in una vaschetta di vetro contenente acqua del bagno associato al campione. Con l'aiuto di luce artificiale si porta la punta dell'ago a sfiorare la superficie della mescola, un sistema automatizzato applica il peso di una massa di 100 grammi per una durata di 5 secondi. La penetrazione, che sarà letta sulla scala graduata premendo un tasto posto sulla parte superiore, viene espressa in [dmm] e si riferisce alla distanza percorsa dall'ago nella mescola.

Il test viene ripetuto 3 volte in punti diversi, cercando di rimanere una distanza minima di 10 mm dal bordo del campione. Il valore di riferimento sarà la media delle 3 prove effettuate.

#### ***4.3.3 Viscosimetro Brookfield***

Il viscosimetro Brookfield consente di verificare la forza che un fluido oppone al mantenimento di una determinata velocità angolare di una girante n° 21 immersa nel fluido stesso. Essendo tale forza proporzionale alla viscosità, il viscosimetro elaborerà tale informazione e consentirà la lettura di tale valore in un display digitale.

Per prima cosa si porta la camera del viscosimetro alla temperatura di 180°C, con l'ausilio di una bilancia tecnica vengono pesati 8.5 grammi del compound e inseriti poi nel contenitore cilindrico.

Sia il compound che la girante devono essere immersi insieme nella camera di prova per almeno 5 minuti, agitandoli periodicamente. Una volta ultimati i preparativi si aziona il motore della girante, leggendo poi, alla stabilizzazione del valore, la viscosità riportata dal display.

#### ***4.3.4 Flessibilità a freddo***

I campioni di miscela utilizzati per questa prova, che fornisce informazioni sulla temperatura di transizione vetrosa, hanno le dimensioni di 150 mm x 50 mm x 2 mm.

Gli stampini prodotti vengono adagiati su due cilindri, distanziati da un valore di poco superiore al diametro della loro base, perpendicolarmente ad essi. Tramite un motore si aziona il movimento di un terzo cilindro, parallelo agli altri cilindri e collocato nello spazio lasciato tra quelli sottostanti la miscela, che verrà posto a contatto con la superficie superiore del provino. Il tutto viene poi fatto immergere nel liquido criogeno, la cui temperatura viene impostata tramite un'interfaccia digitalizzata. Dopo circa un'ora dal raggiungimento della temperatura voluta, si procede con la flessione del provino, causata dalla discesa del cilindro superiore che si interpone tra i due di appoggio. La prova può considerarsi superata se non sono presenti fessurazioni, crepe o qualsiasi danneggiamento visibile della superficie.

#### ***4.3.5 Ring and ball***

Il punto di rammollimento, parametro fondamentale per valutare la qualità della miscela prodotta, si verifica tramite la prova R&B.

Il compound bituminoso viene colato, durante l'operazione di travaso, in due anelli di ottone. I provini vengono fatti raffreddare e, al momento della prova, vengono livellati al bordo dell'anello con una lama calda; in modo che la massa occupi tutta la capienza dell'anello. I due anelli vengono quindi adagiati nei fori della piastrina di supporto, si colloca sopra di essi i due dispositivi centrotori e una sfera metallica di diametro 9.5 mm e di massa 3.5 grammi.

Il supporto viene quindi adagiato all'interno di un contenitore di vetro contenente glicerina, facendo attenzione che il livello di glicerina superi di almeno 50 mm la superficie degli anelli. Dopo aver posto il tutto nella piastra riscaldante, vengono inseriti nel recipiente: il termometro, disposto in modo tale che il bulbo stazioni allo stesso livello degli anelli nel volume di glicerina, e il dispositivo agitatore, responsabile dell'omogeneizzazione della temperatura in tutta la massa fluida. Il riscaldamento della piastra viene poi azionato tramite interruttore e viene impostata l'aumento per minuto della temperatura (in genere 5 °C/min). La prova termina quando la sfera metallica, una volta che si è raggiunto un comportamento puramente viscoso della miscela, toccano una piastra inferiore al livello degli anelli di 25 mm.

#### ***4.3.6 Dinamometro***

Con il dinamometro siamo in grado di determinare il carico massimo e l'allungamento a rottura della miscela.

La prova viene eseguita su campioni di miscela di dimensioni 150 mm x 50 mm x 4 mm, formati mediante l'apposito stampo. Per non far incollare il campione ai morsetti del dinamometro, prima di procedere alla trazione deve essere applicato ai due estremi del campione del nastro adesivo.

Viene impostata una pressione di chiusura (generalmente 1.5 atm) dei morsetti tale da non far scivolare il campione e nello stesso tempo da non deformare troppo la massa stretta dai morsetti. I due morsetti vengono messi ad una distanza di 50 mm e tramite la regolazione digitale viene impostata una velocità di 100 mm/min. Una volta che il campione è stato bloccato tra i morsetti, si può procedere con la prova. Il software dedicato rileverà le informazioni sulla forza necessaria a mantenere tale velocità di deformazione e l'allungamento stesso progressivo. Tramite opportuni calcoli verrà redatto un diagramma sforzo-deformazione. All'avvenuta rottura del provino si procede alla definizione manuale del carico massimo ed alla sostituzione del campione con un'altro, ovviamente della stessa miscela, per poter avere dei valori medi.

#### ***4.3.6 Microscopio a fluorescenza***

Il microscopio a fluorescenza è un particolare microscopio che utilizza come sorgente luminosa i vapori di mercurio.

Attraverso un sistema di filtri e lenti, vengono scelte determinate lunghezze d'onda necessarie ad eccitare energeticamente il materiale. Al riarsestarsi alle condizioni iniziali vengono emesse radiazioni a fluorescenza che, opportunamente filtrate e raccolte, ci restituiscono informazioni sulla morfologia della superficie.

Prima di poter visionare la dispersione delle miscela è necessario porre in frigorifero i campioni ed effettuale la rottura di essi. Il microscopio presente in azienda consente rilevazioni con ingrandimenti a 5x, 10x e 20x.

# Capitolo 5

## Presentazione dell'esperienza di studio e dei risultati ottenuti.

Nel seguente capitolo sarà esposto nel dettaglio l'obiettivo della tesi e saranno presentati i risultati. La prima visione sarà generale attraverso la raccolta dei dati ottenuti in tabelle, in un secondo momento invece saranno analizzate le singole proprietà. Questa modalità sarà poi ripetuta per l'analisi del polimero in granuli.

### 5.1 Obiettivo e modalità d'indagine.

Come già anticipato, l'obiettivo del mio studio consiste nell'effettuare un confronto, il più possibile rigoroso, tra i due miscelatori presenti in laboratorio ed utilizzati per creare i compound bitume-polimero.

Per conferire un termine qualitativo e quantitativo a tale lavoro, si è pensato di correlare le varie proprietà del compound bitume-polimero con i tempi di miscelazione, tentando di individuare cioè come i due miscelatori lavorino sul blend conferendo nel tempo ogni singola proprietà. In questo modo mi sarei posto nella situazione di poter verificare la presenza o meno di anomalie o, più semplicemente, se possono essere individuati fattori rilevanti che influenzino positivamente o negativamente la qualità del compound durante il processo di miscelazione.

La speranza iniziale era quella di fornire all'azienda informazioni utili circa l'effettivo valore del miscelatore Silverson, analizzando il suo comportamento con un polimero venduto in polvere e con un polimero meno costoso prodotto in granuli, totalmente inaccessibile al miscelatore IKA. I due miscelatori presentano, come già visto, caratteristiche molto diverse, sia per quanto concerne l'azione esercitata sul blend a causa della diversa impronta costruttiva, sia per quanto riguarda la possibile influenza della velocità di rotazione. Il mio approccio sperimentale a riguardo partiva dal presupposto di avere un termine di confronto di entrambe le differenziazioni, così da assicurare una visione più generale di come i due miscelatori agiscano sulla miscela.

È stato quindi deciso di realizzare delle mescole caratterizzate da vari tempi di miscelazione, ponendomi poi in tre distinte situazioni: la prima è quella di riferimento e si basa sull'utilizzo del miscelatore IKA a regime massimo (2000 rpm); la seconda situazione invece prevede un primo confronto tra i due miscelatori considerando solo la variazione puramente costruttiva,

la mescola è quindi realizzata con il Silverson limitato alla velocità di rotazione del miscelatore IKA (2000 rpm); la terza ed ultima situazione prevede l'analisi dell'incremento della velocità di rotazione attuabile dal miscelatore Silverson, la mescola sarà quindi fatta a parità di tempo con una velocità di rotazione di circa 6000 rpm. Avere un termine di confronto tra velocità di rotazioni diverse, implica anche avere una comparazione tra stress meccanici caratterizzati da sforzi di taglio di diversa entità.

Con riferimento alla scansione del tempo di miscelazione, si è scelto di analizzare le proprietà delle mescole dopo 12, 24 e 36 minuti dal raggiungimento del regime desiderato, trascurando per ogni prova un certo lasso di tempo necessario per il raggiungimento di tale regime e l'inglobamento di tutto il polimero nel volume di controllo del miscelatore stesso. Si può inoltre considerare che la fase di miscelazione sia stata condotta in una camera riscaldante portata alla temperatura di 180 °C, garantita dalla taratura certificata degli strumenti.

Anche nel secondo caso, in cui sono state analizzate mescole con l'SBS venduto in granuli, sono stati tenuti come valori della velocità di rotazione i 2000 rpm e 6000 rpm.

## 5.2 Presentazione generale dei risultati ottenuti

Avendo raccolto molti dati, questi verranno in primo luogo esposti in tre tabelle relative ai tre tempi di miscelazione considerati. La dicitura "Silv.FP" farà riferimento a mescole realizzate con il miscelatore Silverson portato al suo massimo stato di agitazione meccanica; "Silv.LP" è invece relativa al suo utilizzo limitando la velocità di rotazione dell'asta nel processo di miscelazione.

**Tabella 5.1** Questa tabella riporta i valori delle proprietà più importanti dopo un tempo di miscelazione di 12 minuti.

CARATTERISTICHE DEL COMPOUND	IKA	Silv.LP	Silv.FP
Massa bitume/polimero [g]	348 / 52	330.6 / 49.4	330.6 / 49.5
Viscosità a 180°C [cP]	6500	2400	4800
Flessibilità a -20°C	Idoneo	Non idoneo	Idoneo
Flessibilità a -23°C	Idoneo	Non idoneo	Non idoneo
Flessibilità a -25°C	Non idoneo	Non idoneo	Non idoneo
Durezza a 25°C [punti di shore 00]	73	80	80
Durezza a 40°C [punti di shore 00]	69	73	75
Durezza a 60°C [punti di shore 00]	44	46	51
Durezza a 80°C [punti di shore 00]	35	29	37
Penetrometro a 25°C [dmm]	35	33	34
Penetrometro a 60°C [dmm]	98	113	113
Punto di rammollimento [°C]	122	102.5	119
Allungamento a rottura [%]	1326	1354	1336
Carico massimo [N/cm <sup>2</sup> ]	111.7	43.2	98.2
Struttura al microscopio [classe]	2-2A	5-5A	4-4A

**Tabella 5.2** La seconda tabella riporta i valori riscontrati dopo un tempo di miscelazione di 24 minuti

CARATTERISTICHE DEL COMPOUND	IKA	Silv.LP	Silv.FP
Massa bitume/polimero [g]	348 / 52	330.6 / 49.4	330.6 / 49.4
Viscosità a 180°C [Cp]	6800	7200	6600
Flessibilità a -20°C	Idoneo	Idoneo	Idoneo
Flessibilità a -23°C	Idoneo	Idoneo	Idoneo
Flessibilità a -25°C	Idoneo	Idoneo	Idoneo
Flessibilità a -28°C	Idoneo	Idoneo	Idoneo
Durezza a 25°C [Punti di shore 00]	79	80	78
Durezza a 40°C [Punti di shore 00]	68	68	69
Durezza a 60°C [Punti di shore 00]	53	51	54
Durezza a 80°C [Punti di shore 00]	36	41	42
Penetrometro a 25°C [dmm]	35	36	41
Penetrometro a 60°C [dmm]	98	103	102
Punto di rammollimento (°C)	118	115	113.5
Allungamento a rottura [%]	1356	1366	1360
Carico massimo [N/cm <sup>2</sup> ]	111.2	96.7	79.4
Struttura al microscopio [Classe]	1A-2	2A-3	2-2A

**Tabella 5.3** La terza ed ultima tabella riporta i valori delle proprietà delle mescole prodotte in 36 minuti di miscelazione.

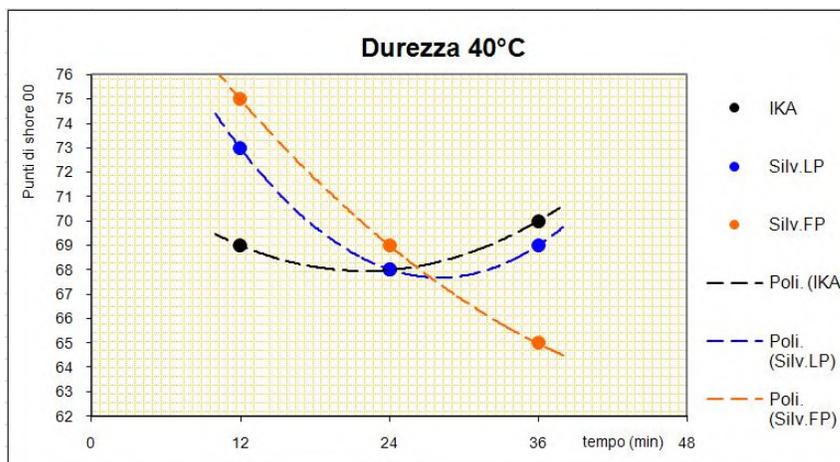
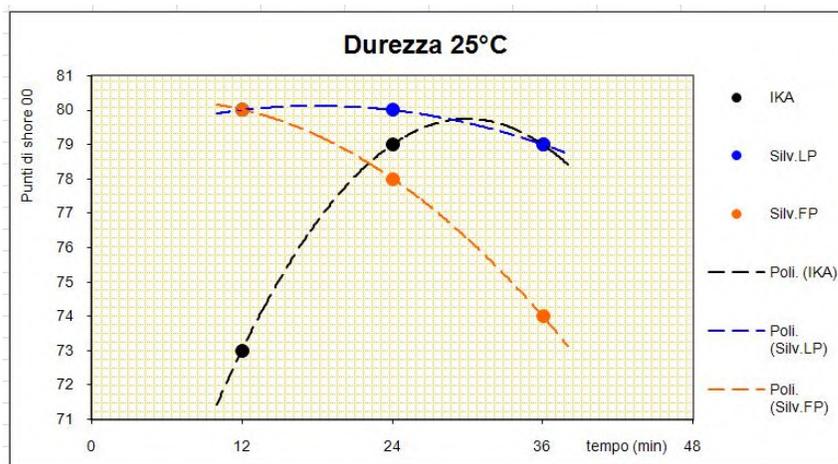
CARATTERISTICHE DEL COMPOUND	IKA	Silv.LP	Silv.FP
Massa bitume/polimero [g]	348 / 52	330.6 / 49.4	330.6 / 49.5
Viscosità a 180°C [cP]	6800	7100	7300
Flessibilità a -20°C	Idoneo	Idoneo	Idoneo
Flessibilità a -23°C	Idoneo	Idoneo	Idoneo
Flessibilità a -25°C	Idoneo	Idoneo	Idoneo
Flessibilità a -28°C	Non idoneo	Non idoneo	Non idoneo
Durezza a 25°C [punti di shore 00]	79	79	74
Durezza a 40°C [punti di shore 00]	70	69	65
Durezza a 60°C [punti di shore 00]	56	58	53
Durezza a 80°C [punti di shore 00]	38	39	36
Penetrometro a 25°C [dmm]	38	34	43
Penetrometro a 60°C [dmm]	99	98	96
Punto di rammollimento [°C]	116	117	113
Allungamento a rottura [%]	1395	1398	1431
Carico massimo [N/cm <sup>2</sup> ]	99.8	99.8	69.4
Struttura al microscopio [classe]	2A-3	2-2A	2A-3

Queste tre tabelle, che racchiudono tutto il materiale raccolto, ci possono già fornire un primo confronto puramente numerico; un'analisi sicuramente più intuitiva, ma allo stesso tempo più accurata, sarà affrontata nel prossimo paragrafo.

### 5.3 Valutazione delle singole proprietà

Di seguito sarà proposto il confronto diretto tra i due miscelatori monitorando l'andamento di ogni singola proprietà in relazione al tempo di miscelazione.

#### 5.3.1 Durezza a 25°C e 40°C



Le prove di durezza, in generale, sono utili per verificare la termosensibilità della mescola; cioè vedere come e se vengono mantenute le proprietà reologiche del compound a determinate temperature.

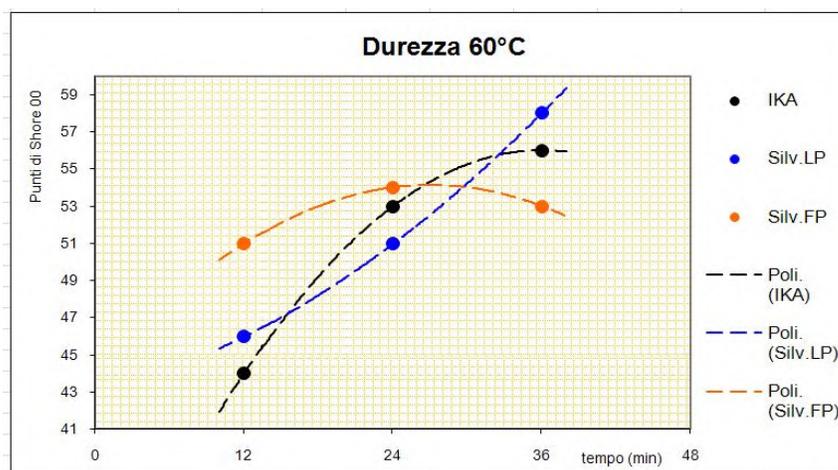
A 25°C e 40°C, in particolare, una rigidità troppo elevata potrebbe portare in campo applicativo alla formazione di fessurazioni che sicuramente non ne garantiscono nel tempo la durabilità.

Secondo le prove che sono state effettuate, si può notare come ci sia una netta differenza di comportamento tra le due mescole realizzate con il Silverson e la mescola realizzata con il miscelatore IKA, dopo soli 12 minuti dall'inizio del processo di miscelazione. Ciò si può sicuramente spiegare con una migliore dispersione rilevata a microscopio a fluorescenza nel caso della mescola IKA. Una scadente dispersione può portare infatti in superficie zone di SBS non disperso, la cui durezza influenza notevolmente la prova. Aumentando il tempo di miscelazione, si può notare a 25°C una diminuzione della durezza per quanto riguarda le mescole prodotte con il miscelatore Silverson, più marcata nel caso di massimo stato

agitativo, meno marcata (approssimativamente costante) nel caso in cui sia stata adottata una velocità di rotazione limitata. A 24 minuti viene raggiunto lo stesso valore di durezza nelle tre mescole sia a 25°C che a 40°C, questa situazione trova una conferma anche nel dato pressoché uguale della deformazione a rottura. Ovviamente per quella proprietà ci sono ulteriori fattori che influenzano l'esito della prova, come già detto però, una minore rigidità determina a quella temperatura una minor probabilità di fessurazione ed anche una maggiore capacità di deformarsi elasticamente sotto sforzo. A 36 minuti si può notare l'assestarsi definitivo allo stesso valore nel caso di mescole IKA e Silv.LP (verificato da uno stesso valore di deformazione a rottura) sia a 25°C che a 40°C, ed un significativo calo di durezza invece per la mescola Silv.FP, che presenta anche al tatto una rigidità sensibilmente minore.

### 5.3.2 Durezza a 60°C e a 80°C

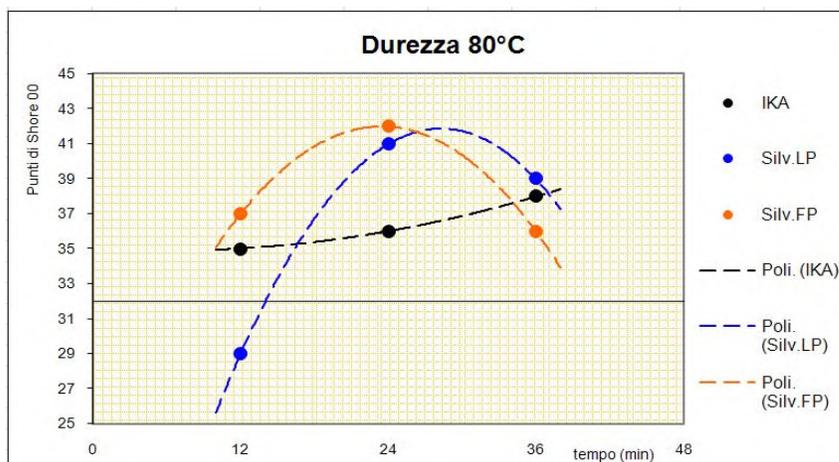
Le prove di durezza condotte a 60°C e 80°C costituiscono un indicatore importante per verificare la capacità da parte della mescola di non cedere a temperature di operatività facilmente raggiungibili, ad esempio nel periodo estivo o nei paesi notoriamente caldi.



A 60°C sia per la mescola prodotta con il miscelatore IKA che per la mescola Silv.LP si può notare un miglioramento importante passando da 12 a 36 minuti; considerando i molteplici fattori che possono influenzare

la prova, la diversità di segno delle due curvature può non essere così rilevante, anche se la curvatura negativa dell'andamento della mescola IKA coincide con un leggero peggioramento della dispersione a 36 minuti. Per quanto riguarda la mescola Silv.FP, la durezza a 60°C si può considerare con buona approssimazione costante con l'aumentare del tempo di miscelazione.

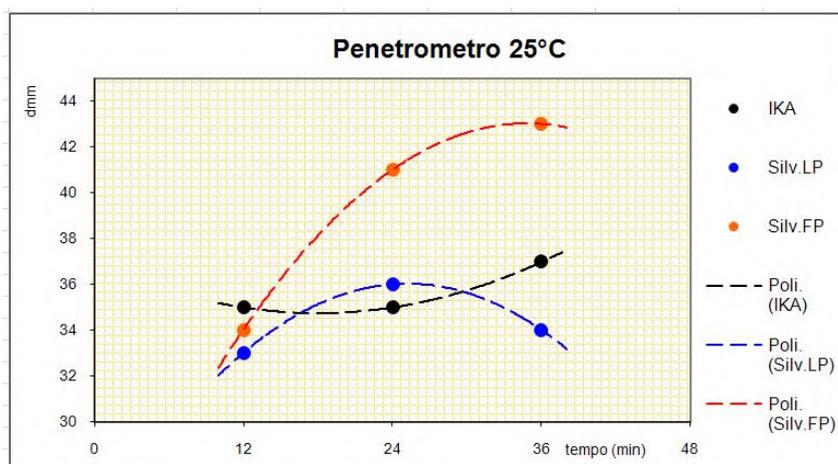
Le specifiche del fornitore identificavano per il polimero EUROPRENE T SOL 161B una durezza a 60°C e 80°C rispettivamente superiore a 43 e 32 punti di shore 00. Dai valori riscontrati a 60°C, tutte le mescole prodotte risultano avere una resistenza superiore al valore minimo proposto dal produttore. Sicuramente più incisiva per definire con maggiore accuratezza la termosensibilità della mescola è la prova ad 80°C.



In codesta prova si nota, passando da 12 a 24 minuti, un netto incremento della durezza per entrambe le mescole prodotte con il Silverson, sicuramente causato dal miglioramento della qualità della dispersione e quindi

della capacità da parte della matrice polimerica di attribuire resistenza termica al sistema, altresì limitata del solo bitume. Dopo la soglia dei 24 minuti, per entrambe le mescole comincia un deterioramento, ben più accentuato in corrispondenza di uno stress meccanico maggiore (Silv.FP). Non è probabilmente una forzatura evidenziare come la mescola che a 80°C ha avuto il peggioramento più marcato della durezza, sia anche quella con il punto di rammollimento più basso rilevato dopo 36 minuti, indice forse di una prima influenza della velocità di rotazione sulle caratteristiche del blend bituminoso.

### 5.3.3 Penetrometro a 25°C e 60°C

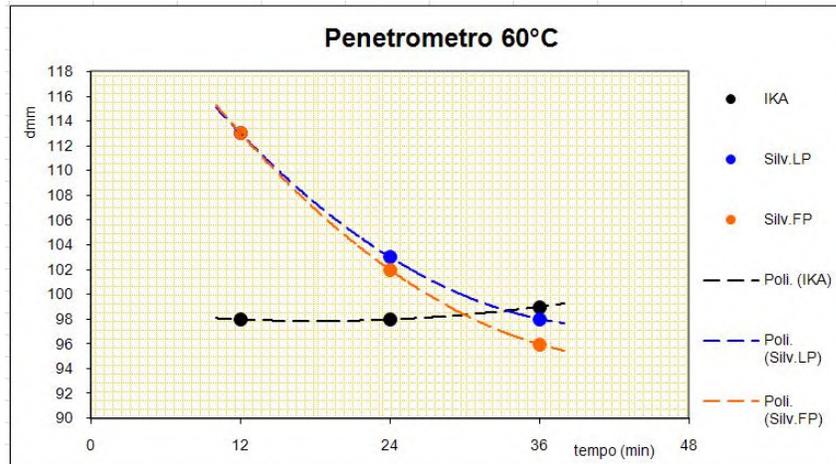


Con la prova del penetrometro, viene valutata la capacità della mescola di limitare l'effetto di perforazione ad opera di un ago, sotto un carico costante e della durata di 5 secondi.

Questa prova può essere influenzata da

parecchi fattori: la presenza di bolle può creare varchi preferenziali; una dispersione non ottimale potrebbe creare sia risultati sorprendentemente positivi, nel caso in cui ci sia localmente una maggior concentrazione di polimero SBS indisperso (più resistente), sia ovviamente negativi qualora l'ago incontri zone in cui sono presenti isole di solo bitume, meno resistente. A 25°C e dopo 36 minuti, la mescola con il più basso indice di perforazione è risultata essere quella con la miglior dispersione; in linea generale infatti, avere una continuità strutturale nella matrice polimerica consente di arginare di molto la bassa resistenza

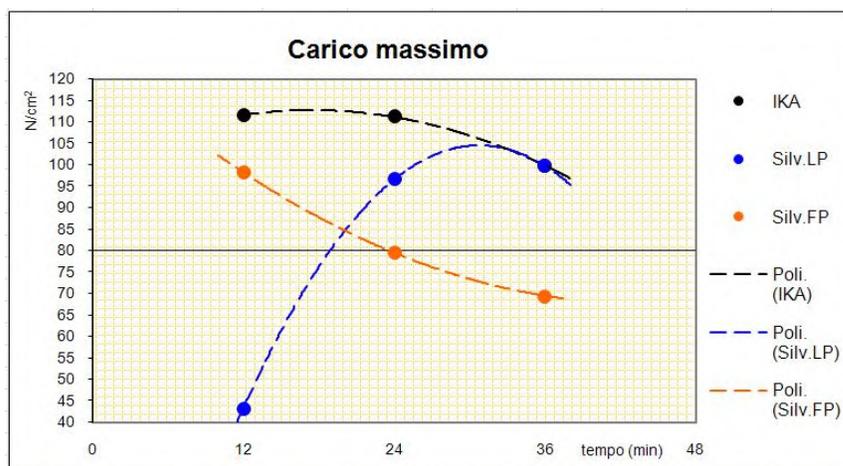
del bitume alla perforazione stessa. Se da un lato le mescole IKA e Silv.LP riescono a mantenere nel tempo una resistenza pressoché costante, dall'altro la mescola Silv.FP presenta un aumento consistente della distanza percorsa dall'ago dopo 24 e 36 minuti; questo fatto è sicuramente correlato con la minor rigidità accennata pocanzi.



La prova a 60°C ribadisce ancora una volta l'importanza della dispersione nelle proprietà termiche del compound. L'indice di penetrazione infatti diminuisce nel caso di mescole Silv.LP, le uniche a presentare

un costante miglioramento della fase di inglobamento del bitume nella matrice polimerica del compound. L'andamento nel caso di mescole realizzate con l'IKA è costante ed infatti il grado di dispersione oscilla tra i valori di 2 e 3. Il valore che in un qualche modo sorprende è quel basso indice di penetrazione della mescola Silv.FP, avente la minor durezza a 60°C ,a 80°C ed il più basso punto di rammollimento; a rappresentare in teoria un'elevata suscettibilità termica. Evidentemente la continuità della fase polimerica è preponderante.

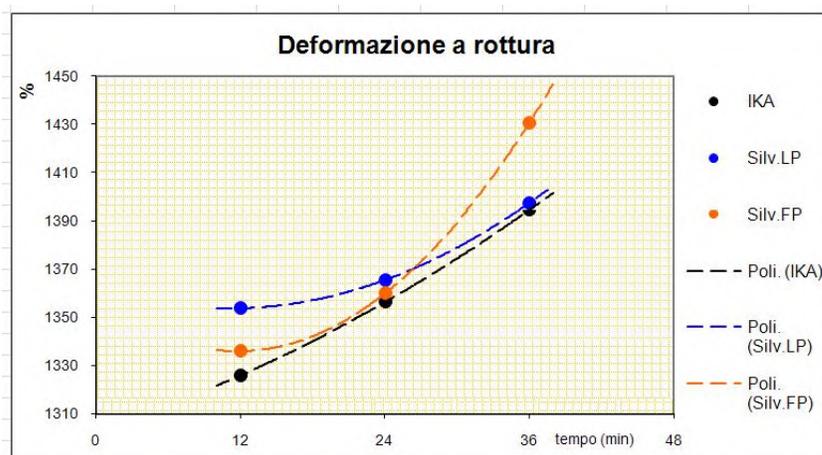
### 5.3.4 Carico massimo e deformazione a rottura



Durante le prove meccaniche, uno dei fattori di maggior rilievo è la capacità della mescola di opporsi ad uno sforzo di trazione. Maggiore è il carico massimo a rottura e maggiore è la tenacità della

mescola stessa. I fattori che intervengono a determinare la risposta del compound durante la prova sono molteplici e difficilmente confermabili sperimentalmente singolarmente. Il valore

del carico massimo, ad esempio, è legato all'efficienza di assorbimento dell'energia di deformazione da parte del costituente polimerico della miscela, è chiaro dunque il ruolo primario della dispersione in tale prova. Solo questo primo punto potrebbe spiegare l'andamento crescente del carico per quanto riguarda la miscela Silv.LP, che da 12 a 24 minuti passa infatti da una fase polimerica discontinua in cui la sola massa bituminosa non garantisce una resistenza adeguata, ad una fase polimerica continua più performante. Per la miscela realizzata col miscelatore IKA, il valore del carico massimo rimane costante per i primi 24 minuti ma subisce una flessione non del tutto trascurabile al traguardo dei 36 minuti. In corrispondenza di tale tempo di miscelazione inoltre, le caratteristiche meccaniche della miscela Silv.LP vanno ad eguagliare quelle della miscela IKA, sia nel carico massimo che nella deformazione. Un comportamento particolare è invece specifico del compound realizzato con il miscelatore Silverson a regime massimo, il carico massimo infatti decresce sempre all'aumentare del tempo di miscelazione, non seguendo inizialmente l'andamento della dispersione. Un altro fattore fondamentale, in generale in tutte le prove e che spiegherebbe anche la diminuzione del carico massimo della miscela IKA, è sicuramente il degrado termico del polimero. Essendo la temperatura di miscelazione elevata (180°), sicuramente l'esposizione prolungata del polimero a tale temperatura determina un suo degrado. L'azione termo-meccanica, apportata dal miscelatore nel processo di *mixing* ed accompagnata da un'esposizione costante all'ossigeno, potrebbe essere responsabile nel tempo, a seguito di una reazione ossidativa, della rottura dei *cross-linking* tra le varie catene o delle catene polimeriche stesse, causando quindi la diminuzione del peso molecolare medio del polimero SBS. Essendo presente zolfo nel bitume non è da escludere che inizialmente ci sia stata anche una reazione di vulcanizzazione che ha modificato la struttura iniziale del polimero.

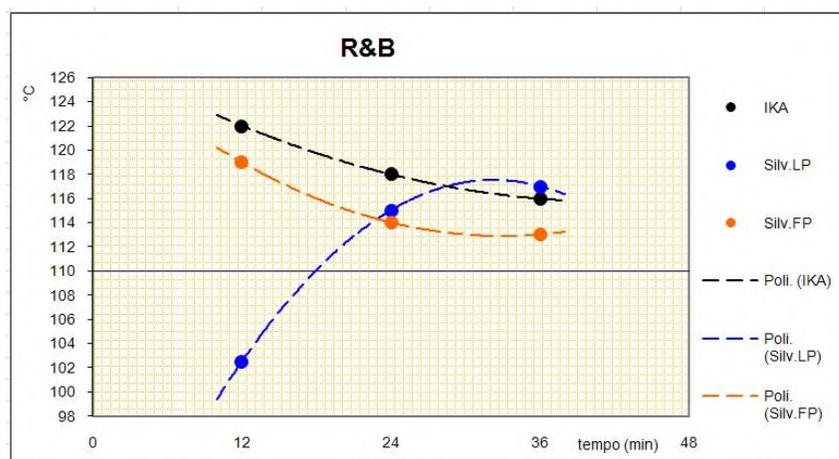


Le conseguenze di ciò sono facilmente intuibili in quanto catene più corte riducono in modo significativo la possibilità di formazione di entanglements, responsabili della risposta elastica e

direttamente collegati al flusso viscoso delle catene stesse, che sono quindi facilitate nello scorrere le une sulle altre. Di particolare rilievo, a conferma della teoria, è l'aumento sostanzioso, rispetto agli altri due compound, della deformazione a rottura della miscela

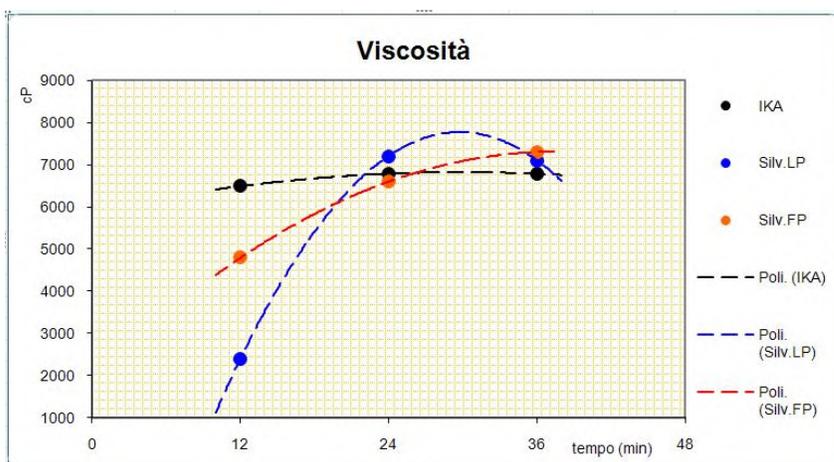
Silv.FP, avente il carico massimo che più di tutti è calato nel tempo. È intuitivo quindi pensare, ma difficilmente dimostrabile, che l'aumentare della velocità di rotazione porti ad uno sforzo di taglio tale che nel tempo possa amplificare e velocizzare il degrado termico del polimero, ed ovviamente l'efficienza della sua risposta meccanica. Come detto però, sono diversi gli elementi che possono spiegare tale andamento. Una circostanza che potrebbe incidere sia sul valore di carico che in quello di deformazione del compound Silv.FP, può essere rappresentata da una concentrazione di bolle d'aria di poco superiore al valore trascurabile, rilevata al microscopio in tutte le mescole prodotte con il Silverson al suo massimo potenziale di miscelazione. Una velocità di rotazione particolarmente elevata potrebbe infatti provocare in superficie un inglobamento maggiore di particelle d'aria che, a causa dei moti, forse non vengono del tutto smaltite. La presenza di vuoti nella struttura diminuisce la sezione che si oppone alla deformazione ed aumenta localmente la tensione. Anche la composizione chimica dello stesso bitume, seppur sia sempre stato usato quello proveniente dalla raffineria di Mantova, giocherebbe un ruolo importante. Come è già stato detto, per garantire una certa compatibilità con il polimero SBS, deve essere presente una grande quantità di malteni, fase continua oleosa del bitume nella sua configurazione colloidale. Se in quella particolare miscela la quantità di malteni non era sufficiente a garantire la peptizzazione completa degli asfalti, verranno quindi a crearsi micelle legate tra di loro, conferendo una struttura "spugnosa" e più elastica al bitume; caratteristico di ciò è il comportamento "gel" del bitume (maggiormente pseudoplastico). Questo fenomeno è provocato dal fatto che il polimero SBS ostacola l'interazione tra malteni e asfalti impedendo in un certo modo la formazione dell'interfaccia tra di essi; la causa probabilmente è da ricercare sull'interazione tra il blocco stirenico dell'SBS ed i composti aromatici dei malteni. Non è chiaro il ruolo della temperatura e dello sforzo di taglio in tale processo, non è però da escludere comunque una sua influenza.

### 5.3.5 R&B e viscosità



Il punto di rammollimento, misurato attraverso la prova del *Ring and ball*, ci dà un'importante informazione riguardo alla temperatura di transizione da un

comportamento visco-elastico ad un comportamento puramente viscoso. Le prove che sono state fatte hanno evidenziato come, ad ogni tempo di rilevazione, i valori del “palla e anello” seguano la qualità della dispersione relativa tra le 3 mescole. Se però da un lato, la presenza dopo 12 minuti di massa bituminosa non completamente inglobata nella fase polimerica, quindi non totalmente continua, possa chiaramente influire negativamente a causa della scarsa resistenza termica del bitume (nel caso di entrambe le mescole prodotte con il miscelatore Silverson); dall’altro non riuscirei a dare una spiegazione plausibile al peggioramento del punto di rammollimento per le mescole IKA e Silv.FP nonostante il miglioramento della dispersione passando da 12 a 24 minuti. Si può tuttavia supporre che, oltre ad eventuali errori commessi nella preparazione dello stampino, l’elevato punto di rammollimento dopo 12 minuti della mescola IKA sia dovuto ad una particolare conformazione che è stata riscontrata al microscopio a fluorescenza: in tale analisi è stata osservata una fase polimerica discretamente continua, ed al suo interno molte isole di solo polimero non disperso (figura 5.1). Se tale configurazione fosse presente su larga scala anche nel provino, ecco che si sarebbe mostrato un particolare effetto rafforzante ad opera di tali agglomerati di polimero.



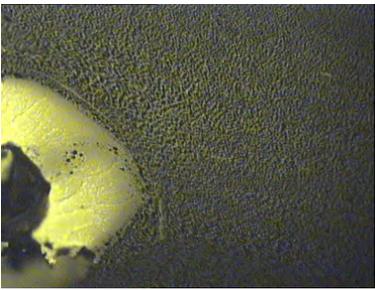
Il valore della viscosità dovrebbe avere, per compound con una così alta concentrazione di polimero, un andamento sempre crescente, ed è ciò che si nota nei primi 24 minuti. La viscosità è uno dei parametri più

significativi per valutare la qualità del compound, questo poichè quantifica l’entità della coesione interna alla mescola e quindi la capacità o meno di resistere a sforzi di scorrimento. Maggiore è il grado di omogeneizzazione e più estesa sarà ovviamente l’interfaccia tra la fase bituminosa e fase polimerica, ne consegue che anche l’attrito interno cresce e con esso la viscosità. Come si evince dal diagramma, l’indice di viscosità cresce, in modo più o meno marcato, fino ai 24 minuti di miscelazione; da quel valore del tempo in poi si assesta ad un valore approssimativamente costante. Se nel tempo non si presentassero i fenomeni sopracitati di comportamento “gel”, devulcanizzazione e depolimerizzazione dell’SBS, probabilmente la viscosità crescerebbe anche oltre i livelli di lavorabilità in linea.

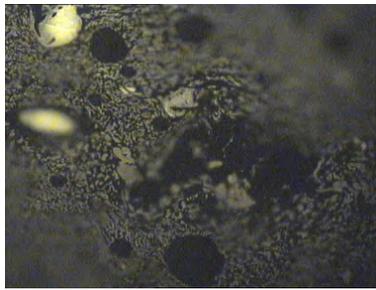
### 5.3.6 Flessibilità a freddo

Un paragrafo a sè stante è rappresentato dalle prove di flessibilità a freddo, indicatore molto importante che permette di valutare la temperatura di transizione da un comportamento visco-elastico ad un comportamento fragile (temperatura di transizione vetrosa). Come si può notare, i valori di flessibilità migliorano fino ai 24 minuti di miscelazione e raggiungono un minimo di oltre  $-28^{\circ}\text{C}$ , per poi assestarsi ad un valore compreso tra i  $-25^{\circ}\text{C}$  ed i  $-28^{\circ}\text{C}$  al raggiungimento dei 36 minuti. Essendo molto elevata la quantità di polimero e la sua qualità, non ci si deve sorprendere che la miscela possa non presentare fessurazioni ad una temperatura di  $-28^{\circ}\text{C}$ , ove ci sia un'ottima dispersione. Poichè la temperatura di transizione vetrosa ha una dipendenza dal peso molecolare, in particolare essa dimuisce all'aumentare di quest'ultimo, evidentemente il fatto che i valori di flessibilità peggiori dopo i 24 minuti di miscelazione va a confermare il degrado del polimero ad opera dello stress termo-meccanico ed in particolare i fenomeni ossidativi e di devulcanizzazione dell'SBS.

### 5.3.7 Dispersione al microscopio



**Fig.5.1** IKA, 12 minuti, 10x



**Fig.5.2** Silv.LP, 12 minuti, 10x



**Fig.5.3** Silv.FP, 12 minuti, 10x



**Fig.5.4** IKA, 24 minuti, 10x



**Fig.5.5** Silv.LP, 24 minuti, 10x



**Fig.5.6** Silv.FP, 24 minuti, 10x



**Fig.5.7** IKA, 36 minuti, 10x



**Fig.5.8** Silv.LP, 36 minuti, 10x



**Fig.5.9** Silv.FP, 36 minuti, 10x

## 5.4 Confronto con il polimero SBS EUROPRENE T SOL 6306

In questo paragrafo verranno esposti i dati riguardanti l'esperienza di studio che coinvolge l'utilizzo dell'SBS EUROPRENE T SOL 6306, prodotto in granuli. L'intenzione era quella di verificare in primo luogo se gli andamenti delle curve si fossero ripresentati, in secondo luogo di analizzare la bontà delle mescole realizzate con questo polimero. A differenza dell'analisi svolta in precedenza, saranno proposti i dati nelle consuete tre tabelle ed avrà luogo il commento dei risultati senza l'ausilio dei grafici.

**Tabella 5.4** Dati raccolti su mescole realizzate con il miscelatore Silverson dopo 12 minuti.

CARATTERISTICHE DEL COMPOUND	Silv.LP	Silv.FP
Massa bitume/polimero [g]	330.6 / 49.4	330.6 / 49.4
Viscosità a 180°C [cP]	3500	5300
Flessibilità a -20°C	Non idoneo	Non idoneo
Durezza a 25°C [punti di shore 00]	86	77
Durezza a 40°C [punti di shore 00]	74	69
Durezza a 60°C [punti di shore 00]	49	53
Durezza a 80°C [punti di shore 00]	32	34
Penetrometro a 25°C [dmm]	29	35
Penetrometro a 60°C [dmm]	115	98
Punto di rammollimento [°C]	126	134.5
Allungamento a rottura [%]	1280	1254
Carico massimo [N/cm <sup>2</sup> ]	64.2	81.6
Struttura al microscopio [classe]	5-5A	3-3A

**Tabella 5.5** Proprietà del compound dopo un tempo di miscelazione di 24 minuti.

CARATTERISTICHE DEL COMPOUND	Silv.LP	Silv.FP
Massa bitume/polimero [g]	330.6 / 49.4	330.6 / 49.5
Viscosità a 180°C [cP]	8800	8300
Flessibilità a -20°C	idoneo	idoneo
Flessibilità a -23°C	non idoneo	non idoneo
Durezza a 25°C [punti di shore 00]	81	80
Durezza a 40°C [punti di shore 00]	70	66
Durezza a 60°C [punti di shore 00]	52	54
Durezza a 80°C [punti di shore 00]	37	38
Penetrometro a 25°C [dmm]	37	35
Penetrometro a 60°C [dmm]	92	96
Punto di rammollimento [°C]	136	134.5
Allungamento a rottura [%]	1311	1269
Carico massimo [N/cm <sup>2</sup> ]	95.8	94.1
Struttura al microscopio [classe]	3-3A	2A-3

**Tabella 5.5** Proprietà del compound dopo un tempo di miscelazione di 36 minuti.

<b>CARATTERISTICHE DEL COMPOUND</b>	<b>VELOCE (2k rpm)</b>	<b>VELOCE (6k rpm)</b>
Massa bitume/polimero [g]	330.6 / 49.4	330.6 / 49.5
Viscosità a 180°C [cP]	8600	7600
Flessibilità a -20°C	non idoneo	idoneo
Flessibilità a -23°C	non idoneo	idoneo
Flessibilità a -25°C	non idoneo	non idoneo
Durezza a 25°C [punti di shore 00]	78	74
Durezza a 40°C [punti di shore 00]	70	65
Durezza a 60°C [punti di shore 00]	52	52
Durezza a 80°C [punti di shore 00]	37	38
Penetrometro a 25°C [dmm]	38	42
Penetrometro a 60°C [dmm]	96	100
Punto di rammollimento [°C]	136	129
Allungamento a rottura [%]	1237	1247
Carico massimo [N/cm <sup>2</sup> ]	90.3	80.8
Struttura al microscopio [classe]	2A-3	2-2A

Una prima ed importantissima premessa da fare è che i due polimeri non si differenziano solo dalle dimensioni dei granuli, hanno anche specifiche di partenza abbastanza diverse.

Questo secondo polimero ha un peso molecolare, un contenuto stirenico ed una viscosità maggiore. Le catene quindi di questo polimero, seppure anch'esso a struttura radiale, saranno più lunghe e sicuramente più aggrovigliate.

In sostanza, rapportare quantitativamente i valori riscontrati nelle mescole prodotte con questo polimero, piuttosto che con il precedente T SOL 161B, potrebbe essere fuorviante e non del tutto attendibile. Ciò che farò sarà evidenziare se nelle varie prove certi andamenti saranno qualitativamente riscontrati o meno.

Per quanto riguarda la durezza a 25°C e 40°C, le mescole prodotte con il regime di rotazione massimo si sono sempre dimostrate meno rigide, con tutti gli indici di durezza inferiori a quelli relativi alle mescole Silv.LP, all'aumentare del tempo di miscelazione. L'eccessiva durezza e rigidità della mescola Silv.LP si spiega con la pessima dispersione, nelle cui immagini si possono riconoscere importanti isole di bitume e polimero. Di particolare rilievo è la netta differenza tra le durezze misurate ad entrambe le temperature, dopo 12 minuti dall'inizio della miscelazione; diversamente da quanto è stato rilevato con il precedente polimero in polvere. Nel caso di polimero in granuli, sicuramente una marcata velocità di rotazione ha influito rendendo più rapida e precisa l'operazione di sminuzzamento, con la conseguente creazione di maggiore superficie polimerica in grado di assorbire il bitume. Una superiore velocità di rotazione ha inoltre permesso una quantità di moti turbolenti che ha velocizzato l'omogeneizzazione del blend polimero-bituminoso.

A 60°C la differenza di durezza tra le due mescole diminuisce all'aumentare del tempo di miscelazione, assestandosi allo stesso valore dopo 36 minuti. Anche ad 80°C le due mescole

hanno mostrato lo stesso identico comportamento e stessi valori di durezza, non evidenziando lo stesso decadimento della proprietà nelle mescole Silv.FP realizzate con il polimero in polvere.

Con i valori di penetrazione, si può notare come con questo polimero ci sia a 25°C, tra i 24 ed i 36 minuti, uno stesso brusco aumento della cedevolezza della mescola riscontrata passando da 12 a 24 minuti nel caso precedente di polimero in polvere. Così come in particolare per le proprietà che seguono, sembra che il degrado della mescola sia stato complessivamente spostato a tempi di miscelazione più elevati, o quantomeno reso meno marcato dalla struttura iniziale in granuli di tale polimero e dal più elevato peso molecolare.

A 60°C la penetrazione dell'ago nella mescola Silv.LP diminuisce a 24 minuti per poi aumentare (di poco) a 36 minuti, coerentemente almeno in parte con la valutazione della dispersione. Nelle mescole Silv.FP la corsa dell'ago registra un andamento approssimativamente costante, pari a quello della continuità della matrice polimerica. In questa prova, rispetto a quelle effettuate precedentemente, sicuramente gioca un ruolo fondamentale il maggior contenuto di stirene ed un maggior peso molecolare di partenza.

Un'informazione decisamente più interessante viene fornita dalla prova del *Ring and ball*; si è verificato infatti un andamento simile (crescente per mescole Silv.LP, decrescente per mescole Silv.FP) con però una variazione relativa non così marcata come nel caso di polimero in polvere. Da notare, a parità di massa polimerica, di massa bituminosa e di tipologia di bitume utilizzato, i valori del punto di rammollimento superiori anche di 15°C rispetto al precedente studio.

Nonostante la qualità della dispersione della mescola Silv.LP, dopo 36 minuti, non sia migliore rispetto a quella della mescola Silv.FP, il relativo compound presenta una maggiore resistenza al passaggio al comportamento puramente viscoso. Probabilmente anche in questo caso il degrado del polimero viene accelerato dall'ingente stress meccanico apportato dall'elevata velocità di rotazione dell'asta.

Per quanto riguarda i valori di carico massimo, anche in questo caso si ripete approssimativamente lo stesso andamento dimostrato dalle mescole Silv.LP prodotte con il T SOL 161B, confermando il collegamento con l'andamento della dispersione. Il degrado del polimero si percepisce, ancora una volta, maggiormente nel caso dei compound Silv.FP, la variazione percentuale negativa passando da 24 a 36 minuti è infatti di pari entità rispetto a quella riscontrata da 12 a 24 minuti per il polimero in polvere. È ormai palese, ed anche intuitivo, che il polimero in granuli e dalle migliori specifiche tecniche stia mostrando un degrado simile ed accelerato dal maggiore sforzo di taglio, ma posticipato nel tempo.

Nell'analisi della viscosità l'andamento è pressochè identico rispetto a mescole realizzate con il T SOL 161B, anche se in generale i valori si sono quasi sempre superiori di almeno 1000 cP.

La deformazione a rottura e la flessibilità a freddo registrano invece delle anomalie. Mentre per il polimero T SOL 161B a mescole meno rigide e caratterizzate da un minor carico sono associate deformazioni crescenti, in questo caso si registra un calo del carico massimo ed un contemporaneo calo anche della deformazione a rottura passando da 24 a 36 minuti; più marcato limitando la velocità di rotazione dell'asta del miscelatore.

Anche i dati raccolti sulla flessibilità sorprendono leggermente in quanto risultano essere decisamente peggiori rispetto ai valori riscontrati con il polimero precedentemente studiato. Queste anomalie potrebbero essere spiegate dal fatto che la quantità di polimero (13%) è stata, sia prima che dopo, sempre al limite consentito. Evidentemente, date le caratteristiche del T SOL 6306, la mescola è risultata troppo carica di polimero, peggiorandone anche la compatibilità generale con il bitume.

# Conclusioni

In questa tesi, è stata confrontata l'efficacia di due miscelatori andando a verificare la qualità dei compound prodotti con essi. Si è deciso, per limitare il numero di variabili, di utilizzare lo stesso polimero, lo stesso rapporto in peso tra il bitume e l'agente modificante ma soprattutto di tenere a riferimento la stessa temperatura di utilizzo in linea di produzione (180°C).

Il miscelatore IKA ha manifestato una maggior efficienza nel disperdere il polimero in polvere nella massa bituminosa; grazie alla particolare conformazione delle pale, permette la creazione di moti che coinvolgono tutta la massa contenuta nel volume di controllo, omogeneizzando subito il blend. A rappresentazione di ciò è l'andamento quasi costante delle proprietà o al più un loro decadimento, a seguito del progressivo degrado del polimero.

Questo miscelatore non si rivela però all'altezza qualora si debba trattare polimeri prodotti in granuli, lo sforzo di taglio applicato non è sufficiente a ridurre le dimensioni dei granuli e quindi a creare nuova superficie di interfaccia tra la fase polimerica e la fase bituminosa.

Discorso esattamente opposto per quanto concerne l'attività del miscelatore Silverson.

Questo agitatore si pone con particolare efficienza nei confronti di materiale prodotto in granuli da disperdere in una qualsiasi massa. Lo sforzo di taglio e la precisione costruttiva permettono di ridurre in breve tempo le dimensioni delle particelle, in misura tanto maggiore quanto si incrementa la velocità di rotazione dell'asta. I problemi legati a questo miscelatore consistono nel deleterio effetto che un tal pronunciato sforzo di taglio ha nella struttura del polimero e dal tipo di moti sviluppati all'interno del volume di controllo.

Se da un lato l'effetto aspirante prodotto alla base delle pale coinvolge al meglio la massa posta inferiormente al livello delle pale stesse, dall'altro crea i presupposti per la formazione di massa ristagnante in superficie, esposta ad una possibile diminuzione di temperatura e ad una limitazione del processo di omogeneizzazione. Questo fenomeno obbliga l'operatore a variare spesso il livello delle pale rispetto alla superficie e quindi ad adottare un modo quasi discontinuo.

Se inoltre si mantiene moderato lo stato agitativo limitando la velocità di rotazione dell'asta, questo fattore viene amplificato e verrà in aggiunta richiesto un tempo maggiore per raggiungere una discreta dispersione della massa polimerica.

Per avere una prova sperimentale di ciò, si è tentato di osservare i moti prodotti disperdendo (a temperatura ambiente) uno strato di acqua additivata con il composto organico blu di metilene in un certo volume di olio di silicone trasparente.

L'olio di silicone ha, a temperatura ambiente, una viscosità dello stesso ordine di grandezza di quella del bitume alla temperatura di 180°C. La prova ha dimostrato che a 2000 rpm persistevano isole di marcato colore blu in un volume di colorazione azzurra data dalla sospensione di piccolissime gocce di acqua nella massa oleosa.

Questa prova, il cui risultato va sicuramente ponderato a causa delle varie limitazioni dovute ai diversi componenti e condizioni di operatività, serviva solo a verificare come sia necessaria, nel primo periodo di omogeneizzazione, una marcata velocità di rotazione dell'asta per coinvolgere il più possibile tutta la massa del blend. Tale marcata velocità di rotazione è però, con molta probabilità, la responsabile nel tempo di un accentuato degrado del polimero a seguito dell'ingente stress meccanico, che si somma a quello termico.

È inoltre sicuramente possibile che i fenomeni dissipativi, sviluppati a seguito dell'attrito interno ed accentuati da un processo di *mixing* condotto ad elevate velocità di rotazione, aumentino localmente la temperatura facilitando il degrado.

Se così non fosse, non si spiegherebbero, a parità di tempo di esposizione del polimero alle temperature prodotte dalla camera riscaldante, delle differenze tra mescole prodotte con lo stesso miscelatore; nei casi in cui ovviamente non intervengano altri fattori che influiscano la creazione dell'interfaccia tra matrice polimerica continua e componente bituminosa discontinua.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

Giovanna Brusatin, *Scienza e Tecnologia dei Materiali Polimerici*, dispensa delle lezioni 2010-2011

Giuseppe Siracusa, *Il bitume e i suoi derivati*, materiale didattico, Università di Catania

Materiale interno Novaglass S.p.A

Navarro González Manuel , *Rheology and engineering parameters of bitumen modified with polyolefins, elastomers and reactive polymers.*

Polimeri Europa, *SBS – Proprietary process technology*, Technical data

Masson, J-F.; Collins, P.; Polomark, G.; *Glass transitions and amorphous phases in SBSbitumen blends*

S. Piazza, *Improvements in Waterproofing Membranes by Modifying Bitumen with Thermoplastic Polymer.*