

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Elastomeri termoplastici commerciali e riciclati per applicazioni automobilistiche



Relatore

Prof. Claudio Francesco Badini

Correlatori

Prof. Samir Bensaid

Ing. Oxana Ostrovskaya

Prof.ssa Elisa Padovano

Tutor aziendale

Graziano Brocani

Candidato

Luca Sereno

Marzo 2024

ABSTRACT

L'utilizzo di polimeri termoplastici elastomerici (TPE) sta diventando sempre più diffuso nell'industria manifatturiera grazie alle loro proprietà uniche, che combinano la flessibilità dei materiali elastomerici con la facilità di lavorazione dei polimeri termoplastici. Tuttavia, con l'accentuarsi delle preoccupazioni ambientali legate alla produzione di rifiuti plastici, c'è un crescente interesse nel coinvolgere i TPE riciclati come alternativa ai materiali commerciali. Questo studio si propone di esaminare le differenze significative tra questi due tipi di materiali con riferimento al settore automotive. A tale scopo, sono state studiate le proprietà meccaniche, microstrutturali e di stabilità termica e all'ossidazione.

L'obiettivo della tesi è mirato a sviluppare elastomeri termoplastici con una percentuale di materiali ottenuti dal riciclo post industrial e post consumer, al fine di poter aumentare la quantità di materiale sostenibile impiegato nelle vetture prodotte da Stellantis.

Nel contesto della ricerca condotta, cinque campioni di materiali vergini, appartenenti alla famiglia dei TPS (elastomeri termoplastici a base di stirene), insieme ai rispettivi cinque contro-tipi, sono stati forniti da un'azienda comunemente indicata con la lettera "A". Dopo un attento esame delle caratteristiche di numerosi elastomeri termoplastici, è stato deciso di indirizzare questo studio su quattro specifiche formulazioni: due a base di SEBS (Stirene-Etilene-Butilene-Stirene), destinati alle applicazioni interne di veicoli, e due a base di SEPS (Stirene-Etilene-Propilene-Stirene), per applicazioni esterne. Inizialmente, sono stati condotti test meccanici, tra cui prove di trazione, lacerazione, durezza, compression set e prove di invecchiamento in camera ad aria calda, al fine di rilevare eventuali differenze tra i campioni commerciali e i contro-tipi "green".

Per ottenere ulteriori conferme, sono state introdotti due test addizionali di tipo termomeccanico utilizzati internamente a Stellantis: bending e tension stress. Contestualmente, l'attenzione si è concentrata sulla valutazione della composizione e delle caratteristiche microstrutturali dei materiali. A tale scopo, sono state utilizzate varie tecniche analitiche: analisi termogravimetrica (TGA), analisi termica differenziale (DTA), microscopia ottica, diffrazione di raggi X (XRD), spettrofotometria nell'infrarosso (FTIR) e spettroscopia Raman.

Le stesse procedure sperimentali sono state ripetute sui materiali sottoposti ad invecchiamento, al fine di verificarne la durabilità.

Tutti i materiali esaminati si sono rivelati blend tra l'elastomero, polipropilene, calcite, carbon black e additivi plasticizzanti e non si sono evidenziate differenze rilevanti di comportamento meccanico e di stabilità termo-ossidativa tra le due tipologie di materiali.

Questo studio apre la strada a future ricerche sull'ottimizzazione dei materiali con contenuto di riciclato, sull'analisi di impatto ambientale e sulla scalabilità a livello industriale. La comprensione dell'applicabilità e delle potenziali sfide nell'adozione su larga scala dei TPE green potrebbe, infatti, contribuire alla riduzione dei quantitativi di rifiuti plastici e alla chiusura del ciclo di vita dei materiali, con conseguente minore dipendenza dalle risorse vergini e riduzione delle emissioni di gas serra associate alla produzione di nuovi materiali.

ABSTRACT – English Version

The use of thermoplastic elastomers (TPE) is becoming increasingly widespread in the manufacturing industry due to their unique properties, which combine the flexibility of elastomeric materials with the processing ease of thermoplastic polymers. However, with increasing environmental concerns related to plastic waste production, there is growing interest in incorporating recycled TPEs as an alternative to commercial materials. This study aims to examine significant differences between these two types of material with reference to the automotive sector. To this end, mechanical, microstructural, thermal stability, and oxidation stability properties were studied.

The thesis objective is aimed at developing thermoplastic elastomers with a percentage of materials obtained from post-industrial and post-consumer recycling, in order to increase the amount of sustainable material used in vehicles produced by Stellantis.

In the context of the research conducted, five samples of virgin materials belonging to the TPS family (thermoplastic elastomers based on styrene), along with their respective five counter-types, were provided by a company commonly referred to as "A". After careful examination of the characteristics of numerous thermoplastic elastomers, it was decided to focus this study on four specific formulations: two based on SEBS (Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene), intended for internal vehicle applications, and two based on SEPS (Styrene-Ethylene-Propylene-Styrene), for external applications. Initially, mechanical tests were conducted, including tensile, tear, hardness, compression set, and aging tests in a hot air chamber, to detect any differences between commercial samples and "green" counterparts.

To obtain further confirmation, two additional thermomechanical tests used internally at Stellantis were introduced: bending and tension stress. Concurrently, attention was focused on evaluating the composition and microstructural characteristics of the materials. For this purpose, various analytical techniques were used: thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), optical microscopy, X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), and Raman spectroscopy.

The same experimental procedures were repeated on aged materials to verify their durability. All materials examined were found to be blends of elastomer, polypropylene, calcite, carbon black, and plasticizing additives, with no significant differences in mechanical behavior or thermo-oxidative stability between the two types of material.

This study paves the way for future research on the optimization of recycled content materials, environmental impact analysis, and industrial scalability. Understanding the applicability and potential challenges to the widespread adoption of green TPEs could contribute to reducing plastic waste quantities and closing the materials' lifecycle, resulting in reduced dependence on virgin resources and reduced greenhouse gas emissions associated with the production of new materials.

Sommario

1. Introduzione	1
2. Stato dell'arte	3
2.1 <i>Gomme termoplastiche e termoindurenti</i>	4
2.1.1 Classificazione Elastomeri Termoplastici	6
2.1.2 Classificazione Elastomeri Termoindurenti	11
2.2 <i>Riciclo</i>	13
2.2.1 Modalità di riciclo	15
2.2.2 Tipologie di riciclo	16
3. Parte sperimentale – materiali e metodi	19
3.1 <i>SEBS (stirene-etilene-butilene-stirene)</i>	20
3.2 <i>SEPS (stirene-etilene-propilene-stirene)</i>	21
3.3 <i>Metodi Sperimentali di caratterizzazione</i>	21
3.3.1 Microscopia Ottica	22
3.3.2 TGA/DTA	24
3.3.3 XRD (diffrazione di raggi X)	27
3.3.4 IR-ATR (spettroscopia a raggi infrarossi)	28
3.3.5 Spettroscopia Raman	30
3.3.6 Misure di densità	32
3.3.7 Prove di Durezza	33
3.3.8 Misure di Compression Set	36
3.3.9 Prove di Trazione	38
3.3.10 Prove di Lacerazione	40
3.4 <i>Invecchiamento artificiale del materiale</i>	42
3.4.1 Invecchiamento in camera ad aria climatizzata	42
3.4.2 Invecchiamento alla luce	45
4 Risultati sperimentali	47
4.1 <i>Caratterizzazione microstrutturale elastomeri termoplastici (MO, Raman, XRD, TGA, DTA)</i>	47
4.1.1 Copolimeri SEBS (commerciali, riciclati, invecchiati in aria)	47
4.1.2 Copolimeri SEPS (commerciali, riciclati, invecchiati in aria)	60
4.2 <i>Caratterizzazione meccanica e misure di densità degli elastomeri termoplastici</i>	68
4.2.1 Copolimeri SEBS (commerciali, riciclati, invecchiati in aria)	69
4.2.2 Copolimeri SEPS (commerciali, riciclati, invecchiati in aria)	73
4.2.3 Bending e tension stress test conclusivi	77
5 Conclusioni	79
Bibliografia	81

Indice delle figure

<i>Figura 1: modulo di Young al variare della densità</i>	4
<i>Figura 2: confronto tra polimero termoplastico ed elastomero</i>	5
<i>Figura 3: curve sforzo-deformazione</i>	5
<i>Figura 4: campo di durezza delle gomme termoplastiche</i>	6
<i>Figura 5: impianto di estrusione</i>	7
<i>Figura 6: classificazione degli elastomeri termoplastici</i>	8
<i>Figura 7: esempio della struttura di TPV</i>	8
<i>Figura 8: esempio della struttura di TPS</i>	9
<i>Figura 9: struttura SEBS</i>	9
<i>Figura 10: struttura SEPS</i>	10
<i>Figura 11: struttura TPU</i>	11
<i>Figura 12: struttura TPC</i>	11
<i>Figura 13: processo di vulcanizzazione</i>	12
<i>Figura 14: suddivisione rifiuti in plastica</i>	13
<i>Figura 15: modello di economia circolare</i>	14
<i>Figura 16: placchetta di uno dei campioni TPE</i>	19
<i>Figura 17: struttura SEBS</i>	20
<i>Figura 18: struttura SEPS</i>	21
<i>Figura 19: contenitori cilindrici in resina</i>	22
<i>Figura 20: macchinario per lucidatura</i>	23
<i>Figura 21: microscopio ottico Zeiss</i>	24
<i>Figura 22: strumento per TGA e DTA</i>	25
<i>Figura 23: fenomeno di scattering (XRD)</i>	27
<i>Figura 24: onda evanescente (ATR)</i>	28
<i>Figura 25: spettrofotometro infrarosso</i>	29
<i>Figura 26: effetto Raman</i>	30
<i>Figura 27: principio del Raman</i>	30
<i>Figura 28: spettrofotometro Renishaw MS20</i>	31
<i>Figura 29: picnometro a gas</i>	32
<i>Figura 30: principio di funzionamento del picnometro</i>	33
<i>Figura 31: durometro Shore A</i>	34
<i>Figura 32: carico di reazione della molla per la Shore A</i>	35
<i>Figura 33: provino singolo per le durezze</i>	35
<i>Figura 34: durometro microIRHD</i>	36
<i>Figura 35: strumenti per compression set test</i>	37
<i>Figura 36: spessimetro digitale Mitutoyo</i>	37
<i>Figura 37: provino di trazione</i>	38
<i>Figura 38: componenti dinamometro</i>	39
<i>Figura 39: curva sforzo-deformazione</i>	39
<i>Figura 40: dinamometro Zwick-Roell</i>	40
<i>Figura 41: provino lacerazione a pantalone</i>	41
<i>Figura 42: provino lacerazione ad angolo</i>	41
<i>Figura 43: meccanismi di degradazione degli elastomeri</i>	42
<i>Figura 44: cella per invecchiamenti in aria</i>	43
<i>Figura 45: strumento per tension stress test</i>	44
<i>Figura 46: strumento per bending test</i>	44
<i>Figura 47: sistema di coordinate L^*, a^*, b^*</i>	46
<i>Figura 48: ingrandimento 8x del SEBS riciclato</i>	47
<i>Figura 49: ingrandimento 8x del SEBS commerciale</i>	48

Figura 50: ingrandimento 8x SEBS riciclato con porosità	48
Figura 51: ingrandimento 8x SEBS riciclato	49
Figura 52: ingrandimento 100x SEBS commerciale	49
Figura 53: TGA, DTGA e DTA per SEBS in argon	50
Figura 54: TGA, DTGA e DTA per SEBS in aria	51
Figura 55: diffrattogramma di raggi X (SEBS), indicando con “*” i segnali attribuibili al polipropilene e con “°” i segnali attribuibili alla calcite	54
Figura 56: spettri IR per SEBS	56
Figura 57: spettri Raman per SEBS	58
Figura 58: ingrandimento 100x SEPS riciclato	60
Figura 59: ingrandimento 100x del SEPS commerciale	60
Figura 60: TGA, DTGA e DTA per SEPS in argon	61
Figura 61: TGA, DTGA e DTA per SEPS in aria	63
Figura 62: diffrattogramma di raggi X (SEPS), indicando con “*” i segnali attribuibili al polipropilene e con “°” i segnali attribuibili alla calcite	65
Figura 63: spettri IR per SEPS	66
Figura 64: spettri IR per SEPS	68
Figura 65: prove meccaniche di durezza e compression set per SEBS	70
Figura 66: prove meccaniche di resistenza a trazione e tear strength per SEBS	70
Figura 67: curve sforzo-deformazione provini SEBS	71
Figura 68: andamenti deltaE SEBS per materiali tal quali (TQ) e dopo lavaggio (W)	72
Figura 69: prove meccaniche di durezza e compression set per SEPS	74
Figura 70: prove meccaniche di resistenza a trazione e tear strength per SEPS	74
Figura 71: curve sforzo-deformazione provini SEPS	75
Figura 72: andamenti deltaE SEPS per materiali tal quali (TQ) e dopo lavaggio (W)	76

Indice delle tabelle

Tabella 1: <i>caratteristiche salienti di TGA e DTGA del SEBS analizzato in argon</i>	52
Tabella 2: <i>caratteristiche salienti di TGA e DTGA del SEBS analizzato in aria</i>	53
Tabella 3: <i>attribuzione dei picchi presenti negli spettri IR SEBS commerciale e riciclato</i>	56
Tabella 4: <i>caratteristiche salienti di TGA e DTGA del SEPS analizzato in argon</i>	62
Tabella 5: <i>caratteristiche salienti di TGA e DTGA del SEPS analizzato in aria</i>	64
Tabella 6: <i>attribuzione dei picchi presenti negli spettri IR di SEPS commerciale e riciclato</i>	66
Tabella 7: <i>densità SEBS</i>	69
Tabella 8: <i>caratteristiche meccaniche misurate e relative deviazioni standard dei SEBS</i>	69
Tabella 9: <i>densità SEPS</i>	73
Tabella 10: <i>caratteristiche meccaniche misurate e relative deviazioni standard dei SEPS</i>	73
Tabella 11: <i>risultati bending e tension stress test</i>	77

1. Introduzione

Il presente lavoro di tesi è stato condotto in collaborazione tra il Centro Ricerche Fiat (CRF) di Stellantis e il Politecnico di Torino.

L'obiettivo principale è rappresentato dall'analisi di materiali elastomerici termoplastici con una percentuale variabile di materiale riciclato con l'intento di valutare il futuro utilizzo di tali materiali nel settore automotive, per sostituire i materiali vergini derivati da fonti fossili non rinnovabili.

Tali materiali sono particolarmente utilizzati nel settore del body sealing, responsabile della creazione di guarnizioni, sigillanti e componenti elastomerici che vengono utilizzati per garantire una tenuta ermetica e proteggere l'interno del veicolo dagli agenti atmosferici esterni, come pioggia, polvere e vento.

L'idea di questo lavoro è nata dalla necessità di rivedere la gestione dei rifiuti, considerando che un'economia lineare non è più sostenibile. Con il cambiamento degli obiettivi ambientali, che sono passati dalla risoluzione dei problemi alla prevenzione, si riconosce l'importanza strategica della chiusura dei cicli, sia naturali che artificiali, per promuovere un'economia circolare. La plastica, principalmente presente nei rifiuti automobilistici smaltiti in discarica, è il principale contribuente all'inquinamento marino, con 5-13 milioni di tonnellate che finiscono negli oceani ogni anno, costituendo l'80% dell'inquinamento marino complessivo. Inoltre, la produzione e l'incenerimento di materie plastiche generano globalmente circa 400 milioni di tonnellate di CO_2 all'anno.

Per affrontare questa sfida, il Centro Ricerche Fiat si impegna nella ricerca di materiali alternativi per sostituire i materiali vergini, promuovendo il riciclo di materiali polimerici e il loro riutilizzo. I materiali analizzati in questo studio sono polimeri elastomerici termoplastici con una percentuale di polipropilene riciclato, destinati al settore body sealing. Forniti da una azienda leader (Azienda A), questi materiali sono stati soggetti a diverse prove meccaniche, tra cui durezza, trazione, lacerazione e compression set, oltre a prove di invecchiamento. I risultati sono stati analizzati, includendo un confronto, quando possibile, con i materiali vergini della stessa durezza, per valutare l'impatto del contenuto riciclato sul comportamento meccanico.

Parallelamente, i materiali sono stati sottoposti a caratterizzazione termo-chimica attraverso analisi termiche (TGA e DTA), diffrazione di raggi X (XRD), spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata (IR-ATR) e per concludere la spettroscopia Raman.

L'obiettivo è comprendere se i materiali con contenuto di riciclato siano in grado di mantenere caratteristiche meccaniche e termo-chimiche paragonabili ai corrispettivi contro-tipi commerciali.

2. Stato dell'arte

Nell'ambito dell'industria contemporanea, c'è una crescente richiesta di materiali plastici sempre più sofisticati capaci di rispondere alle esigenze di robustezza, flessibilità, longevità e sostenibilità.

Gli elastomeri termoplastici (TPE) sono un tipo di materiale plastico che combina la flessibilità della gomma con la lavorabilità dei materiali termoplastici. I TPE sono ampiamente utilizzati nelle applicazioni automobilistiche grazie alle loro eccellenti proprietà meccaniche, alla durata, alla leggerezza e alla possibilità di essere riciclati e riutilizzati.

Si prevede che il mercato globale dei TPE per l'automotive registrerà una crescita sostanziale nei prossimi anni. I fattori che spingono l'aumento di richiesta dei TPE nel settore automobilistico sono principalmente i seguenti:

- la crescente richiesta di veicoli leggeri e ad alta efficienza energetica;
- le rigorose regolamentazioni governative sulle emissioni dei veicoli;
- la sempre più diffusa tendenza alla mobilità elettrica;
- l'attenzione crescente verso la sostenibilità e la riciclabilità.

Nel mercato degli elastomeri termoplastici per autoveicoli si registra una crescita dei TPE a base biologica. I produttori stanno puntando sempre più alla produzione di TPE derivati da fonti rinnovabili, come materiali di origine vegetale, per affrontare le sfide ambientali e ridurre la dipendenza dalle risorse fossili. Questi TPE biobased offrono prestazioni simili ai loro equivalenti sintetici e vantaggi come una minore impronta di carbonio.

L'incremento dell'utilizzo dei TPE negli interni ed esterni delle autovetture è motivato dalla loro notevole resistenza agli agenti atmosferici, flessibilità a basse temperature e buona resistenza chimica, che li rende adatti a svariate applicazioni.

Anche la crescente domanda di veicoli elettrici, contribuisce alla crescita del mercato dei TPE, perché grazie alle loro eccellenti proprietà di isolamento elettrico, resistenza al calore e alla corrosione chimica, sono impiegati nelle applicazioni di tenuta dei pacchi batteria.

2.1 Gomme termoplastiche e termoindurenti

Gli elastomeri rappresentano una categoria di polimeri con proprietà di deformazione elastica che soddisfano tali requisiti. Dal punto di vista chimico, gli elastomeri appartengono alla categoria dei polimeri termoindurenti oppure dei polimeri termoplastici. Questi materiali, una volta sottoposti a stress, si deformano, ma possono recuperare completamente la loro forma originaria una volta che il carico viene rimosso: di conseguenza si rilevano valori parecchio bassi del modulo di Young, come mostrato in figura 1.

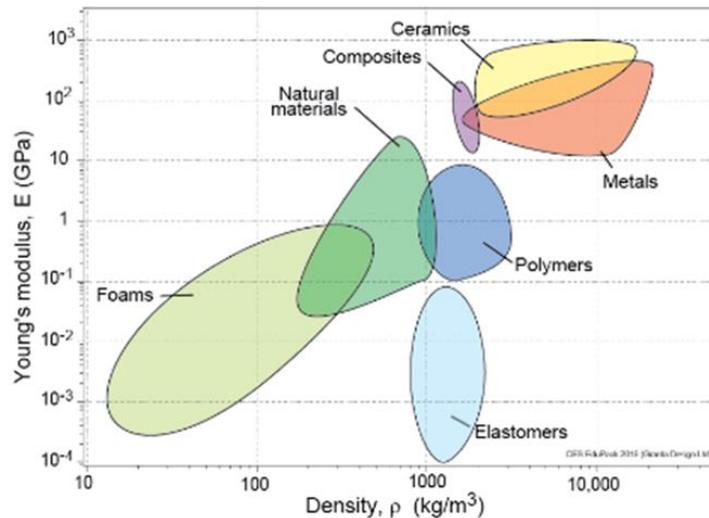


Figura 1: modulo di Young al variare della densità

Queste caratteristiche rendono gli elastomeri preziosi in numerose applicazioni industriali e di consumo, tra cui la produzione di pneumatici, componenti automobilistici, guarnizioni industriali, dispositivi medici, attrezzature sportive, isolanti elettrici, guaine per cavi e prodotti per la casa. Perché un materiale possa essere considerato un elastomero, deve soddisfare una serie di requisiti: deve essere costituito da lunghe catene molecolari, non deve essere cristallino ma piuttosto presentare una struttura amorfa, le catene devono essere flessibili per consentire la rotazione libera attorno ai legami covalenti senza troppi ostacoli come gruppi aromatici o doppi legami, deve essere al di sopra della temperatura di transizione vetrosa affinché le forze di coesione tra le molecole siano basse e deve avere punti di reticolazione che impediscono lo scorrimento viscoso delle catene. Gli elastomeri, dunque, rappresentano una classe di polimeri caratterizzata da catene molecolari lunghe.

Gli elastomeri possono essere identificati per la loro bassa cristallinità, che li rende simili a gomitoli statistici altamente deformabili quando non sono soggetti a sollecitazioni esterne significative. [1]

Questa struttura è il risultato dei movimenti casuali delle catene molecolari, che massimizzano l'entropia del sistema. Oltre a ciò, è fondamentale che ci siano forze di adesione moderate tra i segmenti e la presenza di punti di reticolazione generati dalla vulcanizzazione, che impediscono lo scorrimento viscoso delle catene senza limitare la loro capacità di assumere conformazioni casuali. Solo quando tutte queste caratteristiche sono presenti, gli elastomeri mostrano le loro migliori proprietà. Per descrivere l'elasticità degli elastomeri, è utile confrontare il

comportamento delle catene molecolari di un elastomero vulcanizzato con quelle di un polimero termoplastico sottoposto a sforzo di trazione.

Mentre il polimero termoplastico ha una struttura casuale, l'elastomero assume una conformazione a gomito statistico. Applicando un carico unidirezionale, si osservano comportamenti differenti: nel termoplastico le catene molecolari si orientano direzionalmente, riducendo l'entropia del sistema. Al contrario, negli elastomeri, grazie ai punti di reticolazione, lo scorrimento viscoso è impedito, mantenendo costante la variazione di entropia durante il periodo di sollecitazione. Rimuovendo lo sforzo, il sistema ritorna allo stato iniziale grazie alla natura chimica dei legami, che impediscono il rilassamento delle catene molecolari, come mostrato in figura 2.

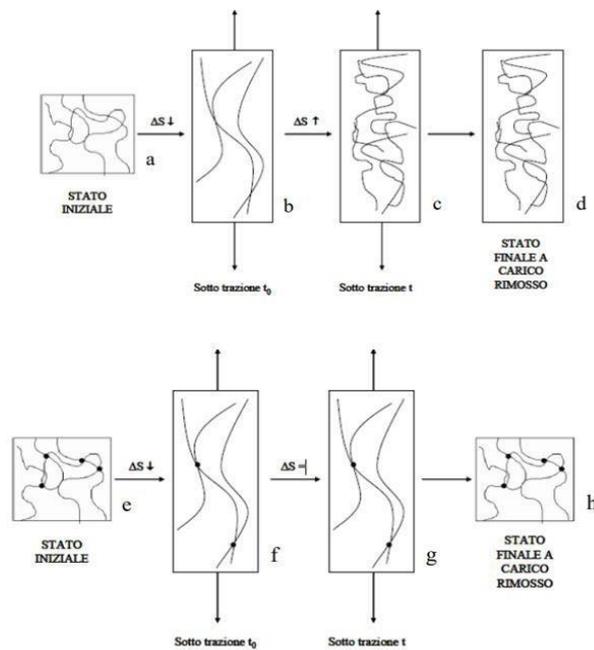


Figura 2: confronto tra polimero termoplastico ed elastomero

Tale comportamento elastomerico è possibile solo in seguito a vulcanizzazione; infatti, una miscela cruda è caratterizzata da comportamento viscoso e non presenta la componente elastica. È possibile studiare il comportamento meccanico degli elastomeri attraverso un grafico sforzo-deformazione (figura 3).

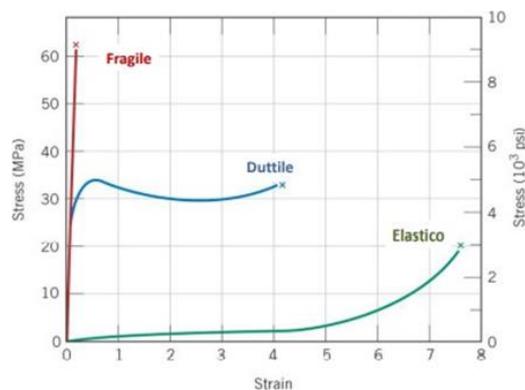


Figura 3: curve sforzo-deformazione

Nel diagramma sono chiaramente evidenziati i comportamenti distintivi dei vari tipi di materiali polimerici, che riflettono le loro principali categorie: la curva rossa rappresenta i materiali rigidi (termoindurenti), caratterizzati da un'elevata resistenza alla rottura ma limitate deformazioni; in blu sono indicati i materiali duttili (termoplastici), che mostrano un'alta capacità di deformazione prima di cedere; infine, in verde sono rappresentati i materiali elastici (elastomeri), che possono subire notevoli deformazioni e ritornare alla loro forma originaria una volta che il carico viene rimosso. Per essere impiegati in ambito industriale, gli elastomeri devono necessariamente essere sottoposti al processo di vulcanizzazione. Questo trattamento conferisce loro eccezionali proprietà meccaniche, ma rende i materiali insolubili e termoindurenti, impedendone il riciclo in quanto le catene polimeriche diventano immobili. Questa limitazione ha portato allo sviluppo degli elastomeri termoplastici, su cui si è concentrata l'attenzione nell'ambito del presente studio.

2.1.1 Classificazione Elastomeri Termoplastici

Gli elastomeri termoplastici (TPE) rappresentano una categoria di materiali polimerici facilmente reperibili sul mercato. Questi materiali combinano le proprietà di elasticità e flessibilità tipiche degli elastomeri con la facilità di lavorazione dei polimeri termoplastici. Contrariamente agli elastomeri vulcanizzati, che non possono essere ri-lavorati o riciclati una volta formati, i TPE possono essere termoformati e rimodellati molte volte senza compromettere le loro caratteristiche di elasticità e robustezza. Questa nuova categoria di materiali consente la produzione di componenti con proprietà elastiche simili a quelle delle gomme, ma con processi di produzione più economici e veloci, tipici dei materiali plastici.

Le gomme termoplastiche, grazie alla loro combinazione di parti elastiche e rigide, possono coprire un intervallo di durezza molto più ampio rispetto ai materiali elastomerici di base, come illustrato in modo chiaro nella seguente figura 4.

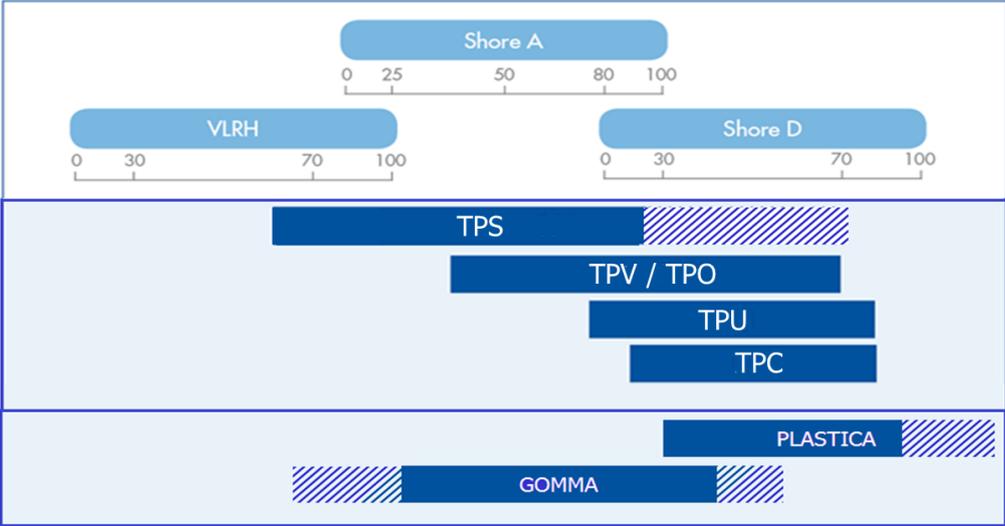


Figura 4: campo di durezza delle gomme termoplastiche

Queste gomme sono ottenute attraverso la copolimerizzazione di monomeri con caratteristiche molto diverse, che generano un polimero a blocchi composto da segmenti rigidi e segmenti flessibili. [2]

La produzione dei TPE impiega le stesse tecnologie utilizzate per la produzione dei composti plastici. Questi materiali vengono elaborati tramite estrusori, come in figura 5. Un estrusore è costituito da un cilindro riscaldato che è dotato di sezioni di riscaldamento a temperature variabili, le quali generano un gradiente termico durante il processo. Nel cuore del dispositivo risiede una vite senza fine rotante che trasporta i materiali verso l'estremità. Il polimero, in forma di granuli o polvere, viene introdotto nell'estrusore per gravità. Qui fonde grazie al calore emanato dal cilindro, equipaggiato con resistenze, e all'attrito generato dalla rotazione della vite all'interno del cilindro stesso, che spinge il materiale verso la testa dell'estrusore. Verso la fine dell'estrusore, la sezione si restringe e la pressione aumenta, influenzando la portata e la viscosità del materiale in uscita. Gli estrusori possono essere monovite o bivate, questi ultimi sono utilizzati per miscelare il polimero con altre sostanze necessarie per la lavorazione del prodotto finale, come pigmenti, stabilizzanti, agenti anti-UV e coloranti. Un maggior numero di viti migliora il mescolamento, ottimizzando la formulazione. Il materiale estruso viene quindi trasformato in pellet e successivamente utilizzato per lo stampaggio del prodotto finito.

Tuttavia, il processo di trasformazione con cui sono stati prodotti i materiali trattati in questo studio di tesi è lo stampaggio ad iniezione. In questo caso, il materiale termoplastico viene fuso all'interno di un estrusore con una semplice vite, e successivamente iniettato attraverso la spinta di una vite punzonante in uno stampo con una o più cavità. Qui, il materiale si raffredda mentre il pistone si ritrae, adottando la forma dello stampo, e viene successivamente estratto tramite appositi estrattori. La calibrazione della vite e della camera dipende dalle dimensioni dello stampo utilizzato. La macchina da iniezione si compone di due parti principali: una dedicata all'iniezione e l'altra che contiene lo stampo. La sezione di iniezione riscalda il polimero, inizialmente sotto forma di granuli, lo fonde e lo inietta ad alta velocità e pressione all'interno dello stampo.

Il processo di stampaggio a iniezione gode di grande popolarità grazie alla sua capacità di ridurre notevolmente i costi unitari quando si lavorano grandi volumi, oltre a garantire una ripetibilità elevata e una flessibilità di progettazione ottimale. Tuttavia, rispetto ad altre metodologie, richiede investimenti iniziali significativi, principalmente dovuti alla produzione di attrezzature e stampi personalizzati.

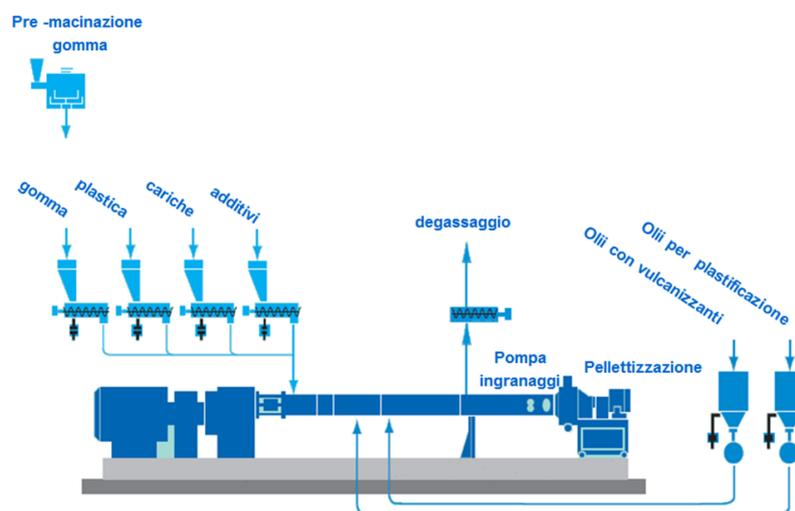


Figura 5: impianto di estrusione

Le gomme termoplastiche possono essere classificate secondo quanto enunciato dalla norma internazionale ISO 18064 (figura 6). [3]

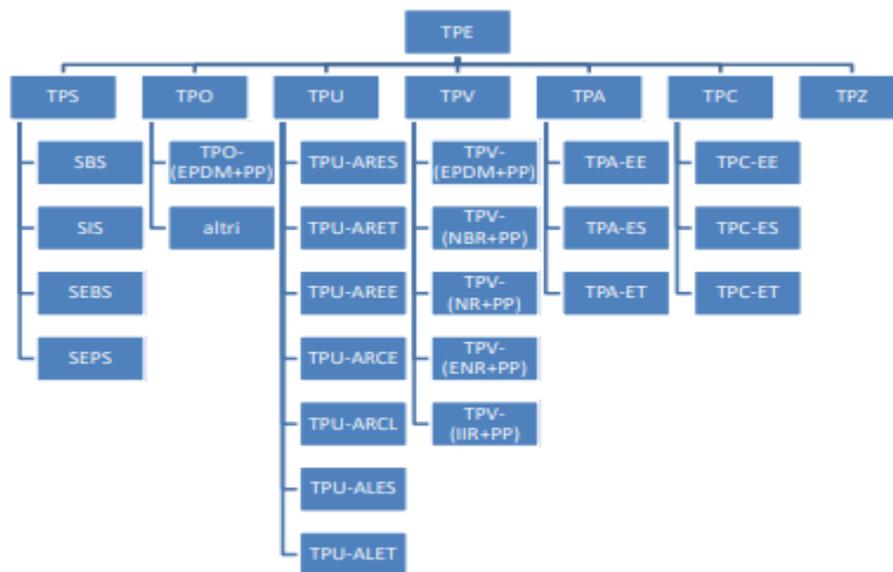


Figura 6: classificazione degli elastomeri termoplastici

Gli elastomeri termoplastici più comunemente utilizzati nel settore automotive sono:

- TPV (Thermoplastic Rubber Vulcanized): essi sono costituiti da una miscela di un materiale termoplastico e una gomma convenzionale in cui la componente elastomerica viene reticolata attraverso un processo di vulcanizzazione dinamica durante la fase di miscelazione. Esistono numerose tipologie di TPV commerciali, quali EPDM+PP, NBR+PP e molti altri (figura 7).

Il più comunemente utilizzato per applicazioni automotive è proprio l'EPDM+PP. Questo materiale è formato da una dispersione di gomma EPDM immersa in una matrice di plastica polipropilenica PP. Dopodiché quando il processo di miscelazione comincia, grazie all'aggiunta di specifici agenti reticolanti, la gomma vulcanizza. Le caratteristiche finali del materiale sono influenzate dalla quantità e dalla qualità della dispersione della gomma nella matrice plastica, insieme alla densità di reticolazione raggiunta durante il processo.

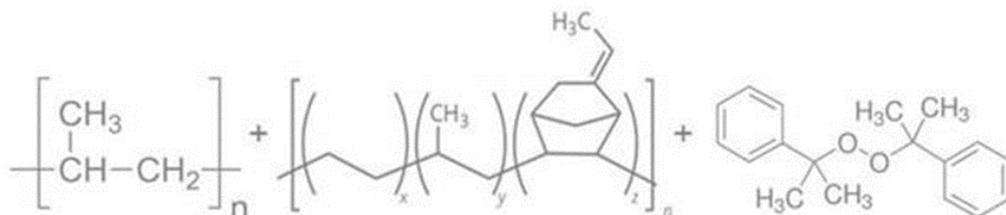


Figura 7: esempio della struttura di TPV

- TPS (Styrenic Thermoplastic Elastomer): protagonisti in primo piano in questo lavoro di tesi, sono costituiti da un polimero a tre blocchi di stirene e di un diene specifico. I due blocchi finali, noti anche come segmenti hard (parte rigida), sono a base polistirenica, mentre il blocco interno, denominato segmento soft (parte flessibile), è formato da polidiene, come

in figura 8. Per le applicazioni nel settore automotive, questo copolimero viene disperso in una matrice plastica polipropilenica PP. Anche in questo caso, è possibile ottenere gradi vulcanizzati, sebbene con densità inferiori rispetto ai TPV. Le caratteristiche finali del materiale sono determinate dalla formulazione e dagli ingredienti utilizzati. [4]

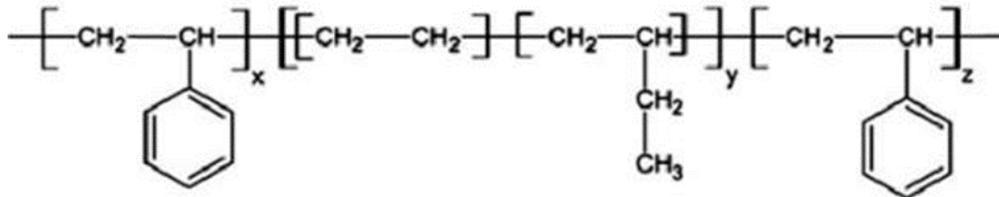


Figura 8: esempio della struttura di TPS

Il SEBS (stirene-etilene-butilene-stirene) è composto da gruppi terminali di polistirene (PS) che fungono da punti di reticolazione fisica, insieme a un blocco centrale di polibutadiene idrogenato, il quale costituisce un copolimero etilene/butilene (EB). La sua struttura è rappresentata nella figura 9. [5]

La fase elastomerica, essendo caratterizzata da una bassa temperatura di transizione vetrosa, è maggiormente soggetta alla degradazione poiché favorisce la permeabilità alla diffusione dell'ossigeno. [6] Tuttavia, l'assenza di doppi legami nella parte flessibile conferisce a questo materiale una maggiore stabilità fisica e chimica rispetto al SBS. [7]

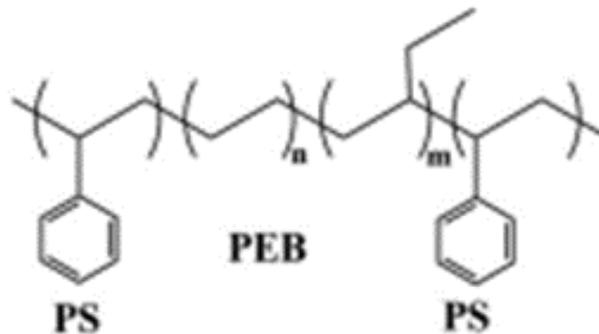


Figura 9: struttura SEBS

In genere, l'introduzione di PP migliora la rigidità e la resistenza alla trazione, ma riduce la capacità di allungamento del SEBS. Oltre al PP, viene utilizzato anche l'olio estensore per modificare il SEBS. [8]

Quest'ultimo è una miscela complessa di vari idrocarburi ricavati dal petrolio grezzo. A seconda della composizione, l'olio estensore può essere classificato come olio aromatico (AO), olio paraffinico (PO) e olio naftenico (NO). L'AO è composto principalmente da composti aromatici insaturi e policiclici, risultando particolarmente compatibile con la gomma naturale e sintetica. Tuttavia, va sottolineato che l'AO può essere potenzialmente cancerogeno e pertanto è severamente vietato in molti prodotti. Il PO, al contrario, è costituito da idrocarburi alifatici saturi a catena retta e ramificata, simili alla struttura lineare del blocco EB nel SEBS; è noto per la sua buona miscibilità con il SEBS. Di contro, il NO

è composto da cicloparaffine saturi, che si avvicinano strutturalmente ai blocchi PS nel SEBS.

L'aggiunta di olio estensore può ridurre le forze di coesione tra le catene polimeriche, aumentando così la mobilità delle catene, riducendo notevolmente la durezza del SEBS ed ampliandone di gran lunga le possibilità di utilizzo. Tuttavia, durante la produzione, l'elaborazione e l'uso a lungo termine, le molecole di olio più piccole possono evaporare dal sistema, causando mutamenti nella proporzione e grave inquinamento ambientale. Allo stesso tempo, l'olio può migrare sulla superficie del prodotto, causando fenomeni di invecchiamento come ingiallimento e sensazione appiccicosa, degradando così l'aspetto e le prestazioni del prodotto finale.

Il SEPS (stirene-etilene-propilene-stirene) è anch'esso un copolimero a blocchi costituito dai due blocchi terminali di polistirene (la parte rigida) e dai blocchi centrali di etilene e propilene (EP), ossia la parte flessibile, come mostrato in figura 10. Esso deriva dall'idrogenazione dello stirene-isoprene-stirene (SIS), la quale comporta l'eliminazione di doppi legami. [9]

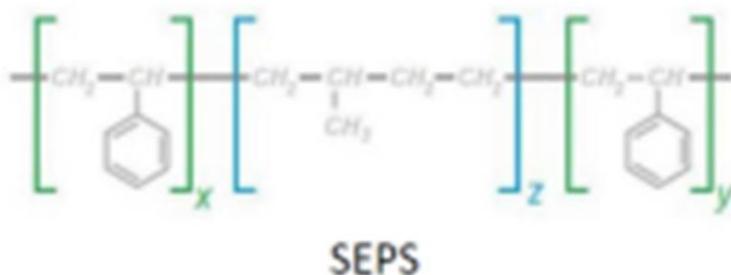


Figura 10: struttura SEPS

Rispetto al SIS, il SEPS è caratterizzato da una stabilità termo-ossidativa e ai raggi UV molto maggiore, non è tossico e le principali applicazioni, oltre agli esterni delle vetture (ad esempio, cantonali e incapsulamento vetri), riguardano anche deflussori medicali, pellicole e tappi. Tuttavia, presenta una scarsa resistenza al creep ed una scarsa idrofilicità superficiale a causa della sua natura idrocarburica. Pertanto, dopo aver completato il processo di idrogenazione, è possibile eseguire un processo selettivo di solfonazione per introdurre gruppi funzionali solfonici idrofilici nel copolimero a tre blocchi SEPS. Il grado di solfonazione del SEPS viene regolato in base al rapporto tra il gruppo funzionale tert-butilico e il solfato di acetile. I film di SEPS solfonato mostrano un equilibrio promettente tra idrofilicità e integrità strutturale, mantenendo la loro integrità fisica in soluzione acquosa. Infine, i risultati sui test di citotossicità e sull'interazione con le piastrine suggeriscono che il SEPS solfonato (cioè, il SIS idrogenato solfonato) possieda un notevole potenziale per applicazioni in materiale usato nelle medicazioni ed in ingegneria tissutale. [10]

- TPU (Urethane Thermoplastic Elastomer): conformemente alla definizione stabilita dalla norma ISO 18064, i TPU si presentano come copolimeri a blocchi in cui si alternano regioni rigide e flessibili. Nelle zone rigide, sono presenti legami uretanici, mentre nelle zone flessibili si trovano legami attraverso gruppi etere, estere o carbonato. Questi materiali derivano dalla reazione di tre componenti fondamentali: polioli, diisocianati e dioli. Le porzioni flessibili si formano dalla reazione tra polioli e diisocianati, mentre le parti rigide risultano dalla combinazione di diisocianati e dioli (esempio in figura 11). Le caratteristiche

definitive del materiale sono influenzate dalla sua composizione chimica, dal rapporto tra parti rigide e flessibili e dagli additivi utilizzati durante il processo di produzione.

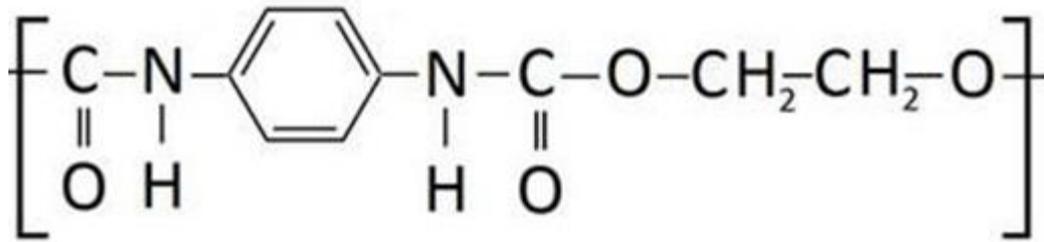


Figura 11: struttura TPU

- TPC (Copolyester Thermoplastic Elastomer): sono polimeri a blocchi che presentano alternanza di segmenti rigidi e morbidi, dove i legami chimici nella struttura principale possono derivare da esteri o eteri. Questi materiali sono prodotti mediante una combinazione chimica di elementi rigidi a struttura semicristallina ed elementi flessibili amorfi con lunghe catene molecolari. Le caratteristiche finali del materiale sono determinate dalla formulazione, dal rapporto tra le componenti rigide e flessibili, e dagli additivi impiegati durante il processo di produzione (esempio in figura 12).

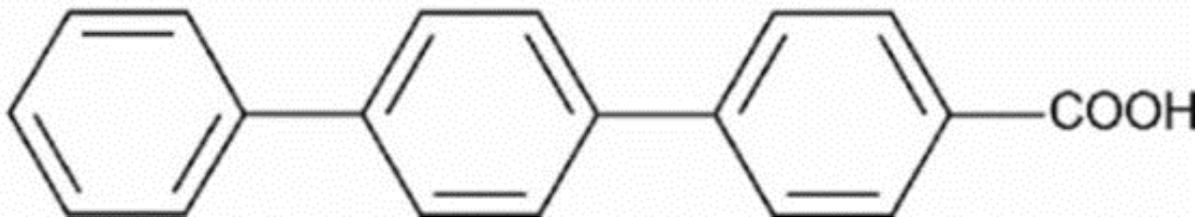


Figura 12: struttura TPC

2.1.2 Classificazione Elastomeri Termoidurenti

Gli elastomeri termoidurenti, invece, vengono modellati nella forma desiderata tramite estrusione o stampaggio a caldo mediante un processo di vulcanizzazione. Per quanto riguarda le principali applicazioni nell'industria automotive, essi sono la base per alcuni componenti come tubi, O-Ring, tasselli, pneumatici ecc.

La vulcanizzazione è un processo chimico di reticolazione in cui le singole molecole di un polimero vengono convertite in una rete tridimensionale di catene polimeriche interconnesse tra di loro da legami chimici (noto anche come fenomeno di cross-linking), come mostrato in figura 13. [11]

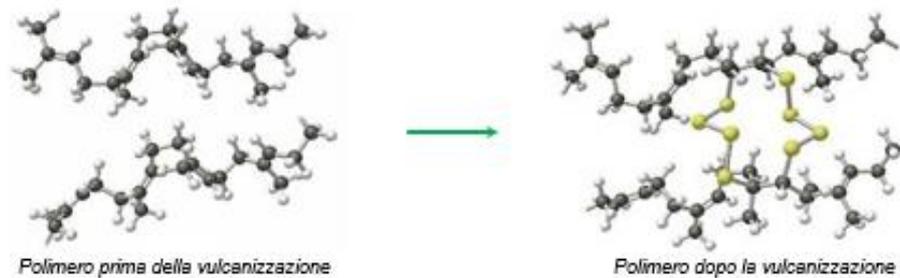


Figura 13: processo di vulcanizzazione

Prima del processo di vulcanizzazione le catene polimeriche che costituiscono il materiale sono lunghe e flessibili assumendo configurazioni casuali; in tal modo il materiale si comporta come un liquido viscoso. Dopo il processo di vulcanizzazione i legami che si formano tra le catene inducono il materiale a trasformarsi in una sorta di solido elastico. Pertanto, sotto l'azione di una forza le molecole in questione si orientano per poi ritornare ad una disposizione spaziale casuale al termine di essa. Si tratta, quindi, di un processo irreversibile dal momento in cui viene modificata la struttura del polimero; perciò, un elastomero non può subire una rivulcanizzazione.

Poiché la vulcanizzazione rende l'elastomero infusibile e complica il processo di riciclo, sono necessari trattamenti aggiuntivi come la devulcanizzazione, il che aumenta i costi del materiale riciclato. Infatti, la gomma può essere utilizzata come riempitivo una volta ridotta in granulometria attraverso processi meccanici o termici, come nel caso del riciclo degli pneumatici. Inoltre, gli pneumatici possono essere impiegati come combustibile alternativo data l'alta resa calorica compresa tra 6800 e 7800 kcal/kg, rappresentando un'ultima forma di recupero per questo materiale.

Alcuni esempi di elastomeri reticolabili utilizzati nel settore automotive sono:

- Gomma naturale (NR): può derivare sia da fonti naturali che essere sintetizzata attraverso processi di produzione, ottenendo una materia lavorabile a partire dal lattice grazie a opportuni processi di raffinazione. Le sue qualità includono elevate prestazioni in termini di resistenza alla compressione, alla trazione, all'abrasione e allo strappo, oltre a mostrare proprietà vantaggiose di attrito e capacità di assorbimento delle vibrazioni. [12]
- Gomma stirene-butadiene (SBR): viene fabbricata tramite il processo di polimerizzazione in emulsione, coinvolgendo due unità monomeriche principali: il butadiene e lo stirene. La presenza predominante di quest'ultimo monomero contribuisce significativamente alla resistenza e alla tenacità della gomma prodotta. Questo materiale, infatti, presenta eccellenti caratteristiche meccaniche, come la capacità di resistere alle deformazioni permanenti, di sopportare carichi di rottura e di riprendersi elasticamente, oltre a mostrare una buona resistenza all'usura e alle lacerazioni.
- Gomma etilene propilene diene (EPDM): si ottiene attraverso la copolimerizzazione di etilene, propilene e un diene come nel caso dell'etilidene norbornene (ENB) e il vinil norbonerene (VNB). Questo terpolimero presenta importanti qualità come un'ottima

resistenza al calore, alle basse temperature e agli agenti atmosferici nonché un'eccellente resistenza all'invecchiamento.

- Gomma nitrile butadiene (NBR): la gomma NBR è il risultato della sintesi attraverso la copolimerizzazione dell'acrilonitrile con il butadiene. Le sue caratteristiche dipendono dalla proporzione dei due monomeri all'interno del copolimero; tuttavia, in linea generale, la gomma nitrilica mostra una notevole resistenza agli oli e agli acidi, sebbene sia più suscettibile alle sollecitazioni meccaniche rispetto alla gomma naturale. In aggiunta, essa dimostra una discreta capacità di sopportare flessione e abrasione.
- Elastomeri fluorurati (FKM, FPM, FFKM): i fluoropolimeri rappresentano una classe di materiali con caratteristiche distintive di alto livello, grazie alla presenza di fluoro, specialmente per la stabilità intrinseca del legame carbonio-fluoro. Questi polimeri sintetici sono noti per la loro eccezionale resistenza al calore e agli agenti chimici, rendendoli adatti per applicazioni che richiedono una particolare attenzione a tali proprietà.

2.2 Riciclo

Una volta terminato il loro ciclo di utilizzo, i materiali polimerici diventano rifiuti, con un intervallo di durata che varia da meno di un anno a oltre cinquant'anni. Secondo le stime europee, nell'Unione Europea vengono raccolte circa 27 milioni di tonnellate di plastica, una cifra che non coincide necessariamente con la quantità prodotta poiché una parte dei rifiuti viene dispersa nell'ambiente (come mostrato nella figura 14). Di questa quantità raccolta, il 27,3% viene smaltito in discarica, il 31,3% viene destinato al riciclaggio, mentre il restante 41,6% viene utilizzato per il recupero energetico.



Figura 14: suddivisione rifiuti in plastica

Nel corso degli ultimi dieci anni, c'è stata un'impennata nel volume di plastica raccolta, con un conseguente aumento sia della quantità di plastica destinata al recupero energetico sia di quella sottoposta a riciclaggio, mentre si è ridotto il flusso di plastica inviato alle discariche.

Le materie plastiche di origine petrolchimica si trovano ad affrontare due destini principali: o diventano rifiuti che si accumulano nell'ambiente, o vengono distrutte termicamente senza alcun recupero energetico. Questa situazione sottolinea l'importanza di ridefinire il modello economico-sociale per ottimizzare l'utilizzo dei prodotti derivati dal petrolio, orientandosi verso una visione incentrata sulla rigenerazione. In questo contesto, il passaggio da un'economia lineare, dominante attualmente, a un modello circolare, come la circular economy (figura 15), diviene cruciale. Quest'ultima promuove un approccio ciclico in cui i materiali post-consumo vengono reinventati e riconcepiti per essere reintegrati nel mercato.



Figura 15: modello di economia circolare

La prima direttiva europea concernente il riciclo ha visto la luce nel 1994, ed è nata con l'intento di bilanciare le preoccupazioni ambientali con le esigenze economiche e industriali. Inizialmente focalizzata principalmente sugli imballaggi, questa direttiva è stata soggetta a successive revisioni per adattarla alle esigenze emergenti. Il principio guida delle prime direttive CE è stato quello di stabilire obiettivi ambientali e delegare alle organizzazioni imprenditoriali la responsabilità di raggiungere tali traguardi. [13]

In Italia, la direttiva 94/62/CE è stata recepita tramite il decreto legislativo 22/1997, che istituiva il sistema di gestione dei rifiuti da imballaggio attraverso la creazione del CONAI. Successivamente, questa normativa è stata incorporata nel Decreto Legislativo 152 del 2006, noto come Codice Ambientale, soggetto a ulteriori modifiche nel corso del tempo.

Una delle principali sfide riguarda il fatto che solo una piccola percentuale, pari al 6%, dei materiali riciclati viene effettivamente riutilizzata, poiché il materiale ottenuto presenta solitamente proprietà meccaniche inferiori rispetto al materiale vergine.

Il riciclo può riguardare il polimero stesso o la miscela di polimeri, ma è importante considerare che le caratteristiche del polimero possono variare notevolmente a seconda del produttore e dell'uso previsto. [14] È inoltre possibile riciclare un composto contenente cariche e additivi; tuttavia, è necessario valutare attentamente l'impatto di tali componenti sul processo di riciclo e cosa accade quando vengono mescolati con altri materiali.

I rifiuti plastici possono fondamentalmente derivare da due fonti principali:

- Rifiuti post-industrial, che derivano dagli scarti produttivi industriali e di solito presentano una composizione più uniforme, sono più puliti e contengono meno varietà di additivi.

- Rifiuti post-consumer, che comprendono gli oggetti giunti al termine del loro ciclo di vita utile e smaltiti come rifiuti domestici.

2.2.1 Modalità di riciclo

Prima di intraprendere qualsiasi processo di riciclaggio, i rifiuti devono essere raccolti da varie fonti, che vanno dalle abitazioni private ai luoghi pubblici, dalle aziende ai servizi di raccolta professionale e ai centri di smaltimento. Successivamente, i rifiuti vengono sottoposti a operazioni di pulizia e asciugatura per aumentare il loro valore e migliorare le proprietà dei materiali finiti. [15]

I polimeri vengono quindi separati da eventuali impurità e materiali estranei, e successivamente i diversi tipi di polimeri vengono suddivisi in categorie distinte. Dopo questa fase, i rifiuti vengono ridotti di dimensione per ottenere un materiale triturato di varie granulometrie, che può essere utilizzato per alimentare le macchine di trasformazione dei materiali o essere venduto a rivenditori specializzati per essere riutilizzato.

Lo scopo primario della fase di riduzione dimensionale consiste nell'abbassare le dimensioni dei materiali in modo che siano compatibili con specifici standard di tolleranza, al fine di agevolare le successive fasi di trattamento. Questo processo meccanico avviene attraverso operazioni di macinazione e taglio dei componenti del rifiuto, con l'ausilio di macchinari come trituratori, che possono essere dotati di diverse configurazioni, come martelli o coltelli, a seconda delle caratteristiche fisiche dei polimeri da elaborare. La dimensione finale delle particelle, solitamente compresa tra 30 e 300 millimetri, viene ottenuta mediante l'utilizzo di frantumatori, che di solito comprendono rotor che ruotano a bassa velocità e lame fisse. Oltre alla riduzione dimensionale, esistono altre metodologie per rendere il materiale più agevolmente gestibile, come la compattazione, che aumenta la densità del rifiuto, e tecniche chimiche che coinvolgono la dissoluzione dei materiali plastici in solventi specifici.

Le operazioni meccaniche comprendono una serie di metodologie volte a modificare le proprietà fisiche dei rifiuti al fine di separare le frazioni riciclabili e uniformare la composizione complessiva. Dopo aver ridotto le dimensioni dei materiali, vengono impiegate varie tecniche di separazione basate su caratteristiche fisiche come dimensioni, densità, resistenza all'aria, magnetismo, proprietà ottiche e conduttività elettrica.

Il polimero può essere compromesso da una varietà di agenti contaminanti, come polvere, sporco, vernici, materiali a base di cellulosa, frammenti metallici, fibre, vetro o altri polimeri di alto grado. Pertanto, è necessario un processo di pulizia che può essere eseguito attraverso diverse modalità, tra cui:

- lavaggio utilizzando acqua e detersivi;
- separazione.

Il lavaggio è un passaggio essenziale per la maggior parte degli scarti plastici industriali, poiché solo pochi di essi sono sufficientemente puliti per essere lavorati direttamente senza una preliminare operazione di lavaggio. Questo trattamento è cruciale per rimuovere eventuali impurità con cui il materiale è entrato in contatto, come liquidi, polvere e etichette, al fine di migliorare la purezza della plastica e l'efficacia delle successive fasi di separazione.

Di solito, il processo di lavaggio comporta l'immersione dei frammenti di materiale plastico in una vasca d'acqua, consentendo alle sostanze estranee, generalmente più dense dell'acqua, di depositarsi sul fondo. Spesso, questo procedimento avviene in più fasi. Tuttavia, il lavaggio risulta efficace soltanto per i polimeri con una densità inferiore a quella dell'acqua. Nel caso di polimeri più densi dell'acqua ma più leggeri dei contaminanti, si può ricorrere all'uso di

centrifughe per applicare il processo di lavaggio. Successivamente, il materiale viene lasciato asciugare per gravità su griglie, con un recipiente apposito per la raccolta dei liquidi, o tramite l'impiego di metodi termici che sfruttano l'aria calda.

2.2.2 Tipologie di riciclo

Esistono diversi approcci al riciclo dei materiali plastici, [16] i quali possono essere suddivisi nei seguenti metodi:

- Riuso: una pratica poco comune con i materiali plastici, poiché tendono ad essere scartati dopo il loro primo utilizzo.
- Riciclo primario (meccanico): comporta il riprocessamento del materiale per creare manufatti simili a quelli originali.
- Riciclo secondario (meccanico): coinvolge il riprocessamento del materiale per la creazione di nuovi manufatti diversi da quelli di partenza.
- Riciclo terziario (chimico): coinvolge processi chimici o fisici per recuperare monomeri o altri composti chimici dai manufatti plastici.
- Riciclo quaternario (per combustione): coinvolge il recupero energetico dei manufatti plastici tramite combustione. Questo può includere processi per generare energia elettrica o utilizzare il materiale plastico come fonte di combustibile alternativa, come nel caso di cementifici e altoforni.

Il riciclo primario, noto anche come riciclo post-industrial, coinvolge l'utilizzo di materiali plastici puri e non contaminati, che provengono dagli scarti di processo. Questi materiali vengono rigenerati e utilizzati direttamente o miscelati con polimero vergine. [17]

Tuttavia, ci sono delle sfide significative associate a questo processo. Tra queste, vi è il rischio di degradazione termomeccanica dovuta alle ripetute trasformazioni del materiale, insieme alla possibilità di contaminazione della materia rigenerata.

La degradazione termomeccanica può portare a variazioni nella massa molecolare, nella sua distribuzione e alla formazione di composti ossigenati, insaturazioni e ramificazioni.

Le proprietà delle miscele di polimero rigenerato e vergine dipendono dalla composizione e dalle caratteristiche del materiale rigenerato, tuttavia, non tutte le proprietà mostrano la stessa dipendenza in relazione alla composizione.

Il riciclo secondario si riferisce alla pratica di riutilizzare materiali selezionati per la produzione di nuovi beni di consumo in impianti diversi da quelli utilizzati per la loro produzione iniziale. Questo tipo di riciclo può essere suddiviso in due categorie: riciclo post-consumer e riciclo post-industrial. Nel riciclo post-consumer, i materiali sono recuperati dopo essere stati utilizzati dai consumatori e richiedono una fase preliminare di selezione e recupero prima di poter essere riutilizzati. [18] Tuttavia, questa pratica presenta alcune limitazioni, come il possibile invecchiamento dei materiali durante il loro utilizzo iniziale e la potenziale eterogeneità dei materiali recuperati, che può compromettere le proprietà meccaniche delle miscele polimeriche risultanti. Per quanto riguarda il riciclo post-industriale, esso coinvolge la raccolta degli scarti di lavorazione presso le aziende e la loro trasformazione mediante estrusione. La differenza principale rispetto al riciclo primario è rappresentata dal fatto che il processo di trasformazione avviene in un impianto diverso da quello in cui i rifiuti sono stati originariamente generati.

Il processo di riciclo chimico delle materie plastiche coinvolge trattamenti che scompongono i polimeri in monomeri, oligomeri o prodotti reattivi di alta qualità, che possono essere riutilizzati

nella produzione di nuovi materiali. Le modalità di decomposizione variano a seconda del tipo di reattore o del metodo impiegato per la depolimerizzazione.

I metodi di riciclo terziario includono diverse tecniche:

- **Pirolisi:** un processo di degradazione termica in assenza di ossigeno che può avvenire a temperature basse (450-550°C) o elevate (650-850°C), producendo una miscela di idrocarburi liquidi e gassosi simili alle frazioni petrolifere. [19]
- **Idrogenazione:** una forma di degradazione termica in presenza di idrogeno (hydrocracking, a circa 100 atm), che trasforma i polimeri in idrocarburi liquidi o gassosi di valore superiore rispetto alla miscela ottenuta dalla pirolisi.
- **Gassificazione:** un processo condotto a temperature elevate (800-1600°C), che coinvolge il riscaldamento della materia dismessa in una presenza minima di ossigeno. Questo produce una miscela di idrogeno e monossido di carbonio, utilizzabile come combustibile o per la sintesi di altri prodotti chimici.
- **Chemiolisi:** un processo che tratta le singole materie dismesse per convertirle in materie prime originali tramite depolimerizzazione, ovvero reazioni inverse alla polimerizzazione.
- **Idrolisi, glicolisi, metanolisi, amminolisi:** trattamenti di depolimerizzazione applicabili ai polimeri ottenuti mediante reazioni di condensazione (come PET, PA, PU), che vengono separatamente trattati dagli altri tipi di plastica. Questi processi coinvolgono l'uso di acqua, glicole etilenico, metanolo e ammoniaca come reagenti per avviare la depolimerizzazione, che porta alla produzione di prodotti base o precursori intermedi.

Infine, vi è il riciclo quaternario: esso implica il recupero energetico tramite la combustione in impianti termovalorizzatori. Questi impianti bruciano i rifiuti per ridurre la quantità di materiale destinato alla discarica, producendo contemporaneamente energia elettrica e calore per soddisfare le esigenze energetiche. Considerando che i polimeri sono eccellenti combustibili, la quantità di energia recuperabile dipende dal potere calorifico di ciascun materiale.

Durante il processo, gli impianti di termovalorizzazione generano sia scorie solide che rifiuti volatili, che possono presentarsi sotto forma di gas o particelle sospese. Per ridurre la dispersione di polveri nell'aria, vengono impiegati dispositivi come cicloni e multicicloni, che possono abbattere fino all'85% delle particelle. Tuttavia, oggi sono preferiti filtri elettrostatici o filtri a manica, che garantiscono rendimenti ancora più elevati, fino al 99%.

Inoltre, sono state adottate diverse misure preventive per controllare le emissioni, migliorando la progettazione dei forni e ottimizzando l'efficienza del processo di combustione. Per trattare specifiche sostanze inquinanti come il mercurio, le diossine e i furani, sono stati sviluppati sistemi multistadio di abbattimento. Per quanto riguarda gli ossidi di azoto, solitamente vengono impiegati processi di abbattimento catalitici o non catalitici.

L'obiettivo principale di questi trattamenti è garantire che i gas emessi rispettino i limiti di legge in termini di concentrazione. Tuttavia, una critica significativa riguarda la produzione di nanoparticelle, considerate responsabili di diverse nanopatologie, inclusi alcuni tipi di cancro. [7] Poiché non esistono filtri capaci di trattenere particelle di dimensioni inferiori a PM 2,5 (particolato fine con un diametro inferiore a 2,5 µm), le nanoparticelle possono essere trasportate per lunghe distanze dal vento e depositarsi nell'ambiente circostante, finendo nei prodotti alimentari o nell'aria respirata da esseri umani e animali.

3. Parte sperimentale – materiali e metodi

I materiali presi in considerazione in questa tesi sono elastomeri termoplastici appartenenti alla famiglia degli stirenici (TPS), in particolare considerando due copolimeri differenti: SEBS e SEPS.

Inizialmente sono stati esaminati sia i materiali vergini, ossia i polimeri che derivano da un processo di estrazione e quindi da fonti fossili non rinnovabili, sia quelli che presentano al loro interno un determinato contenuto di riciclato in diverse percentuali [20]; sono state, inoltre, fornite da parte della azienda le percentuali di post industrial e di post consumer per ciascun materiale riciclato.

La percentuale di post industrial si riferisce ai materiali riciclati provenienti dagli scarti di produzione o di processi industriali; invece, per post consumer, si intendono i materiali riciclati provenienti da prodotti già utilizzati e smaltiti, come ad esempio bottiglie di plastica riciclate per produrre nuovi materiali. [21]

Le placchette, prodotte con queste materie prime, provengono da un'azienda di spicco nel campo della produzione di elastomeri termoplastici, rinomata per la sua eccellenza e innovazione nel settore (l'azienda viene indicata generalmente come azienda A): sono rettangolari, tutte di dimensioni 120 x 90 mm (figura 16).



Figura 16: placchetta di uno dei campioni TPE

In particolare, l'azienda A ha fornito 10 materiali diversi, di cui 5 sono commerciali e gli altri 5 sono i contro-tipi con contenuto di riciclato. In una fase preliminare sono stati trattati e caratterizzati tutti i materiali, scegliendo di porre attenzione principalmente su 2 materiali commerciali e sui corrispettivi contro-tipi.

Questa scelta è rivolta ad indirizzare i materiali a due applicazioni diverse, una concernente gli interni degli autoveicoli (quali cupholder, tappetini porta oggetti all'interno delle plance) e una riguardante componenti esterni (quali cantonali, incapsulamento vetri).

3.1 SEBS (stirene-etilene-butilene-stirene)

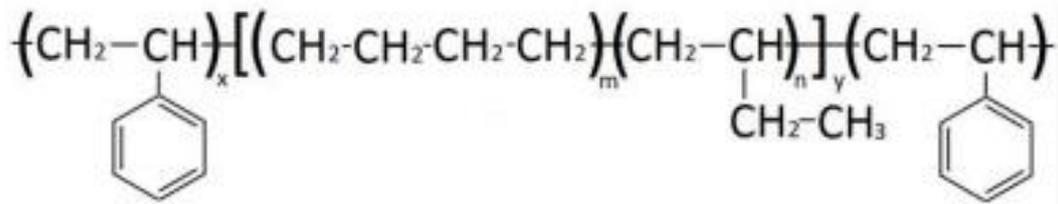


Figura 17: struttura SEBS

Il componente in esame è un copolimero a blocchi che appartiene alla famiglia degli elastomeri termoplastici, noti come TPS (figura 17). Questo materiale è costituito da una combinazione di polistirene, un copolimero di etilene e butilene, e nuovamente polistirene. La sua struttura molecolare è caratterizzata da una sequenza alternata di segmenti rigidi e segmenti più flessibili, il che lo rende un materiale con proprietà uniche e interessanti.

Il polistirene, con una temperatura di transizione vetrosa intorno ai 100 °C, assume una forma rigida a temperatura ambiente, mentre il copolimero di etilene e butilene presenta una temperatura di transizione vetrosa inferiore, risultando in una struttura molecolare amorfa e mobile. Questa combinazione di segmenti rigidi e flessibili contribuisce alla versatilità e alla resistenza del copolimero, rendendolo adatto a una varietà di applicazioni.

Nell'industria automobilistica, il copolimero SEBS non viene utilizzato direttamente, ma viene integrato in una matrice di polipropilene. Questo materiale, il polipropilene, è altamente riciclabile attraverso processi meccanici, consentendo alle aziende di sostituire una parte della matrice vergine con materiale riciclato. L'azienda coinvolta nello studio ha adottato questa pratica, incorporando il materiale riciclato nei campioni analizzati per ridurre l'impatto ambientale e promuovere la sostenibilità nell'industria.

Per quanto riguarda i polimeri termoplastici SEBS in esame è stato condotto un confronto tra il materiale commerciale e il contro-tipo con contenuto green del 46% suddiviso in: 34% di post consumer e 12% di post industrial; questi due materiali sono stati indicati rispettivamente come "SEBS commerciale" e "SEBS riciclato".

3.2 SEPS (stirene-etilene-propilene-stirene)



Figura 18: struttura SEPS

Il materiale SEPS è anch'esso un copolimero a blocchi facente parte degli elastomeri termoplastici a base di stirene: si tratta a tutti gli effetti di una gomma che non subisce vulcanizzazione (figura 18). Il SEPS è costituito da una combinazione di polistirene, un copolimero di etilene e propilene, e nuovamente polistirene. In particolare, la sua struttura molecolare è caratterizzata da una sequenza alternata di parti rigide, ossia i blocchi stirenici, e di parti flessibili, formate invece da etilene e polipropilene. Ciò è dovuto alla differenza della temperatura di transizione vetrosa tra i diversi componenti.

Esso è particolarmente flessibile, presenta un'eccellente resistenza al calore e resistenza ai raggi UV ed è facile da lavorare. È prodotto dall'idrogenazione selettiva parziale dello stirene-isoprene-stirene (SIS) che migliora la stabilità termica, la resistenza agli agenti atmosferici, la resistenza dell'olio e rende il SEPS sterilizzabile dal vapore. Tuttavia, l'idrogenazione riduce anche l'efficienza meccanica e aumenta il costo del polimero.

Nel settore automobilistico, il copolimero SEPS non viene impiegato in forma diretta, ma piuttosto viene incorporato in una matrice di polipropilene. Il polipropilene è noto per la sua alta riciclabilità tramite processi meccanici, consentendo alle imprese di sostituire una parte della matrice vergine con materiale riciclato. Per quanto concerne i materiali in esame, in questo caso, è stato sviluppato un confronto tra il materiale commerciale e il contro-tipo con contenuto di riciclato del 50% suddiviso in: 45% di post-consumer e 5% di post-industrial; questi due materiali sono stati nominati nel presente studio come "SEPS commerciale" e "SEPS riciclato".

3.3 Metodi Sperimentali di caratterizzazione

I materiali sono stati oggetto di una caratterizzazione approfondita sia dal punto di vista chimico che meccanico. Lo scopo principale è stato determinare se le proprietà e il comportamento dei materiali contenenti una percentuale di materiale riciclato sono comparabili a quelli dei materiali vergini. Questa valutazione è fondamentale per accertare la fattibilità di utilizzare elastomeri termoplastici con contenuti riciclati in applicazioni automobilistiche, in particolare per le guarnizioni della carrozzeria. La ricerca si è concentrata sulle prestazioni e sulle caratteristiche dei materiali al fine di garantire che essi possano soddisfare gli standard richiesti per le applicazioni automobilistiche e promuovere l'adozione di soluzioni più sostenibili nel settore. Nel seguito sono descritte in modo dettagliato le tecniche di caratterizzazione adottate.

3.3.1 Microscopia Ottica

La microscopia ottica è stata utilizzata con il fine di riuscire a studiare la microstruttura dei diversi campioni in analisi.

La prima metodologia sfruttata è stata l'inglobatura con conseguente lucidatura: in particolare essa consiste nel preparare una soluzione resinica con il "Demotec 20" la cui funzione è di inglobare i campioni che sono stati presi in considerazione.

Si tratta di una resina trasparente con ottima adesione e un nuovo sistema di polimerizzazione ecologico; la resina è un composto bicomponente caratterizzato da polvere e liquido sulla base di metacrilato di metile. Come indicato nelle istruzioni, sono state prese due parti di polvere, ossia due misurini, e una parte di liquido per realizzare la soluzione necessaria; la miscelazione è avvenuta opportunamente con un bacchetto di legno in un bicchiere di carta per quasi 3 minuti.



Figura 19: contenitori cilindrici in resina

Per poter eseguire un'analisi comparativa corretta, è stato scelto di mettere in un contenitore di resina i due SEBS (commerciale e riciclato) e nell'altro i due SEPS (figura 19). Essi, infatti, sono stati tagliati in pezzettini e inseriti verticalmente all'interno della soluzione.

La polimerizzazione necessaria richiedeva 10 minuti di cui un tempo di trattamento di 4/5 minuti, ma per condurre a termine la solidificazione definitiva della soluzione resinica sono stati necessari circa 15 minuti; così facendo si è arrivati a stabilizzazione ottenendo una struttura solida trasparente al cui interno è possibile distinguere i pezzetti dei materiali.

La lucidatura è avvenuta tramite l'apparecchiatura "Mecatech 234" della Presi, come illustrato nella figura 20, dotato di una sicurezza termica in caso di surriscaldamento prolungato. Le variazioni di velocità sono molto precise, coppie e velocità sono costanti qualunque sia il carico. L'accelerazione è progressiva e le due direzioni di rotazione sono disponibili (testa e piastra).



Figura 20: macchinario per lucidatura

Grazie allo schermo LCD touch screen, posizionato sul lato sinistro della macchina, è molto facile creare o modificare un metodo di lucidatura, memorizzarlo e gestire le sue funzioni. Durante lo svolgimento del ciclo, l'operazione corrente può essere visualizzata così come quella successiva o quella precedente, consentendo all'operatore di anticipare i consumabili futuri.

La forza applicata sui campioni è controllata da una valvola elettronica proporzionale che offre una precisione totale. Il MECATECH 234 calcola automaticamente la forza da applicare sul campione, qualunque sia il numero di campioni, evitando ogni rischio di errore da parte dell'operatore. La forza applicata ai campioni viene ridotta all'avvio e alla fine del ciclo per una qualità di lucidatura ottimale.

Il flusso di lubrificanti o abrasivi è controllato da micro-pompe peristaltiche che consentono un dosaggio preciso, generando notevoli risparmi e una riproducibilità perfetta, qualunque sia l'utente. I campioni sono stati lucidati utilizzando diverse carte abrasive e successivamente osservati al microscopio del dipartimento DISAT (Leica DMI 5000M) con differenti ingrandimenti.

Infine, per ottenere ulteriori conferme sui risultati forniti che si ottengono dalle prove meccaniche è stato deciso di utilizzare l'osservazione al microscopio ottico direttamente sulle placchette dei materiali forniti dall'azienda A. Esse sono state fustellate con un appropriato macchinario in grado di restituire sottili strisce di materiali. In particolare, si è condotta

l'osservazione con il microscopio "Zeiss Stemi SV8" (West Germany), dotata di due binocoli oculari come mostrato in figura 21.



Figura 21: microscopio ottico Zeiss

Dopodiché tramite il lettore Leica DMC 2900, è stato possibile vedere le immagini dei diversi campioni, riuscendo ad effettuare scansioni a partire da un ingrandimento di 8X fino ad arrivare a 200X.

3.3.2 TGA/DTA

Sia la TGA sia la DTA fanno parte delle cosiddette analisi termiche dei materiali; esse sono in grado di effettuare misurazioni di una determinata grandezza fisica di un materiale in funzione della temperatura, mediante l'esposizione del campione ad un ciclo termico controllato.

L'analisi termogravimetrica è una tecnica che consiste nel monitorare la variazione di massa nel tempo di un campione mentre esso viene gradualmente riscaldato seguendo un programma prestabilito di aumento di temperatura. [22]

Il processo di riscaldamento induce principalmente due fenomeni distinti:

- **Desorbimento:** questa fase comporta una perdita di peso poiché, durante il riscaldamento, le molecole di solvente o acqua si desorbono e si allontanano dal materiale. La variazione di massa misurata durante questa fase fornisce un'indicazione della quantità di acqua o solvente presente nel polimero all'inizio del processo.
- **Frammentazione:** in questa fase, proseguendo il riscaldamento, l'agitazione molecolare aumenta e il polimero tende a frammentarsi. Si formano frammenti leggeri che

volatilizzano, causando ulteriori variazioni di massa che si traducono in una diminuzione complessiva del peso del campione. [23]

Questa analisi termogravimetrica è particolarmente usata per ottenere indicazioni di vario genere sul campione trattato che riguardano:

- resistenza al calore;
- stabilità termo-ossidativa;
- analisi della composizione di sistemi con più componenti;
- effetto dell'esposizione ad atmosfere corrosive su un materiale;
- valutazione del tenore di umidità.

Nel presente studio di tesi, la termogravimetria è stata impiegata per monitorare indirettamente la composizione dei campioni, al fine di identificare le disparità di comportamento tra le mescole di materiale vergine e quelle riciclate. Inoltre, la TGA è stata utilizzata per determinare la temperatura alla quale avviene la degradazione del polimero, verificando se tale temperatura subisce variazioni in relazione alla percentuale di materiale riciclato presente nei campioni.

Lo strumento, mostrato nella figura 22, è costituito da diversi elementi: una fornace, un crogiuolo porta-campioni, una bilancia analitica, un sistema di flussaggio di gas di spurgo e un elaboratore in grado di acquisire e mostrare l'evoluzione dei dati.

La struttura della fornace, comunemente realizzata con materiali refrattari, comprende un cilindro mobile dotato di un sistema di riscaldamento interno, circondato da una camicia isolante per prevenire la dispersione termica verso l'esterno. La temperatura all'interno viene monitorata tramite una termocoppia posizionata vicino al supporto dei campioni.

Nella parte interna della fornace si trova la microbilancia, dotata di un contrappeso e di un sistema laser che rileva anche le più piccole variazioni di peso. All'interno della fornace è presente un flusso di gas di trasporto, solitamente aria o azoto, che scorre con un moto laminare. Questo gas ha il duplice scopo di garantire la riproducibilità dell'analisi, proteggere la camera della microbilancia e allontanare eventuali prodotti di degradazione che potrebbero comportare un mutamento della variazione di massa.

Lo strumento utilizzato per queste analisi termogravimetriche è stato il Mettler Toledo TGA/SDTA851e (figura 22) e i dati raccolti durante le analisi sono stati elaborati tramite il software "Mettler – STARE Evaluation" e rappresentati tramite termogrammi, ovvero grafici che mostrano la perdita di peso percentuale del campione in funzione della temperatura.



Figura 22: strumento per TGA e DTA

In dipendenza dalla modalità operativa e dalle caratteristiche della strumentazione, è possibile osservare una diversità nei termogrammi ottenuti. Questa variazione è in parte determinata dalla presenza di differenti modalità di scambio termico all'interno del sistema di termogravimetria, quali la convezione nell'aria circostante, la conduzione attraverso il supporto dei campioni e l'irraggiamento.

Dopo aver effettuato una taratura con crogiuolo vuoto, i campioni di tutti i materiali sono stati quindi tagliati in piccoli quadratini per poter essere inseriti al suo interno. Successivamente il crogiuolo è stato introdotto nello strumento tramite l'utilizzo di una pinzetta (date le dimensioni molto ridotte), prestando particolare attenzione a non provocare urti all'asticella su cui viene appoggiato, i quali potrebbero indurre alla generazione di errori durante l'evoluzione delle analisi.

Sono state effettuate le prove con tutti i campioni, sia i materiali vergini sia con quelli green con due gas di spurgo differenti: azoto e aria, quindi rispettivamente in atmosfera inerte e in atmosfera ossidante. È stato scelto di operare con una rampa di riscaldamento per tutte le prove $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, partendo da temperatura ambiente (25°C) e arrivando a 800°C . Per compiere un'intera prova sono stati, infatti, necessari 76 minuti a cui sono stati sommati circa altri 30 minuti per raffreddare e riportarsi a temperatura ambiente prima di lanciare la prova seguente.

Tra una misurazione e l'altra è stato sempre accuratamente pulito il crogiuolo con carta e alcol etilico in modo da non lasciare alcuna traccia di un campione precedente durante la prova successiva.

Per quanto riguarda, invece, la analisi termica differenziale (DTA), si tratta di una tecnica analitica termica che viene utilizzata per studiare le proprietà termiche dei materiali.

Le applicazioni della DTA sono ampie e diverse. Questa tecnica viene utilizzata per studiare una vasta gamma di materiali, inclusi metalli, polimeri, ceramiche, composti organici e inorganici. È normalmente impiegata per analizzare le transizioni di fase come la fusione, la cristallizzazione, la solidificazione, nonché le reazioni chimiche come la decomposizione, la formazione di composti, e altri processi termicamente attivati.

Essa si basa sul principio di misurazione delle variazioni di temperatura tra un campione e un riferimento mentre entrambi vengono sottoposti a un programma di riscaldamento o raffreddamento controllato. Durante l'analisi, il campione e il riferimento inerte sono esposti a una stessa rampa di temperatura, e qualsiasi differenza di temperatura tra il campione e il riferimento viene registrata.

Queste variazioni di temperatura possono essere misurate e interpretate per ottenere informazioni sui processi che si verificano all'interno del campione.

Nel dettaglio, durante un esperimento di DTA, svolto anch'esso nello stesso strumento della TGA (figura 22), il campione e il riferimento vengono posti in due celle separate all'interno di un'apposita apparecchiatura, entrambe controllate termicamente.

Le applicazioni della DTA sono ampie e diverse. Questa tecnica viene utilizzata per studiare le trasformazioni esotermiche ed endotermiche di una vasta gamma di materiali, inclusi metalli, polimeri, ceramiche, composti organici e inorganici. Per esempio, essa è impiegata per analizzare le transizioni di fase come la fusione, la cristallizzazione, la solidificazione, nonché le reazioni chimiche come la decomposizione, la formazione di composti, e altri processi termicamente attivati.

Utilizzando sempre il software “Mettler STARe Evaluation” è stato infine possibile elaborare i risultati ed effettuare valutazioni su di essi.

3.3.3 XRD (diffrazione di raggi X)

Questa è la più diffusa tecnica diffrattometrica, che ha permesso una notevole diminuzione dei costi ed è nata per identificare qualunque tipo di fase cristallina oltre che alla dimensione dei cristalliti; tuttavia, è possibile ricavare anche altre informazioni relative al materiale. I raggi X hanno lunghezza d'onda comparabile con le distanze interplanari del materiale cristallino (tra 0,5 e 2 Å); non è, infatti, possibile eseguire la medesima analisi con la luce del visibile poiché presenta dimensioni di centinaia di nm, quindi molto più elevate.

Le fasi cristalline, che possiedono un reticolo perfettamente ordinato nello spazio, vengono irraggiate con raggi X, i quali interagendo con il piano cristallino generano il cosiddetto “fenomeno di scattering” (figura 23): la diffrazione è costruttiva e si ottiene un segnale solo quando viene soddisfatta la legge di Bragg, in cui θ è l'angolo incidente, mentre d è la distanza tra i piani cristallini. La legge di Bragg viene esplicitata dall'equazione (3.1):

$$n \lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.1)$$

Se la differenza di cammino ($2d \sin(\theta)$) è uguale alla lunghezza d'onda λ si ottiene un'interferenza positiva.

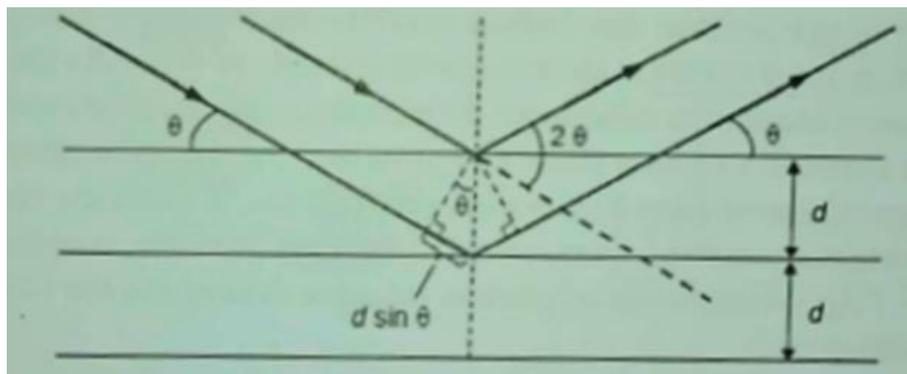


Figura 23: fenomeno di scattering (XRD)

Una volta eseguita l'analisi si ottiene un diffrattogramma che viene confrontato con un database costruito nei decenni, the International Centre for Diffraction Data (ICDD), il quale presenta una lista di circa 100000 pattern di solidi.

È stato utilizzato un diffrattometro Empryan, con radiazione $\text{Cu K}\alpha$, scansione nell'intervallo di 2θ tra 5 e 120° , con steps di 0,013 e tempo di step 330 secondi. In questa apparecchiatura la sorgente di raggi X viene “montata” su un goniometro insieme al detector, al centro del quale si trova il porta-campioni. Esso consiste in una placchetta di alluminio di 2 cm di lato con un incavo; la misura viene effettuata attraverso il movimento simultaneo della sorgente e del detector; perciò, i risultati sono sempre riportati in funzione dell'angolo 2θ . Questa tecnica è estremamente vantaggiosa dal punto di vista della semplicità e rapidità di esecuzione per lo studio delle strutture cristalline. Fornisce indicazione della mancanza di cristallinità nel caso dei materiali amorfi. Purtroppo, non restituisce segnali significativi per componenti del campione con concentrazioni inferiori all'1-5% in peso a causa di una limitata sensibilità.

3.3.4 IR-ATR (spettroscopia a raggi infrarossi)

La spettroscopia ad infrarossi è utilizzata per numerose applicazioni ed è basata sull'eccitamento di stati vibrazionali delle molecole. Il campione viene irradiato con un fascio policromatico infrarosso; i fotoni con una frequenza associata ad una transizione vibrazionale (quindi per esempio tutti i fotoni la cui energia corrisponde al gap di energia tra due livelli vibrazionali) vengono adsorbiti e la molecola raggiunge in tal modo uno stato vibrazionale eccitato. Le lunghezze d'onda che vengono assorbite dal campione sono rappresentate in uno spettro di assorbimento e consentono di identificare le tipologie di legami chimici presenti nel materiale esaminato.

Per il presente studio, in particolare, si è sfruttata l'IR-ATR, ossia la spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata, essendo una prova piuttosto rapida, completamente non distruttiva e soprattutto non richiedendo una specifica preparazione del campione.

Questa tecnica è basata sul fenomeno della riflessione totale, il quale avviene nel momento in cui un'onda elettromagnetica passa da un "mezzo" con indice di rifrazione elevato (n_1) ad un mezzo con indice di rifrazione inferiore (n_2) e con angolo di incidenza pari a θ , seguendo l'equazione (3.2):

$$\sin \theta = \frac{n_1}{n_2} \quad (3.2)$$

Quando si verifica tale condizione, l'onda elettromagnetica viene completamente riflessa e non riesce a propagarsi all'interno del mezzo con un indice di rifrazione n_2 . Durante questo processo, una parte dell'energia esce dal cristallo e si estende per una breve distanza (solitamente tra 0,1 e 5 μm) oltre la superficie sotto forma di un'onda particolare chiamata onda evanescente (figura 24).

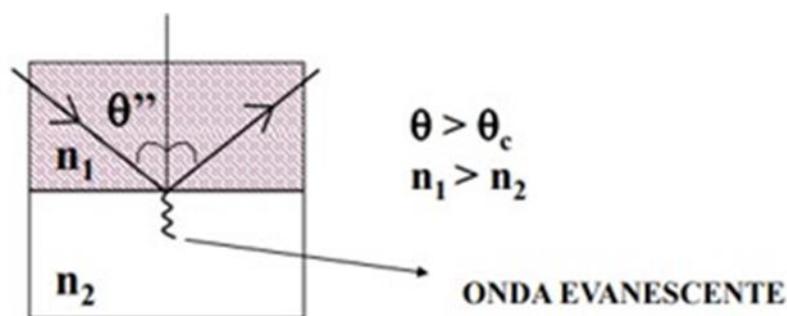


Figura 24: onda evanescente (ATR)

In questo momento, l'intensità della luce riflessa si attenua, dando origine a un fenomeno noto come Riflettanza Totale Attenuata.

Il grado di penetrazione nel campione è influenzato da alcuni fattori, tra cui la lunghezza d'onda utilizzata, l'angolo di incidenza e gli indici di rifrazione del cristallo ATR e del campione in esame. Generalmente, il grado di penetrazione è definito come illustrato nell'equazione (3.3):

$$d_p = \frac{\lambda/n_1}{2\pi(\sin^2 \theta - n_{2,1}^2)^{1/2}} \quad (3.3)$$

Dove:

- n_1 rappresenta l'indice di rifrazione del cristallo;
- n_2 rappresenta l'indice di rifrazione del campione;
- θ è l'angolo di incidenza;
- λ rappresenta la lunghezza d'onda della radiazione incidente;
- $n_{2,1}$ è il rapporto tra n_2 e n_1 .

Il campione è posto in stretto contatto con il cristallo a più alto indice di rifrazione, tipicamente realizzato in seleniuro di zinco, germanio o diamante. È fondamentale, infatti, che ci sia un contatto ottimale tra il cristallo e il campione, il quale di solito viene garantito da un pistone che favorisce l'aderenza tra le due superfici.

Gli spettri FTIR presenti in questo studio sono stati acquisiti utilizzando uno spettrofotometro Bruker, Tensor 27 con un modulo ATR dotato di un cristallo di diamante (figura 25).



Figura 25: spettrofotometro infrarosso

L'intervallo spettrale è compreso tra 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , e sono state effettuate 8 scansioni per ogni misura.

Lo spettro IR è ottenuto graficando la riflettanza (che è inversamente proporzionale all'assorbanza) come una funzione del numero d'onda (in particolare $1/\text{numero d'onda}$, ossia espresso in cm^{-1}).

Ciascuna vibrazione in una molecola presenta tipiche transizioni di energia che dipendono dagli elementi coinvolti e dai tipi di legami. In tal modo, si possono identificare i gruppi funzionali presenti tramite i picchi del grafico e di conseguenza si ottengono informazioni sulla composizione chimica del campione.

3.3.5 Spettroscopia Raman

La spettroscopia in questione si basa sul cosiddetto “effetto Raman” ossia sulla diffusione anelastica (o scattering anelastico) della luce (figura 26).

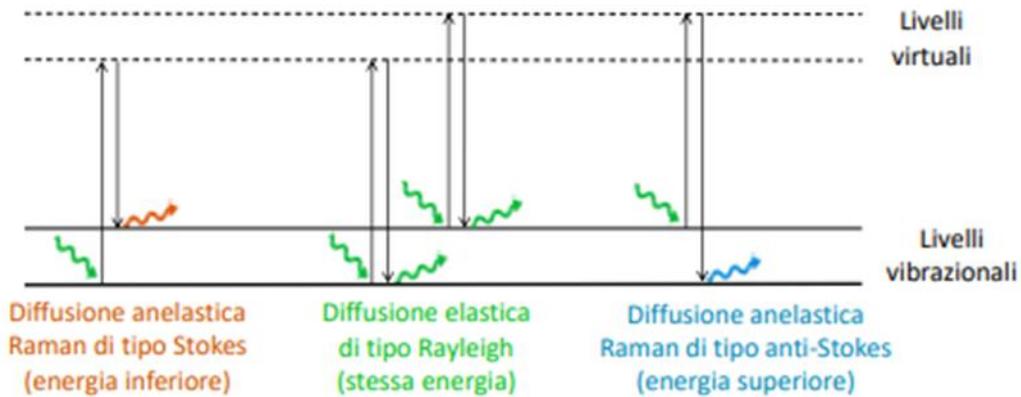


Figura 26: effetto Raman

Il campione, in questo caso, viene irraggiato con un fascio di luce monocromatica assorbendo il fotone ed è eccitato dal suo stato vibrazionale a un livello virtuale. Il sistema eccitato di solito ritorna al livello iniziale, emettendo un fotone con la stessa lunghezza d'onda ma in una direzione casuale (diffusione elastica di Rayleigh). Solo in pochissimi casi (circa 1 su 10^8), il sistema passa in uno stato diverso da quello iniziale: in questo caso, il fotone emesso avrà un'energia diversa rispetto al fascio incidente (diffusione anelastica di Raman) che verrà misurata.

La luce dispersa viene raccolta da un rivelatore (ad esempio, un CCD, Charged Coupled Device) di fotoni altamente sensibile, come illustrato in figura 27.

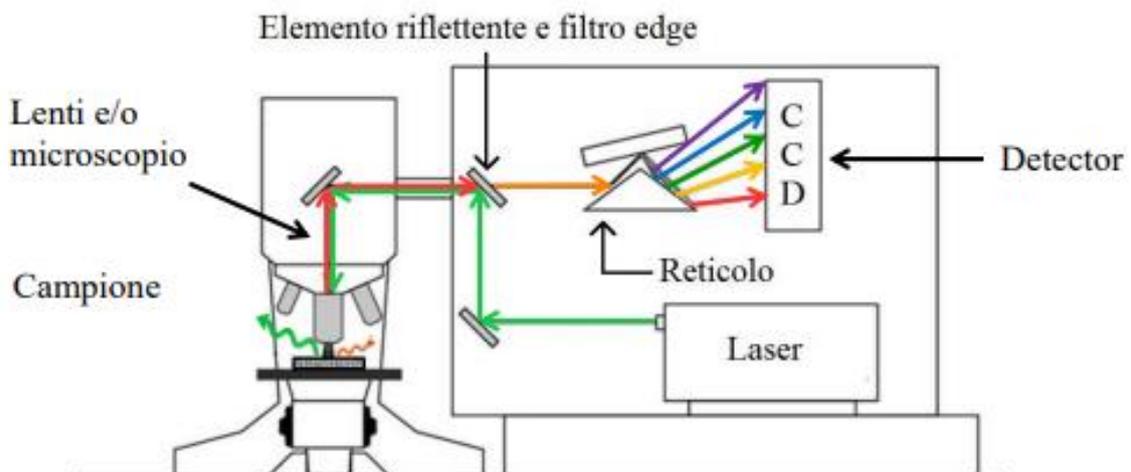


Figura 27: principio del Raman

Solitamente un filtro rimuove i componenti Anti-Stokes e Rayleigh, e uno spettro Raman viene ottenuto tracciando l'intensità dei fotoni rilevati in funzione dello spostamento Raman, dato dall'equazione (3.4):

$$R. S. = \left(\frac{1}{\lambda_{incidente}} - \frac{1}{\lambda_{diffusa}} \right) \quad (3.4)$$

I picchi nello spettro sono correlati alle modalità vibrazionali nel solido; quindi, possono fornire informazioni sulla composizione e sulla presenza di difetti.

I principali parametri di acquisizione che bisogna ottimizzare per ottenere un buono spettro sono la frequenza di eccitazione, il tempo di acquisizione, la potenza del raggio, l'ingrandimento dell'obiettivo e un eventuale defocalizzazione.

Una vibrazione (ad esempio, stretching, bending, ecc.) è IR-attiva se cambia il momento di dipolo della molecola, mentre è Raman-attiva se cambia la polarizzabilità della molecola (tendenza di una distribuzione di carica elettrica, quale la nuvola elettronica di un atomo o di una molecola, a modificare la sua posizione originaria per l'effetto di un campo elettrico esterno).

Ad esempio, lo stretching simmetrico del CO_2 è IR-inattivo ma Raman-attivo.

Infatti, tramite infrarosso e Raman si ottengono informazioni diverse: il Raman è meno utilizzato poiché l'effetto è meno intenso e ci sono segnali meno attivi.

Lo spettrofotometro utilizzato per analizzare i campioni è stato il Renishaw MS20, la cui cella interna dove viene posizionato il campione è mostrata in figura 28.

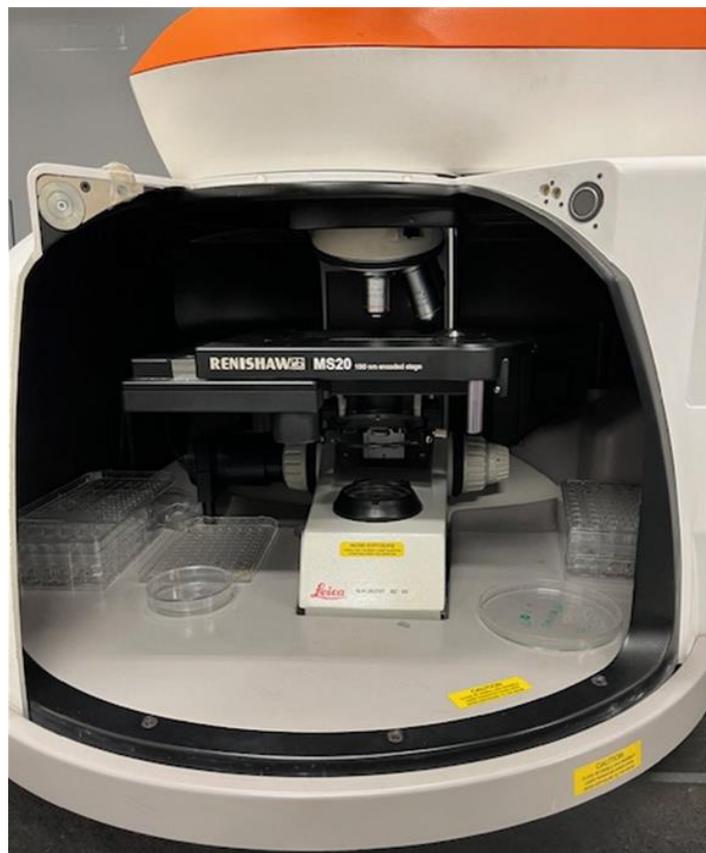


Figura 28: spettrofotometro Renishaw MS20

3.3.6 Misure di densità

Per misurare la densità di tutti i campioni è stato utilizzato un picnometro a gas, in particolare l'Ultrapyc 5000 di Anton Paar, rappresentato nella seguente figura 29.

Esso si basa sul principio di Archimede dello spostamento di un fluido e sulla legge di Boyle dell'espansione di un gas al fine di misurare con precisione il volume e di conseguenza la densità di materiali solidi.

Il fluido deve essere un gas inerte (come, ad esempio, azoto ed elio); in questo caso è stato utilizzato l'elio, dato il suo ottimo comportamento in qualità di gas ideale e soprattutto per le dimensioni dei suoi atomi che gli permettono di penetrare in fessure e pori fino a circa 25 nm di diametro.

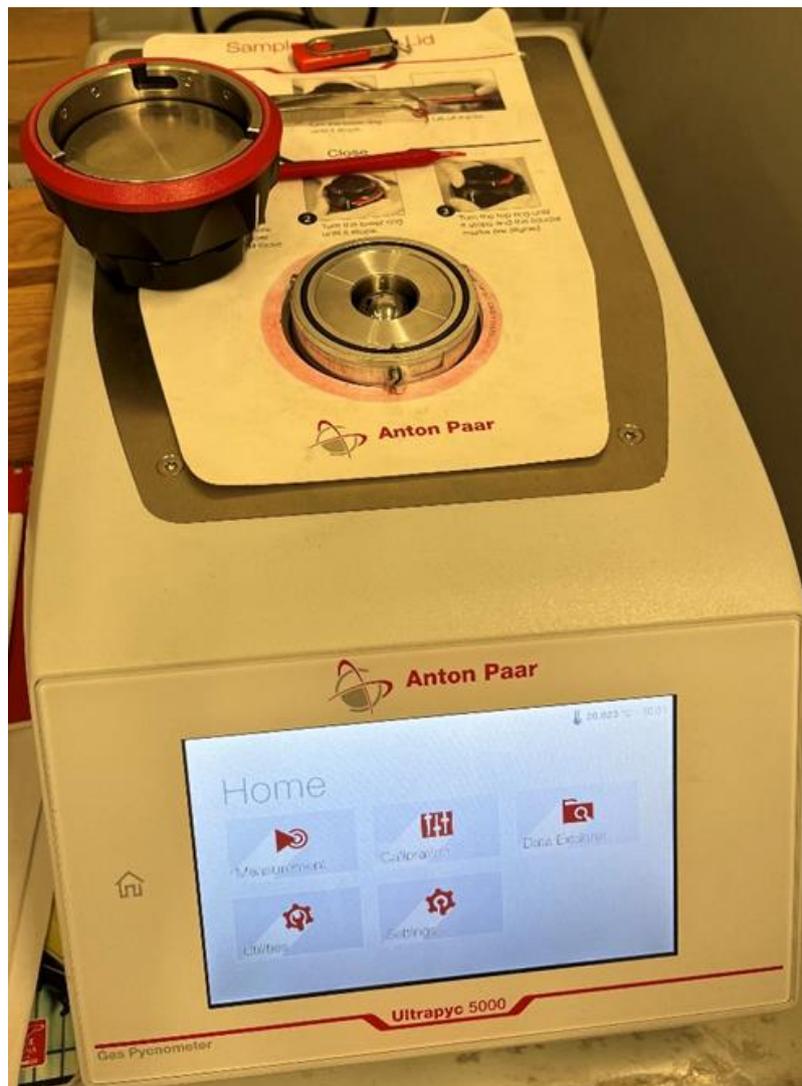


Figura 29: picnometro a gas

Per le misurazioni, un campione di massa nota è stato introdotto in una camera del campione con volume conosciuto, che a sua volta è stata sigillata e pressurizzata con elio fino ad un valore predefinito. Dopo che la pressione nella camera del campione si è stabilizzata, si apre la valvola che connette questa camera con una camera di riferimento (il cui volume è noto), come in figura 30.

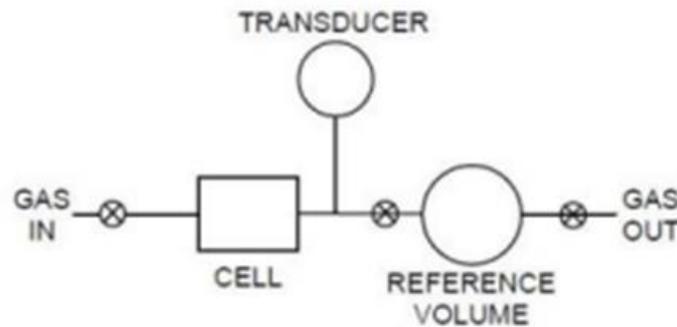


Figura 30: principio di funzionamento del picnometro

Pertanto, il gas riesce ad espandersi in questo nuovo volume che è stato creato dall'apertura della valvola. Il picnometro riesce, quindi, a calcolare il volume del campione tramite l'equazione (3.5):

$$V_s = V_c - \frac{V_r}{\left(\frac{P_i}{P_f}\right) - 1} \quad (3.5)$$

Dove:

- V_s rappresenta il vero volume del campione;
- V_c rappresenta il volume della camera del campione vuota;
- V_r rappresenta il volume della camera di riferimento;
- P_i corrisponde alla pressione iniziale;
- P_f corrisponde, invece, alla pressione finale dopo l'espansione.

L'accuratezza massima viene raggiunta quando il volume vuoto della camera del campione corrisponde strettamente al volume della camera di riferimento. È stata scelta la corretta dimensione della cella, in questo caso la micro (molto piccola), ed è stata riempita tra i $\frac{2}{3}$ e i $\frac{3}{4}$ del suo volume con i diversi campioni che sono stati preparati tagliando le placchette in quadrati piccoli (della dimensione della cella) e sovrapponendoli l'uno all'altro.

3.3.7 Prove di Durezza

La durezza di un materiale, intesa come la sua resistenza alla deformazione plastica localizzata, è un parametro fondamentale che viene valutato attraverso tecniche di misurazione basate sulla penetrazione di un indentatore. Quest'ultimo, una volta applicato sul materiale in esame, lascia un'indentazione la cui profondità e dimensioni sono direttamente correlate alla durezza del materiale stesso.

Negli elastomeri, la deformazione indotta non provoca alterazioni permanenti nella struttura del materiale. È importante sottolineare che la durezza è inversamente proporzionale alla morbidezza del materiale: più un materiale è morbido, più profonda e ampia sarà l'indentazione, indicando quindi una bassa durezza. Al contrario, materiali più rigidi mostreranno un'indentazione meno pronunciata.

Le scale di durezza utilizzate per la misurazione differiscono a seconda del carico applicato e della forma dell'indentatore. Nel contesto di questa ricerca, è stato fatto uso delle scale di durezza Shore A e microIRHD (micro-International Rubber Hardness Degree).

La scala Shore A è comunemente usata per misurare la durezza di materiali elastomerici morbidi, come ad esempio le gomme, con valori che variano da 0 a 100. La scala Shore D, invece, trova impiego per materiali più rigidi, mantenendo lo stesso intervallo di valori.



Figura 31: durometro Shore A

Per quanto riguarda la scala Shore A, l'indentatore utilizzato ha una forma tronco-conica specifica, con dimensioni e corsa ben definite (in particolare un diametro di 0,79 mm e una corsa di 2,5 mm), come in figura 31. Questa prova viene condotta con il penetratore tutto esterno ed in contatto con una molla precaricata a 550 mN.

Si applica un carico di 1 kg e si misura di quanto il penetratore rientra all'interno della propria struttura: perciò il carico di reazione della molla non è fisso ma varia in funzione della rigidità della molla, come rappresentato in figura 32.

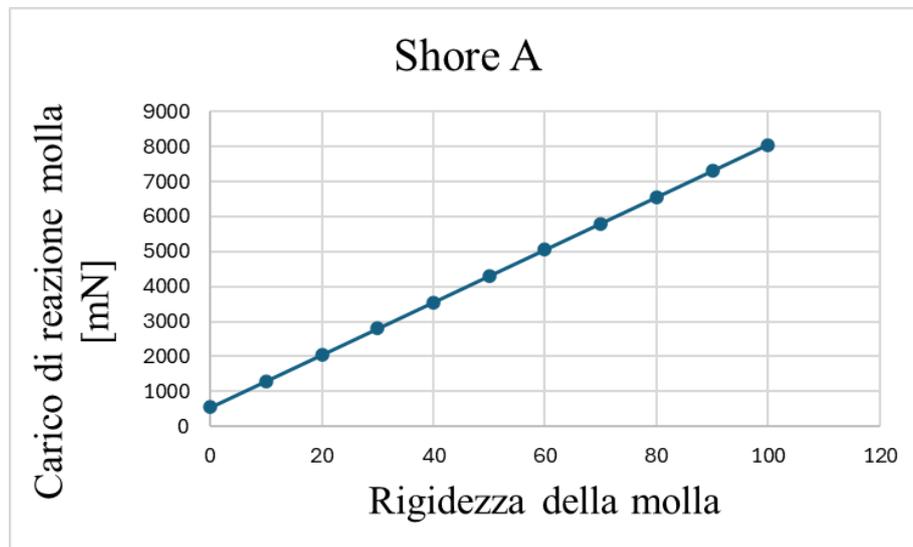


Figura 32: carico di reazione della molla per la Shore A

Si considera un tempo di attesa standardizzato di 5 secondi ed è importante che i campioni utilizzati rispettino le normative riguardanti gli spessori: come stabilito dalla norma ISO 48-4 [24] (Shore A) lo spessore del provino deve essere di 6 mm e per questo sono stati sovrapposti 3 “dischetti” in modo tale da raggiungere lo spessore richiesto. Secondo la norma ISO 48-2 [25] per la microIRHD lo spessore deve essere di 2 mm, ossia quello classico delle placchette fornite dall'azienda A e il carico applicato è stato di $153,3 \pm 1 \text{ mN}$. Entrambi i provini sono stati fustellati con il medesimo strumento presentando una forma circolare (come in figura 33).

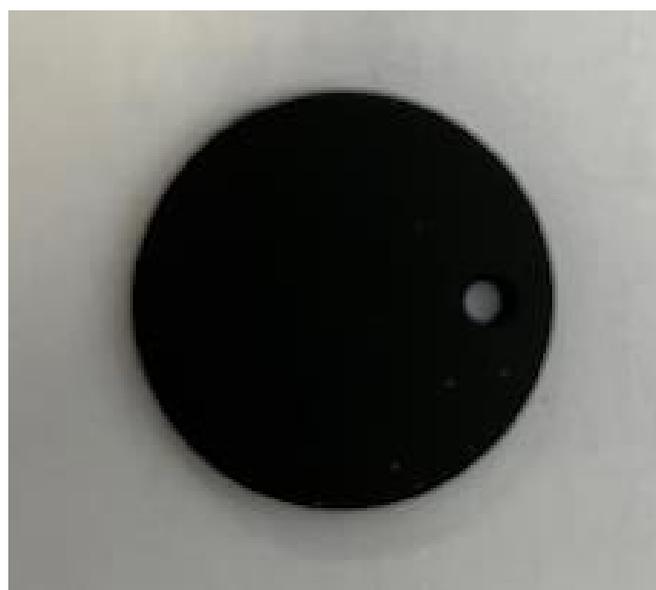


Figura 33: provino singolo per le durezze

Per la microIRHD, viene impiegato un penetratore sferico (figura 34) e la procedura di misurazione prevede una fase di contatto iniziale con il campione, sotto un precarico definito, seguita dall'applicazione del carico vero e proprio e dalla lettura della penetrazione dopo un tempo prestabilito (ossia 30 secondi). La durezza del campione viene quindi calcolata in base alla corsa del penetratore, utilizzando una scala non lineare che varia da 0 a 0,3 mm.

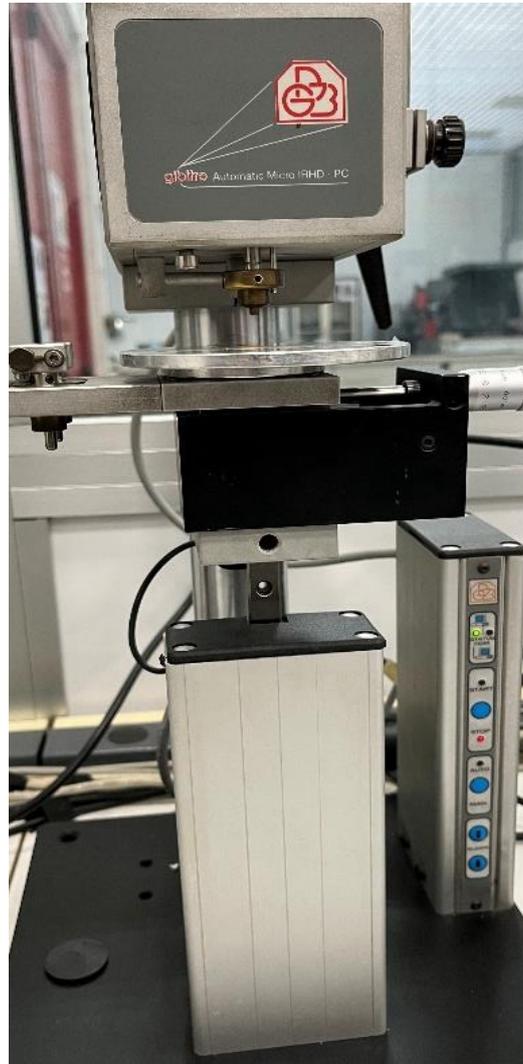


Figura 34: durometro microIRHD

3.3.8 Misure di Compression Set

Il Compression Set è un test che aiuta a valutare la deformazione permanente rimanente dopo aver rimosso una sollecitazione a compressione che viene applicata sul provino di un certo campione e viene mantenuta per un periodo specifico ad una determinata temperatura. [26]

È stato utilizzato uno strumento particolare, ossia il modello EV 03 del produttore Elastocon; esso è composto di due piastre lucide in acciaio inox con una vite posta al centro in modo tale

da avere il giusto distanziamento tra le piastre, le quali devono essere perfettamente parallele l'una rispetto all'altra, come mostrato nella figura 35.



Figura 35: strumenti per compression set test

I campioni utilizzati per questo test hanno una forma circolare con un diametro di 13 mm e uno spessore di 2 mm. Tuttavia, conformemente ai requisiti della norma ISO 815, la quale richiede uno spessore di 6 mm, sono stati sovrapposti tre dischetti per raggiungere lo spessore prescritto come visto precedentemente per la microIRHD. La misurazione dello spessore è stata effettuata utilizzando uno spessimetro digitale Mitutoyo rappresentato in figura 36.



Figura 36: spessimetro digitale Mitutoyo

Dopo aver disposto nello strumento tra le due piastre 3 gruppetti di provini dello stesso campione a circa 120° tra di loro al fine di ridurre al minimo il numero di prove, è stata applicata una forza tale da ottenere deformazioni del 25%. Successivamente, gli apparecchi sono stati posizionati all'interno di un forno Elastocon. Per ciascun campione, sono state eseguite due diverse prove di compression set: la prima a 70°C per 22 ore e la seconda a 100°C per 70 ore.

Dopo il termine del periodo di test, i provini sono stati rimossi dall'apparecchio e sono stati lasciati raffreddare per circa mezz'ora. Dopodiché, lo spessore finale dei campioni è stato misurato utilizzando lo spessimetro digitale.

Il valore del compression set è definito come la percentuale di deformazione residua dopo la rimozione della sollecitazione a compressione, rispetto alla deformazione inizialmente applicata e si calcola con l'equazione (3.6):

$$\%C = \frac{h_i - h_f}{h_i - h_{imp}} \cdot 100 \quad (3.6)$$

Dove:

- h_i rappresenta l'altezza iniziale dei 3 dischetti sovrapposti;
- h_f rappresenta l'altezza finale (quindi dopo la prova) dei 3 dischetti sovrapposti;
- h_{imp} rappresenta, invece, l'altezza impostata all'inizio della prova.

3.3.9 Prove di Trazione

Durante le prove di resistenza a trazione, vengono simulate sollecitazioni meccaniche che inducono deformazione nel campione, e viene misurata la resistenza del materiale a forze applicate staticamente o quasi-staticamente.

Dalle placchette dei diversi materiali sono stati fustellati i provini standard rispettando la norma internazionale ISO 37 Tipo 1 [27], tali provini sono caratterizzati da uno spessore di 2 mm e un tratto utile centrale di 25 mm (figura 37).



Figura 37: provino di trazione

Sul tratto utile di ciascun provino, dopo aver pulito la superficie con alcol etilico, sono stati incollati due marker posti esattamente in maniera parallela l'uno all'altro al fine di ottenere le corrette misurazioni.

Il provino è stato posizionato tra due morsetti ed assoggettato ad uno sforzo di trazione monoassiale che comporta quindi una deformazione del campione, come nella figura 38.

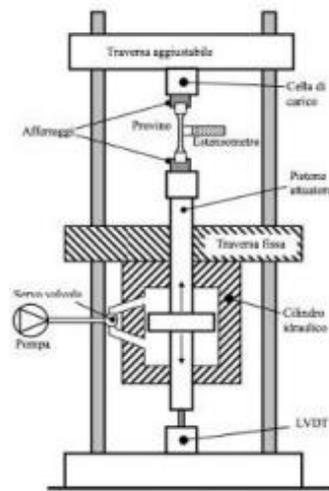


Figura 38: componenti dinamometro

Lo sforzo è stato espresso in Mpa e identificato con la lettera “ σ ” e la deformazione, ossia l’allungamento relativo vero e proprio del provino, viene identificato dalla lettera “ ε ” (figura 39).

Queste due caratteristiche possono essere rappresentate dalle equazioni (3.7) e (3.8):

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \tag{3.7}$$

$$\varepsilon = \frac{(l-l_0)}{l_0} \tag{3.8}$$

In cui:

- A_0 rappresenta la sezione del provino;
- F rappresenta la forza applicata;
- l_0 rappresenta la distanza iniziale tra i due riferimenti;
- l rappresenta, invece, la distanza tra i due riferimenti successivamente all’applicazione del carico.

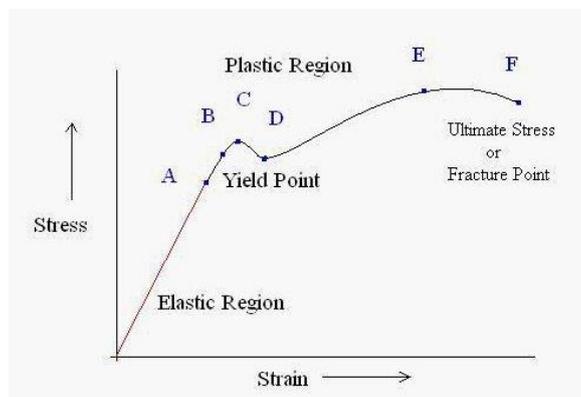


Figura 39: curva sforzo-deformazione

Al fine di condurre le prove di trazione, è stato utilizzato un dinamometro Zwick-Roell Z020 (figura 40) equipaggiato con un video estensimetro videoXtens che rende possibile l'ottenimento di misure di deformazione ad elevata precisione e qualità.



Figura 40: dinamometro Zwick-Roell

È stata, quindi, utilizzata una cella di carico di 500 N con una velocità di allungamento di 500 mm/min e si sono determinati:

- il carico di rottura, ossia la sollecitazione massima monoassiale che ciascun provino è in grado di sopportare prima della rottura definitiva;
- l'allungamento a rottura che rappresenta, invece, il massimo allungamento che ciascun provino è in grado di subire prima della rottura definitiva;
- il modulo di Young (E) o modulo elastico che rappresenta una misura della rigidità del polimero ed è ottenuto dalla pendenza del tratto iniziale della curva σ vs ϵ ; esso rappresenta, quindi, il rapporto tra stress applicato e deformazione.

3.3.10 Prove di Lacerazione

La prova di lacerazione, come descritta nella norma internazionale ISO 34-1, consiste nel determinare la forza necessaria per lacerare un particolare tipo di provino, che può essere realizzato con o senza un intaglio di dimensioni specifiche. Questa prova è utile per valutare la resistenza alla lacerazione di materiali elastomerici, come gomme e materiali simili.

Le prove di lacerazione possono essere eseguite utilizzando due metodologie differenti, utilizzando rispettivamente il provino Type T (provino a pantalone) e il provino Type C (provino ad angolo), seguendo la norma internazionale ISO 34-1. [28]

Per il Type T, il provino ha la forma di un pantalone, con una sezione rettangolare che presenta un intaglio centrale (figura 41). Durante la prova, la forza viene applicata per separare le due estremità del provino perpendicolarmente alla direzione dell'intaglio. Questo metodo è adatto per valutare la resistenza alla lacerazione di materiali che tendono a lacerarsi lungo una linea di taglio.



Figura 41: provino lacerazione a pantalone

Per il Type C, invece, il provino ha una forma ad angolo, con un intaglio posizionato all'angolo (figura 42). Durante la prova, la forza viene applicata per separare l'intaglio lungo la direzione della lacerazione. Questo metodo è utile per valutare la resistenza alla lacerazione di materiali che possono essere soggetti a sollecitazioni in angoli o zone con curvature.



Figura 42: provino lacerazione ad angolo

Entrambi i metodi forniscono informazioni importanti sulla resistenza alla lacerazione dei materiali elastomerici e possono essere utilizzati per valutare la qualità e le prestazioni dei materiali utilizzati in una vasta gamma di applicazioni.

3.4 Invecchiamento artificiale del materiale

Durante l'invecchiamento una degradazione si verifica quando le caratteristiche fisiche e chimiche del materiale polimerico cambiano in modo permanente e irreversibile. Questi cambiamenti possono essere causati da diversi fattori degradativi, alcuni dei quali sono rappresentati nello schema presente nella figura 43.

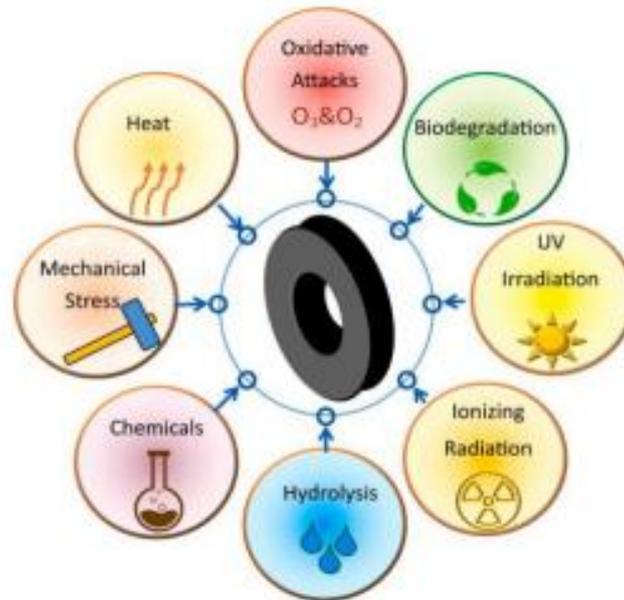


Figura 43: meccanismi di degradazione degli elastomeri

Durante lo svolgimento di questa tesi, sono state condotte sperimentazioni di invecchiamento sotto luce e in aria. Questi test sono stati eseguiti considerando che i materiali oggetto di studio potrebbero trovare applicazioni nel settore automobilistico, specialmente per quanto riguarda l'impiego nelle guarnizioni delle carrozzerie oppure come tappetini o cupholder interni all'abitacolo. Lo scopo dei test di invecchiamento è stato quello di esaminare il comportamento dei materiali analizzati e di valutare le variazioni delle loro proprietà meccaniche e fisiche nel tempo, con una particolare attenzione rivolta ai campioni contenenti una percentuale di riciclato.

3.4.1 Invecchiamento in camera ad aria climatizzata

L'esposizione all'aria può provocare alterazioni nella struttura molecolare, causando un deterioramento delle proprietà meccaniche del materiale. I principali fattori che contribuiscono all'invecchiamento dei materiali termoplastici in presenza di aria includono l'ossidazione, che può determinare la rottura dei legami chimici e quindi la perdita di elasticità e resistenza meccanica, e l'effetto della temperatura, il cui aumento accelera i processi di deterioramento e favorisce le reazioni di ossidazione.

Per predisporre i campioni alle prove di durezza, trazione e lacerazione che sono state effettuate dopo l'invecchiamento, i campioni sono stati esposti all'aria in un forno alle temperature e per i periodi di tempo specificati dalla normativa ISO 188. [29]

In particolare, per effettuare questa prova, i provini, che sono stati ricavati dalle placchette dei diversi materiali, sono stati appesi su un porta-campioni, ben distanziati tra di loro e inseriti in una cella climatica come riportato nella figura 44.



Figura 44: cella per invecchiamenti in aria

Essi sono stati mantenuti a una temperatura costante di 125°C per 168 ore prima di essere sottoposti alle prove meccaniche già precedentemente citate al fine di fare dei confronti con i materiali “a nuovo”.

L'unica eccezione è stata fatta per quanto riguarda il compression set: esso, infatti, comporta già un invecchiamento per cui non avrebbe senso condurre il test su campioni precedentemente invecchiati.

Sono state, infine, effettuate altre due prove di carattere termomeccanico per dare maggior robustezza al lavoro in questione, prove che vengono tuttora svolte internamente all'organizzazione di Stellantis.

La prima prova è il tension stress che viene condotta su un classico provino di trazione, indicando con un'apposita penna che scriva sulla gomma gli estremi di un segmento di 30 mm nel tratto utile. Dopodiché i due estremi del provino sono stati completamente ricoperti con alluminio al fine di non indurre a rottura le estremità a causa dello sforzo applicato dai morsetti durante la prova in aria climatizzata.

I provini sono stati inseriti in appositi attrezzi che determinano allungamento e tramite un calibro fissati con un allungamento del 100% (vedi figura 45). La temperatura della camera per il test in questione è stata impostata a 80°C per una durata di 168 ore, monitorando la situazione ogni 24 ore, ossia verificando periodicamente l'eventuale rottura oppure delaminazione dei provini.



Figura 45: strumento per tension stress test

La seconda prova è, invece, il test di bending per il quale sono stati fustellati provini delle dimensioni di quelli della lacerazione a pantalone ma senza il taglio, come illustrato nella figura sottostante (figura 46). È stato utilizzato del nastro adesivo in modo da tenere compatte e ben adese le due estremità che viene avvolto attorno ad un'asticella (tondino metallico di diametro 4 mm) con un filo metallico per garantire la curvatura del provino durante l'intero tempo necessario per il test.

Le modalità di prova sono state le medesime del tension stress, ovvero 80°C per 168 ore; si vuole verificare se si giunge a rottura dei provini nel corso della prova e quindi sono stati successivamente indicati con "OK" solo i campioni che rimangono integri al termine delle 168 ore previste.



Figura 46: strumento per bending test

La differenza sostanziale tra le due prove risulta nell'allungamento del provino nonostante per entrambe si tratti di un allungamento del 100%: nel caso del tension stress test, l'allungamento avviene su tutte le fibre del provino in egual misura; per il bending, invece, come facilmente visibile nella figura 46, le fibre sull'esterno della curvatura del provino saranno allungate del 100%, mentre quelle interne avranno un allungamento pari allo 0%.

3.4.2 Invecchiamento alla luce

L'esposizione alla luce solare rappresenta una delle principali cause di deterioramento dei materiali, specialmente per sostanze come la plastica, i tessuti e i rivestimenti e può essere condotta con tre modalità, ovvero esposizione a luce ultravioletta, luce visibile e infrarossa. Questa sensibilità si manifesta attraverso fenomeni quali la formazione di crepe, il distacco o cambiamenti di colore nel materiale (come, per esempio, la comparsa di opacità). [30]

È importante considerare che lo spettro della luce solare varia notevolmente a seconda di fattori come la quantità di aria, il periodo dell'anno, l'inquinamento atmosferico e la posizione geografica.

Per molti produttori di miscele, uno degli obiettivi principali è quello di sviluppare materiali che possano resistere in modo efficace e duraturo all'esposizione agli agenti atmosferici, inclusa la radiazione solare. A tale scopo, vengono condotti test di laboratorio accelerati che simulano fedelmente le condizioni ambientali. Questi test sono diventati un importante punto di riferimento nella ricerca e nello sviluppo dei materiali.

La tecnica di prova utilizzata è quella dello Xenon arc, in particolare tramite la Q-SUN Xenon Test Chamber, che consente di valutare il deterioramento dei materiali esposti a lunghezze d'onda basse e alte della radiazione. Questo metodo si basa sull'effetto prodotto dall'emissione di un fascio luminoso sulla superficie del materiale, emesso da una lampada allo Xenon. L'obiettivo è quello di riprodurre il più fedelmente possibile la radiazione solare mediante l'impiego di specifici filtri che consentono di adattare le caratteristiche del fascio emesso dalla lampada a quelle della luce solare, secondo la norma SAE J2412 [31] per le applicazioni interne e secondo la SAE J2527 [32] per quelle esterne.

Per ciascun materiale soggetto ad analisi, sono stati tagliati due campioni rettangolari dalle relative placchette, aventi dimensioni di 10 x 100 mm e spessore di 2 mm. Successivamente, questi campioni sono stati posizionati all'interno della camera di invecchiamento e sottoposti ad un'irradiazione fino a raggiungere 601 kJ per gli interni e 2100 kJ per gli esterni. Utilizzando l'analisi di correlazione, è stato possibile determinare il tempo equivalente necessario per raggiungere ogni kJ di irraggiamento, come espresso nell'equazione (3.9).

$$1 \text{ ora} = 1.32 \text{ kJ} \tag{3.9}$$

Dopo il tempo necessario per completare l'irradiazione richiesta, per ogni coppia di campioni relativi a ciascun materiale testato, uno è stato lasciato intatto (indicato successivamente come "tal quale") mentre l'altro è stato pulito utilizzando una soluzione di acqua e sapone. Tale procedura di pulizia è stata adottata poiché durante l'esposizione all'irradiazione UV, alcuni componenti della miscela (come oli e cere) potrebbero migrare in superficie, causando un temporaneo mutamento di colore che potrebbe influenzare in modo distorto il risultato finale del test.

Al termine del test, i campioni sono stati esaminati tramite uno spettrofotometro al fine di quantificare le variazioni di colore utilizzando il sistema di coordinate L^* , a^* e b^* (figura 47). Nel dettaglio, il valore L^* riflette la luminosità, con una scala sempre positiva che va dal nero ($L^* = 0$) al bianco ($L^* = 100$), rappresentata dalla posizione sull'asse verticale. I valori di a^* e b^* delineano, invece, la tonalità del colore; possono essere sia positivi che negativi e i relativi assi, perpendicolari tra loro, si incrociano sull'asse L^* . La coordinata $a^* > 0$ indica la presenza di una componente rossa, mentre $a^* < 0$ indica una componente verde. Allo stesso modo, la coordinata $b^* > 0$ suggerisce una tonalità gialla, mentre $b^* < 0$ indica una tonalità blu.

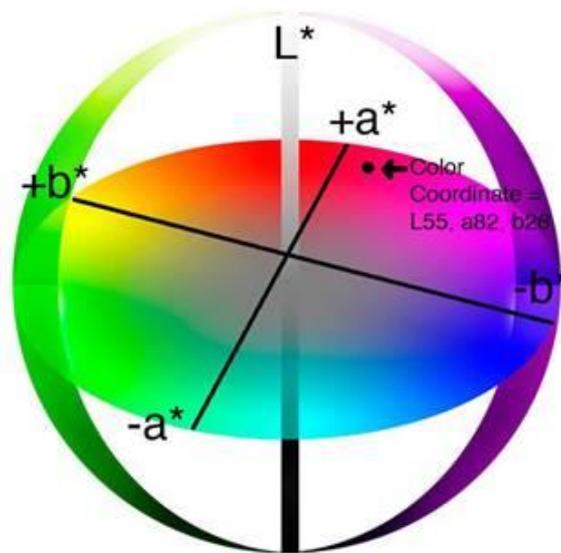


Figura 47: sistema di coordinate L^*, a^*, b^*

Nonostante oggi tutti gli strumenti per la misurazione del colore siano dotati di software che calcola automaticamente le coordinate L^*, a^*, b^* , è ancora possibile ottenerle in forma analitica utilizzando le seguenti equazioni:

$$L^* = \sqrt[3]{\frac{Y}{100}} - 16 \quad (3.10)$$

$$a^* = 500 * \left(\sqrt[3]{\frac{X}{98,041}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{100}} \right) \quad (3.11)$$

$$b^* = \left(\sqrt[3]{\frac{Y}{100}} - \sqrt[3]{\frac{Z}{108,103}} \right) \quad (3.12)$$

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (3.13)$$

Nell'equazione 3.13, compare il parametro ΔE , che riveste un'importanza cruciale dal punto di vista analitico, poiché correla lo scarto quadratico medio tra le varie coordinate. In pratica, esso consente, tramite due misurazioni di due campioni diversi, di valutare l'effettiva differenza di colore.

4 Risultati sperimentali

4.1 Caratterizzazione microstrutturale elastomeri termoplastici (MO, Raman, XRD, TGA, DTA)

I campioni dei quattro materiali analizzati, forniti dall'azienda A, sono stati sottoposti a prove di carattere termo-chimico e microstrutturale.

4.1.1 Copolimeri SEBS (commerciali, riciclati, invecchiati in aria)

Per quanto concerne le caratteristiche microstrutturali dei campioni, è stato scelto di iniziare la caratterizzazione con la tecnica dell'inglobatura con successiva lucidatura per poi osservare al microscopio ottico la struttura dei diversi materiali. Il campione viene incorporato in un materiale trasparente, come la resina epossidica, e quindi lucidato per creare una superficie liscia e riflettente. Tuttavia, questo processo ha causato distorsioni nella struttura del polimero, specialmente per la sensibilità al calore o alla pressione del materiale. Per tale motivo è stato problematico trarre conclusioni da questo tipo di prove.

Al contrario, osservando direttamente i campioni al microscopio ottico e tramite l'aiuto di un software di lettura mediante il quale è possibile variare parametri quali l'ingrandimento e la lucentezza, è stato possibile ottenere immagini più significative.

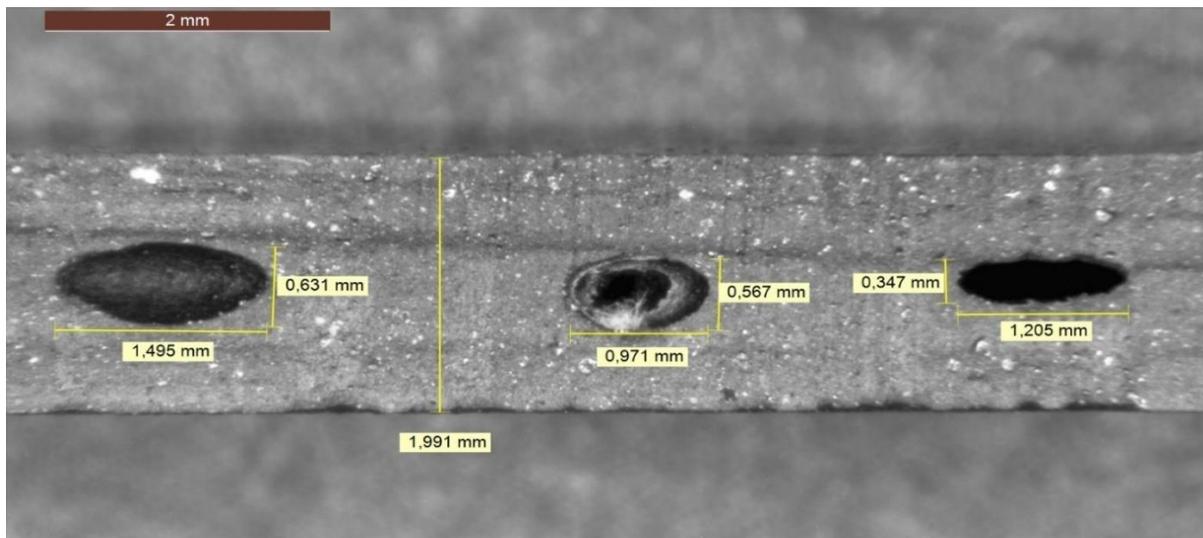


Figura 48: ingrandimento 8x del SEBS riciclato

Nella figura 48, viene rappresentato un provino del SEBS riciclato con ingrandimento 8X. Si può facilmente notare la presenza di porosità lungo l'intero tratto del provino, alcune delle quali di notevoli dimensioni. Basti pensare come su uno spessore di 2 mm, ad esempio, la porosità che compare più a sinistra nell'immagine, sia alta 0,631 mm per una larghezza di 1,495 mm. Per contro, quella a destra è leggermente più piccola ma ben più profonda, come testimoniato da un colore nettamente più scuro chiaramente percepibile.

Nella figura 49, viene riportata l'immagine del SEBS commerciale: al contrario del corrispondente riciclato, non compaiono porosità.

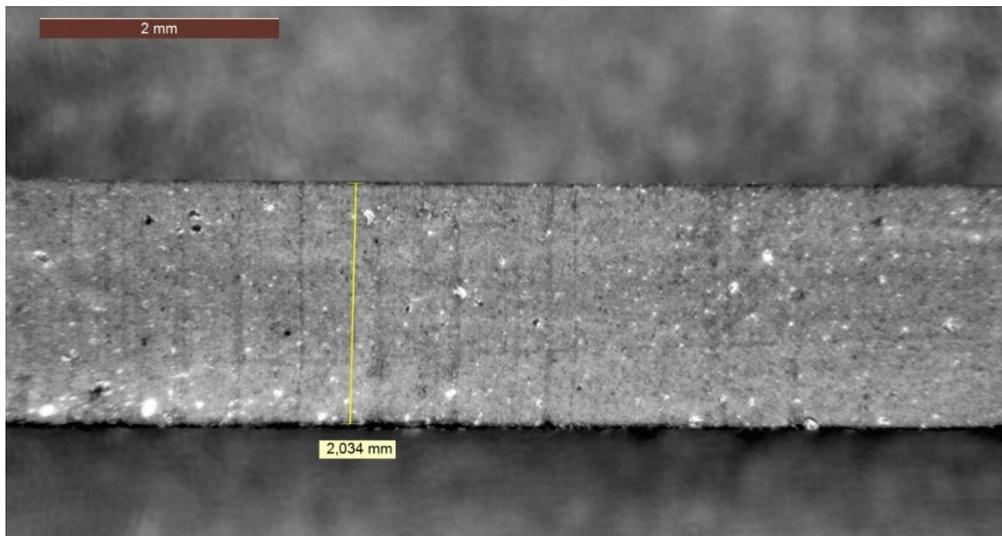


Figura 49: ingrandimento 8x del SEBS commerciale

Inoltre, per vedere la struttura vera e propria dei campioni trattati è stato scelto di condurre l'osservazione ad ingrandimenti maggiori, ossia a 100X e 200X.

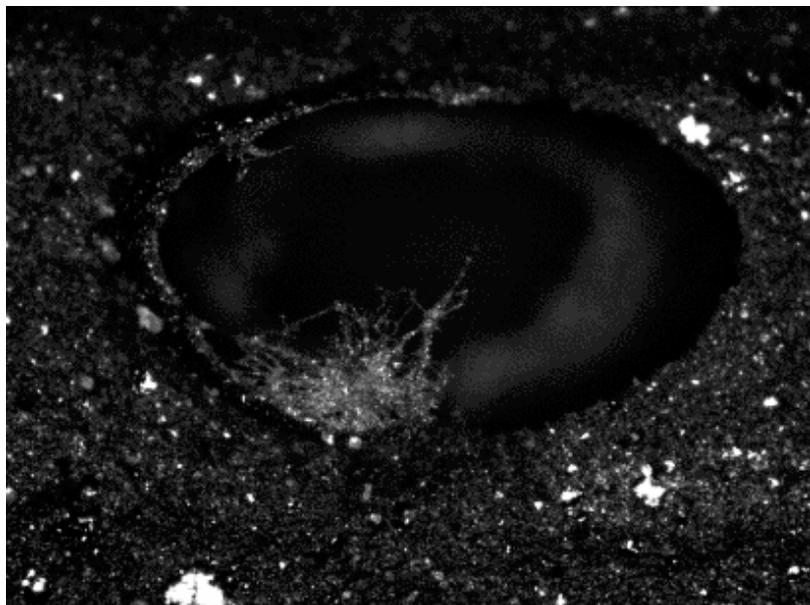


Figura 50: ingrandimento 8x SEBS riciclato con porosità

In figura 50, è stato adottato un ingrandimento a 200X con messa a fuoco su una delle porosità presenti. Si possono notare delle macchioline bianche, le quali corrispondono probabilmente all'utilizzo di pastificanti come gli oli usati al fine di omogeneizzare le frazioni elastomeriche e migliorare la flessibilità del materiale. La presenza di "filetti" bianchi sul bordo inferiore alla porosità è dovuta a cristalliti.



Figura 51: ingrandimento 8x SEBS riciclato

Nella figura 51, invece, sempre con ingrandimento 200X, è stata messa a fuoco una zona senza porosità, in cui compaiono dei “pallini” neri, tridimensionali, a cui è stata associata la presenza di cariche bianche. Presumibilmente essi sono dovuti alla presenza di cariche che hanno la funzione di dare una maggiore struttura al campione e, assieme al carbon black, di abbassare i costi. Inoltre, tutta la parte granulosa scura è stata associata al polimero di base ed al carbon black.



Figura 52: ingrandimento 100x SEBS commerciale

In figura 52 è rappresentata la struttura del SEBS commerciale vista con ingrandimento 100X. In questo caso è semplice notare una maggiore omogeneità, con meno granuli rispetto al SEBS riciclato appena discusso. Alcuni pallini neri probabilmente corrispondono al carbon black.

Per verificare se l'aggiunta di materiale riciclato all'interno dei materiali in esame possa influenzare la degradazione termo-chimica del materiale, sono state eseguite le analisi termogravimetriche (TGA) e l'analisi termica differenziale (DTA). Sono state svolte le prove sia in ambiente inerte (argon) sia in ambiente ossidante (aria) con la medesima rampa di riscaldamento.

SEBS ARGON

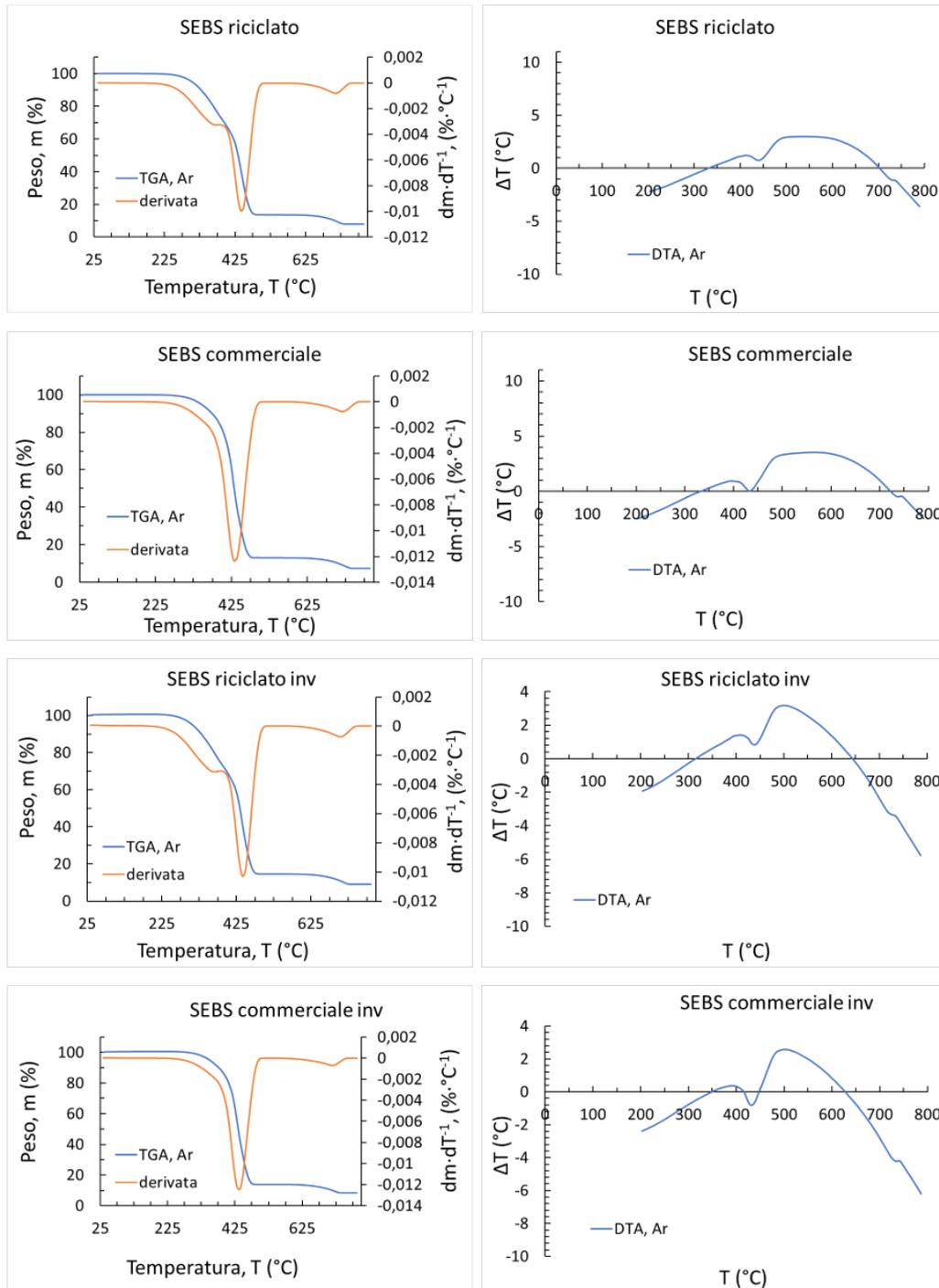


Figura 53: TGA, DTGA e DTA per SEBS in argon

In figura 53, vengono illustrati gli andamenti delle curve TGA, DTGA e DTA in ambiente inerte.

SEBS ARIA

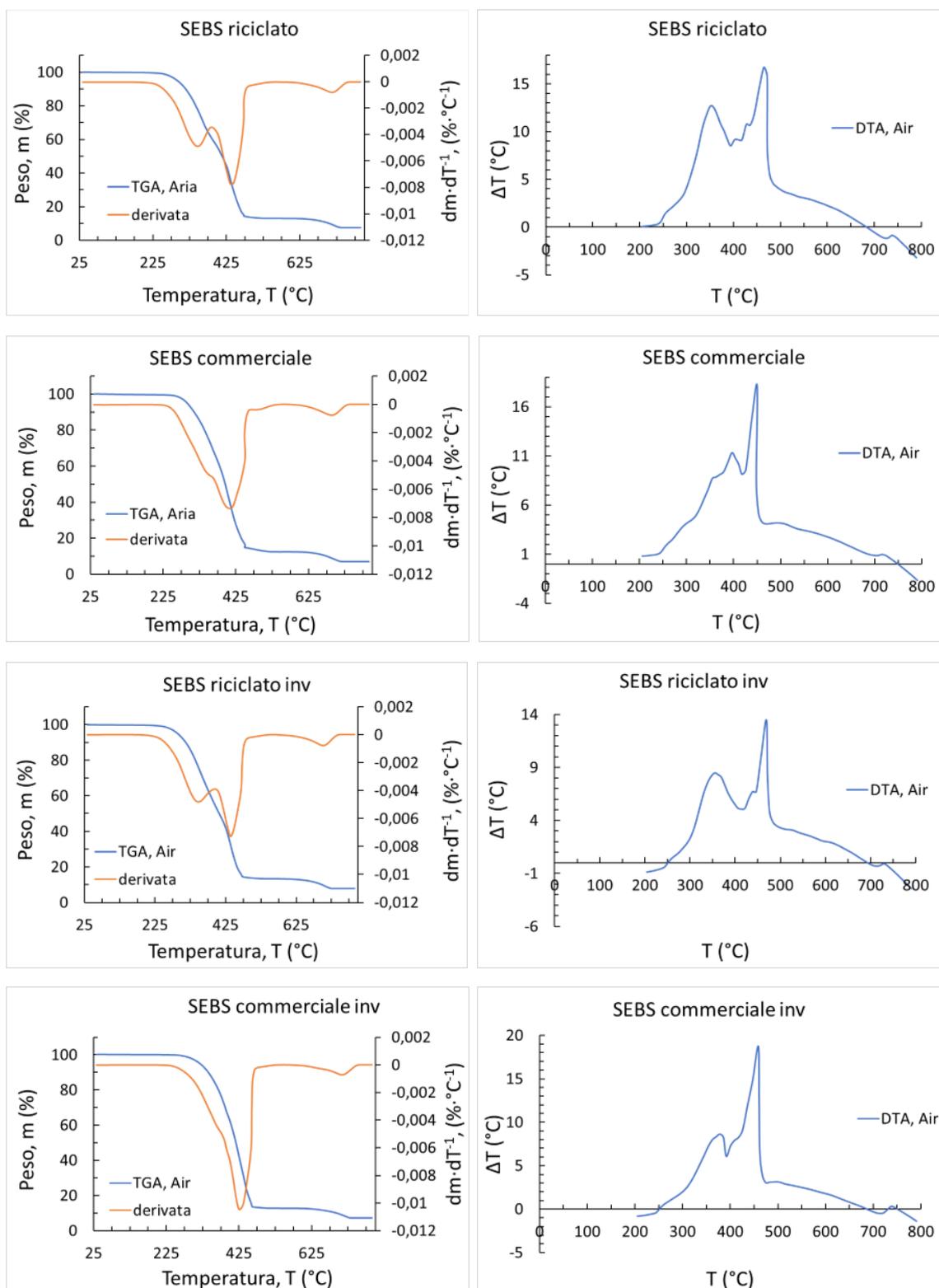


Figura 54: TGA, DTGA e DTA per SEBS in aria

In figura 54, invece, sono stati rappresentati gli andamenti delle curve TGA, DTGA e DTA per i SEBS testati in ambiente ossidante.

Tabella 1: caratteristiche salienti di TGA e DTGA del SEBS analizzato in argon

Materiale: SEBS argon	TGA onset (°C)	DTGA Temperature (°C)			TGA Residuo in peso (%)	
		Spalla (misura non accurata)	Primo massimo	Secondo massimo	Dopo primo massimo	Dopo secondo massimo
Commerciale	280,5	assente	433,3	713,9	12,2	6,7
Riciclato	267,9	360,7	446,4	710,7	13,6	5,7
Commerciale invecchiato	287,5	assente	436,3	718,8	13,3	7,33
Riciclato invecchiato	258	366,7 (spalla)	441,7	702,7	14,4	5,9

Nella tabella 1, sono riassunti i risultati dell'analisi effettuata su SEBS in ambiente inerte: per tutti i materiali si ottengono dei termogrammi molto simili.

Per quanto concerne l'effetto del riciclo sulla stabilità termica, la principale differenza tra commerciale e riciclato risiede nella posizione dell'onset della curva TGA. Esso risulta anticipato nettamente per il SEBS riciclato (quindi la decomposizione inizia prima). Vi è poi una differenza nella forma e posizione del primo picco di degradazione della curva DTGA: si osservano un singolo picco per il commerciale mentre un picco strutturato con una spalla prima del massimo per il riciclato. Tale differenza suggerisce che nel caso del materiale riciclato la degradazione avvenga in più fasi, probabilmente a causa di una certa disomogeneità del materiale.

Inoltre, dopo il primo picco DTGA di degradazione dovrebbe rimanere carbonato di calcio e char; il secondo picco DTGA osservato appena al di sopra di 700°C corrisponde a una diminuzione di peso del 41-45% circa che non corrisponde alla diminuzione di peso teorica dovuta alla decomposizione del carbonato di calcio (56%). Pertanto, il secondo picco è attribuibile alla decomposizione del carbonato ma la diminuzione di peso riguarda solo una parte del campione poiché il char non subisce alterazioni.

L'analisi DTA evidenzia un netto effetto endotermico con massimo a 450°C che è attribuibile alla degradazione termica della componente polimerica.

Con riferimento all'effetto dell'invecchiamento sulla stabilità termica si possono trarre le seguenti conclusioni:

- sia nel caso del commerciale sia nel caso del riciclato l'invecchiamento non comporta modificazioni significative del termogramma;
- le differenze sui valori di onset TGA per la degradazione come pure sulla posizione del primo picco DTGA sono contenute e scarsamente significative data l'incertezza nella misura;

- i residui in peso (45-59%) dopo la degradazione in TGA sembrano maggiormente congruenti con la sola decomposizione del carbonato di calcio, il cui contenuto non è influenzato dall'invecchiamento.

Tabella 2: caratteristiche salienti di TGA e DTGA del SEBS analizzato in aria

Materiale SEBS Aria	TGA onset (°C)	DTGA Temperature (°C)			TGA Residuo in peso (%)	
		Spalla (misura non accurata) Massimo del primo picco sovrapposto al secondo	Secondo massimo	Terzo massimo	Dopo secondo massimo	Dopo terzo massimo
Commerciale	258,3	346 (Spalla)	408,3	688,9	13,3	6,7
Riciclato	247,2	347 (Picco)	441,6	713,9	22,5	6,3
Commerciale invecchiato	275	367,5 (Spalla)	425	684,4	12,5	6,3
Riciclato invecchiato	229,7	348,5 (Picco)	439,7	704,4	12,4	6,5

In tabella 2, vengono evidenziati i dati salienti per la prova in ambiente ossidativo; i termogrammi presentano in questo caso differenze principalmente tra il materiale commerciale e quello con contenuto green.

Analizzando l'effetto del riciclo sulla stabilità termo-ossidativa, la principale differenza tra SEBS commerciale e riciclato risiede nella forma del primo picco di degradazione. Esso presenta una spalla prima del massimo nel caso del materiale commerciale, mentre si tratta di un doppietto con un primo massimo di minore intensità nel caso del materiale riciclato (tale differenza suggerisce che le prime fasi di degradazione in ambiente ossidante avvengano con maggiore intensità nel caso del materiale riciclato).

La differenza sulla temperatura di onset della TGA tra materiale commerciale e materiale riciclato appare poco significativa nel caso dei materiali tal quali, mentre dopo l'invecchiamento l'onset del materiale riciclato è anticipato rispetto a quello del materiale commerciale. Probabilmente nel caso del materiale riciclato l'invecchiamento favorisce l'ossidazione durante la prova TGA condotta in aria.

Le curve DTA per tutti i materiali presentano una forma complessa che mettono in evidenza fenomeni esotermici di ossidazione nell'intervallo di temperatura tra 250°C e 500°C. Si possono distinguere almeno due picchi netti il che è consistente con il fatto che la curva DTGA presenta un picco con una spalla del primo picco nel caso del materiale commerciale e un doppio picco nel caso del materiale riciclato. I fenomeni esotermici sono relativi all'ossidazione della componente polimerica che è costituita in ogni caso da due materiali: SEBS e PP.

Dopo il primo ed il secondo picco DTGA di degradazione dovrebbero rimanere solo carbonato di calcio e char. Il terzo picco DTGA corrisponde a una diminuzione di peso del 50-70% circa che corrisponde o è addirittura superiore alla diminuzione di peso teorica per il carbonato di calcio (56%), d'altra parte anche il char subisce ossidazione con formazione di specie gassose quando la prova è condotta in aria.

Sull'effetto dell'invecchiamento sulla stabilità termo-ossidativa si può evincere che:

- sia nel caso del materiale commerciale come nel caso del riciclato, l'invecchiamento non comporta modificazioni significative nei termogrammi; l'incertezza sulla misura della posizione della spalla nel caso del materiale commerciale non consente di trarre conclusioni.
- I residui in peso dopo l'invecchiamento sono congruenti con la decomposizione del carbonato di calcio e l'ossidazione del char: l'invecchiamento non ha interessato questi due additivi.

Successivamente, si sono analizzati i risultati dell'analisi di diffrazione di raggi X (XRD) grazie a cui si evidenziano picchi netti che sono dovuti a fasi cristalline, mentre picchi più larghi e meno accentuati sono tipici di materiali amorfi.

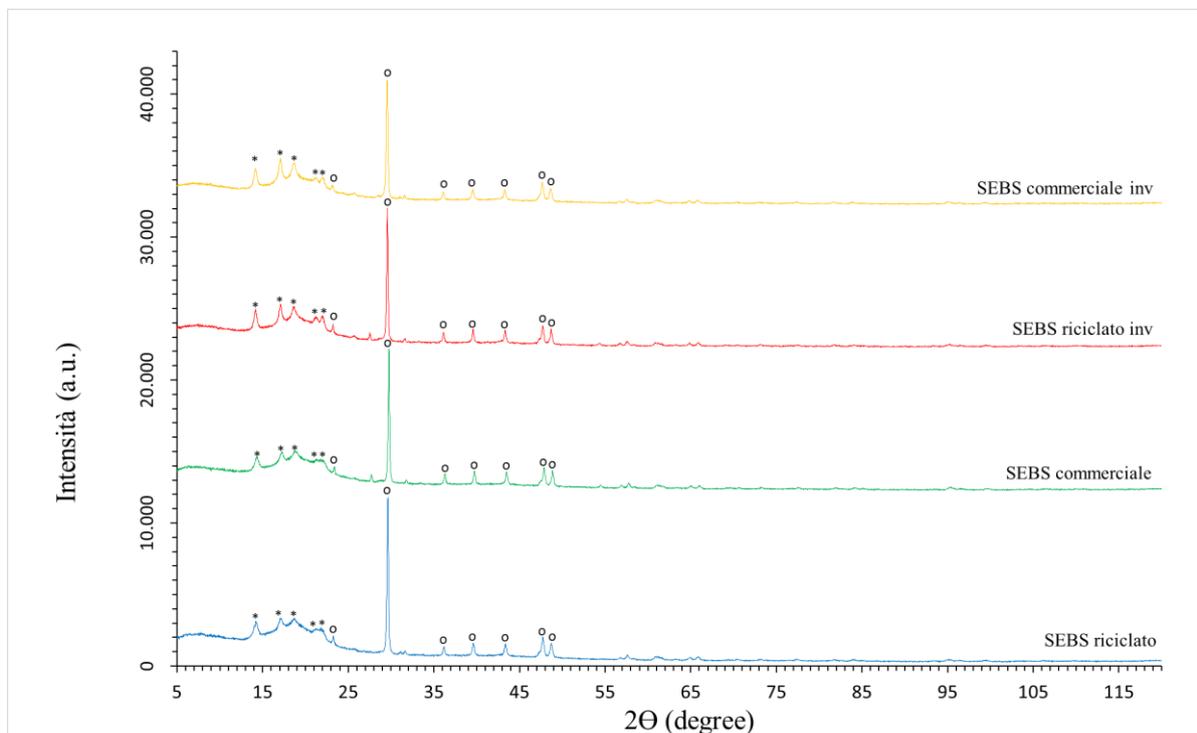


Figura 55: diffratogramma di raggi X (SEBS), indicando con "" i segnali attribuibili al polipropilene e con "o" i segnali attribuibili alla calcite*

In figura 55, vengono mostrati gli spettri di diffrazione ottenuti per SEBS commerciale, SEBS riciclato e per i corrispondenti materiali invecchiati nel range compreso tra $2\theta = 5^\circ$ e $2\theta = 120^\circ$.

Si può dedurre che non vi siano differenze tra commerciale e riciclato e neanche variazioni rilevanti tra i materiali a nuovo e quelli sottoposti ad invecchiamento. Si osserva un ampio segnale compreso tra $2\theta = 14^\circ$ e $2\theta = 25^\circ$ che è tipico del SEBS con struttura amorfa. [33]

Sono inoltre presenti picchi per quanto riguarda il polipropilene (PP) e la calcite o carbonato di calcio ($CaCO_3$).

Tramite le schede tecniche è stato possibile confrontare i picchi presenti con i picchi dei diversi materiali sopra indicati.

In particolare, facendo riferimento alla banca dati ICCD scheda 00-50-2937, [34] lo spettro corrisponde al pattern del polipropilene monoclinico, la cui formula chimica è $(C_3H_6)_n$.

Il polipropilene è stato evidenziato in base ai picchi presenti nello spettro XRD ed elencati nel seguito:

- in corrispondenza di $2\theta = 14,3$ con intensità $I = 100$, picco dovuto ai piani cristallografici (110)
- in corrispondenza di $2\theta = 17,1$ con intensità $I = 54$, picco dovuto ai piani cristallografici (040)
- in corrispondenza di $2\theta = 18,6$ con intensità $I = 71$, picco dovuto ai piani cristallografici (130)
- in corrispondenza di $2\theta = 21,4$ con intensità $I = 36,9$, picco dovuto ai piani cristallografici (111)
- in corrispondenza di $2\theta = 21,9$ con intensità $I = 70,4$, picco dovuto ai piani cristallografici (-131)

Dove i piani cristallografici corrispondono agli indici di Miller.

La calcite, invece, è stata identificata in base alla banca dati ICCD 00-005-0586, [35] il cui pattern riguarda il sistema cristallino romboedrico; essa è stata individuata in base ai picchi seguenti:

- $2\theta = 23,0$ con intensità $I = 12$, picco dovuto ai piani cristallografici (012)
- $2\theta = 29,4$ con intensità $I = 100$, picco dovuto ai piani cristallografici (104)
- $2\theta = 36,0$ con intensità $I = 14$, picco dovuto ai piani cristallografici (110)
- $2\theta = 39,8$ con intensità $I = 18$, picco dovuto ai piani cristallografici (113)
- $2\theta = 43,2$ con intensità $I = 18$, picco dovuto ai piani cristallografici (202)
- $2\theta = 47,5$ con intensità $I = 17$, picco dovuto ai piani cristallografici (018)
- $2\theta = 48,5$ con intensità $I = 17$, picco dovuto ai piani cristallografici (116)

Tuttavia, viene esclusa la presenza di talco poiché non compare il suo picco più intenso a $2\theta = 11,2^\circ$ e la presenza di grafite per l'assenza del picco a $2\theta = 26,7^\circ$.

Il carbon black dovrebbe formare un picco largo a $2\theta = 26,7^\circ$ ma nello spettro in figura non ne risulta evidenza: questo potrebbe essere dovuto ad un contenuto di carbon black piuttosto modesto; per contro il carbon black medesimo deve essere sicuramente presente poiché tutti i campioni sono neri.

I campioni dell'azienda A sono stati, inoltre, caratterizzati tramite spettroscopia FTIR in ATR.

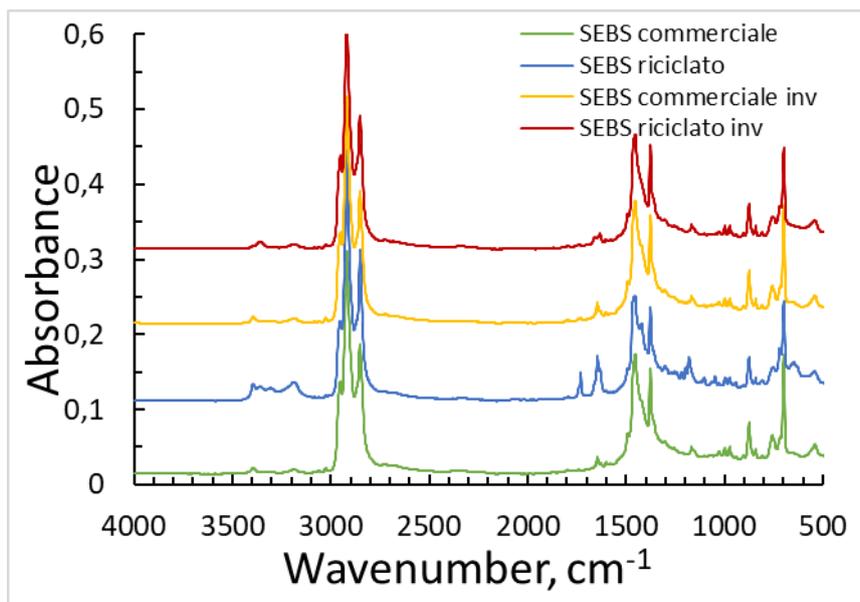


Figura 56: spettri IR per SEBS

La figura 56 evidenzia l'andamento dell'assorbanza (inversamente proporzionale alla riflettanza) in funzione del numero d'onda (espresso in cm^{-1}).

Anche in questo caso, ci si è avvalsi di riferimenti bibliografici per poter effettuare le corrette attribuzioni, riassunte in tabella 3.

Tabella 3: attribuzione dei picchi presenti negli spettri IR SEBS commerciale e riciclato

SEBS commerciale		
SEGNALI (cm^{-1})	ATTRIBUZIONE	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI
3390 (debole e larga)	Stretching gruppi O-H tentativamente attribuibili a plasticizzanti di tipo alcol-etero, legami idrogeno intermolecolari dovuti a legami idrogeno di gruppi O-H	[36] p.274; [37]
3190 (debole e larga)	Legami idrogeno intermolecolari dovuti a gruppi O-H (possibilmente plasticizzanti)	[36] p.95
3026-3083 (tre bande deboli)	Stretching dei legami C-H dell'anello benzenico	[37]
2950, 2910, 2840 (tre bande intense parzialmente sovrapposte)	Stretching dei legami C-H delle catene alifatiche	[37]; [38]; [39]
1650 (debole)	Stretching dei legami C=C di ftalati (possibili plasticizzanti)	[36] p.275
1601 (debolissima), 1490 (debole), 1450 (forte)	Stretching dei legami C=C dell'anello benzenico	[40]; [37]

1375 (forte)	Bending del legame C-H del gruppo CH ₃	[40]; [37]
1165 (debole)	Stretching dei legami C-O tentativamente attribuito a plasticizzanti (ftalati)	[36] p.275
Tre deboli bande intorno a 1000	Tentativamente attribuibili allo stretching di legami C-H e C-O nei plasticizzanti	[39]
865 (media)	Tentativamente attribuito a additivi del tipo ftalati	[36] p.275
755 (debole), 690 (forte), 535 (debole)	Bending di legami C-H fuori dal piano	[37]
SEBS con contenuto di riciclato		
SEGNALI (cm ⁻¹)	ATTRIBUZIONE	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI
3390 (debole e larga)	Stretching gruppi O-H tentativamente attribuibili a plasticizzanti di tipo alcool-etero, legami idrogeno intermolecolari dovuti a legami idrogeno di gruppi O-H	[36] p.274; [37]
3370 (molto debole e larga)	Tentativamente stretching gruppi O-H di plasticizzanti di tipo alcool-etero	[36] p.275
3300 (molto debole e larga)	Tentativamente stretching gruppi O-H di plasticizzanti di tipo alcool-etero	[36] p.275
3190 (debole e larga)	Legami idrogeno intermolecolari dovuti a gruppi O-H (possibilmente plasticizzanti)	[36] p.95
3026-3083 (tre bande deboli)	Stretching dei legami C-H dell'anello benzenico	[37]
2950, 2910, 2840 (tre bande intense parzialmente sovrapposte)	Stretching dei legami C-H delle catene alifatiche	[37], [38]; [39]
1720 (debole)	Tentativamente attribuito a gruppi chetonici C=O derivanti dalla presenza di additivi oppure dall'ossidazione	[36] p.117
1650 (debole)	Stretching dei legami C=C possibilmente dovuto a ftalati (plasticizzanti)	[36] p.275
1601 (debolissima), 1490 (debole), 1450 (forte)	Stretching dei legami C=C dell'anello benzenico	[37]; [40]
1375 (forte)	Bending del legame C-H del gruppo CH ₃	[37]; [40]
1165 (debole)	Stretching dei legami C-O di plasticizzanti del tipo ftalati	[36] p.275
Tre deboli bande intorno a 1000	Tentativamente attribuibili allo stretching di legami C-H e C-O nei plasticizzanti	[39]
865 (media)	Tentativamente attribuito a additivi del tipo ftalati	[36] p.275
755 (debole), 690 (forte), 535 (debole)	Bending di legami C-H fuori dal piano	[37]

Si evince come nel campione di materiale commerciale si riscontrino segnali tipici dei legami del SEBS e del PP che costituiscono il materiale. In aggiunta si riscontrano picchi che possono essere attribuiti ad additivi quali ftalati oppure additivi di tipo alcolico. Nello spettro del SEBS riciclato questi segnali risultano leggermente più intensi, a questi si aggiungono deboli segnali a $3370, 3300$ e 1720 cm^{-1} , che pure possono essere attribuiti ad additivi. In conclusione, il SEBS riciclato presenta una composizione chimica più complessa ed un maggior carico di additivi.

Dopo l'invecchiamento in aria, il SEBS commerciale non presenta variazioni dello spettro IR; nel caso del SEBS riciclato e invecchiato si osserva una diminuzione di intensità dei segnali attribuiti agli additivi rispetto al SEBS riciclato "a nuovo".

Per concludere la caratterizzazione chimica e microstrutturale, si sono analizzati gli spettri Raman (figura 57).

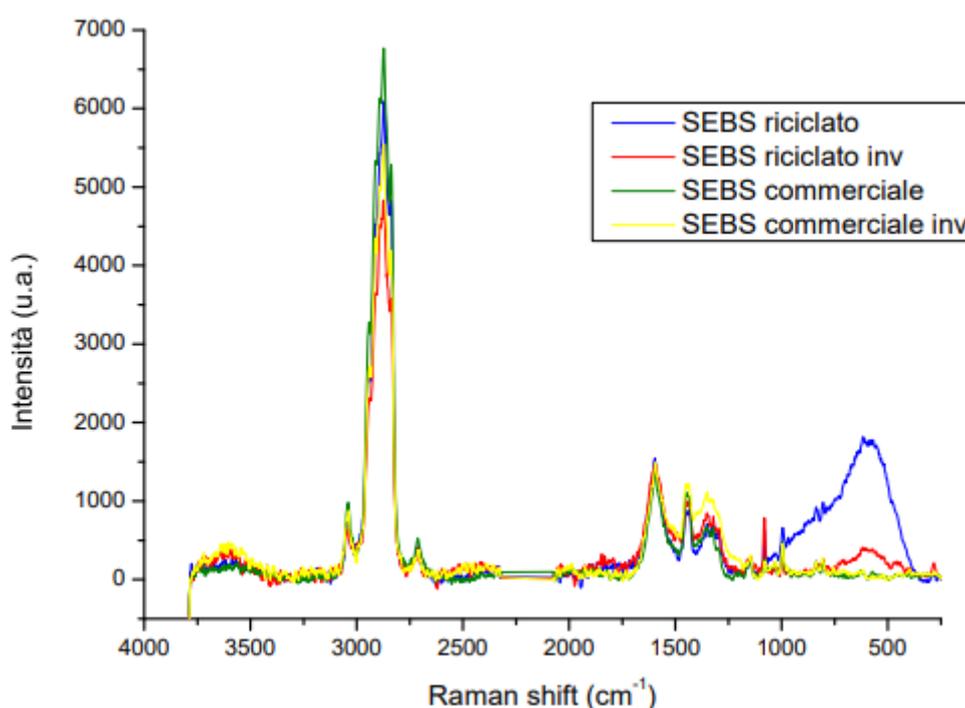


Figura 57: spettri Raman per SEBS

La maggior parte dei segnali può essere attribuita ai legami chimici presenti nei materiali polimerici che costituiscono per una grande parte i campioni:

- il segnale a 1090 cm^{-1} è attribuibile alla vibrazione dei legami C-C nelle catene alifatiche;
- il segnale a 1455 cm^{-1} è attribuibile alla vibrazione dei legami C-H di gruppi $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$
- il segnale a 1590 cm^{-1} è attribuibile alla vibrazione dei legami C=C negli anelli aromatici;
- la serie complessa di segnali sovrapposti e posizionati intorno a 2930 cm^{-1} può essere attribuito alla vibrazione dei legami C-H di gruppi $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ nelle catene alifatiche.

In aggiunta si riscontrano altre bande piuttosto ampie e probabilmente derivanti dalla sovrapposizione di vari segnali di natura differente:

- la banda compresa tra 300 e 1000 cm^{-1} potrebbe essere originata da vari segnali sovrapposti poiché in tale zona si collocano i segnali attribuibili a: stretching del legame C-C, legami C-O e O-H caratteristici rispettivamente di gruppi carbossilici e gruppi O-H;
- la banda compresa tra 3430 e 3800 cm^{-1} potrebbe essere attribuita a gruppi O-H.

Le bande appena citate, sono compatibili con la presenza di plasticizzanti; in particolare, quella compresa tra 300 e 1000 cm^{-1} è maggiormente intensa nel caso del SEBS prodotto con materiale di riciclo, mentre non appare nello spettro del SEBS commerciale. L'intensità di questa banda si riduce notevolmente a seguito dell'invecchiamento in camera climatica, il che suggerisce che tale invecchiamento comporti la degradazione degli additivi. Per contro non compaiono segnali aggiuntivi per i materiali invecchiati, inducendo a pensare che la componente polimerica non subisca alterazioni rilevanti durante questo trattamento. [41] Tali conclusioni confermano quanto già osservato nel caso degli spettri IR.

4.1.2 Copolimeri SEPS (commerciali, riciclati, invecchiati in aria)

Per quanto riguarda i risultati ottenuti per la parte termo-chimica e microstrutturale dei SEPS si riscontrano molte somiglianze con quanto già visto per i SEBS.

Con l'utilizzo del microscopio è stato possibile constatare che ad un ingrandimento di 8X non vi sono differenze tra SEPS commerciale e SEPS riciclato. In figura 58, viene mostrato un ingrandimento 100X del SEPS riciclato in cui è possibile notare le stesse caratteristiche principali già viste per i SEBS, quindi la presenza di macchioline nere e altre bianche: in particolare, il materiale sembra essere ancora più omogeneo se paragonato ai SEBS.



Figura 58: ingrandimento 100x SEPS riciclato



Figura 59: ingrandimento 100x del SEPS commerciale

In figura 59, invece, è riportato un ingrandimento a 100X del SEPS commerciale, il quale sembra apparire leggermente più scuro (più è scuro e meno riflette); sono chiaramente percepibili le macchioline nere (associate alle cariche bianche) dotate di una forma tridimensionale, che sembrano quasi sporgere dall'immagine.

Per le analisi termo-chimiche, quindi la TGA e DTA, hanno evidenziato maggiori differenze. Sono stati esaminati gli andamenti di TGA, DTGA e DTA per i due materiali SEPS e i due SEPS invecchiati in ambiente inerte, come mostrato nella figura 60.

SEPS ARGON

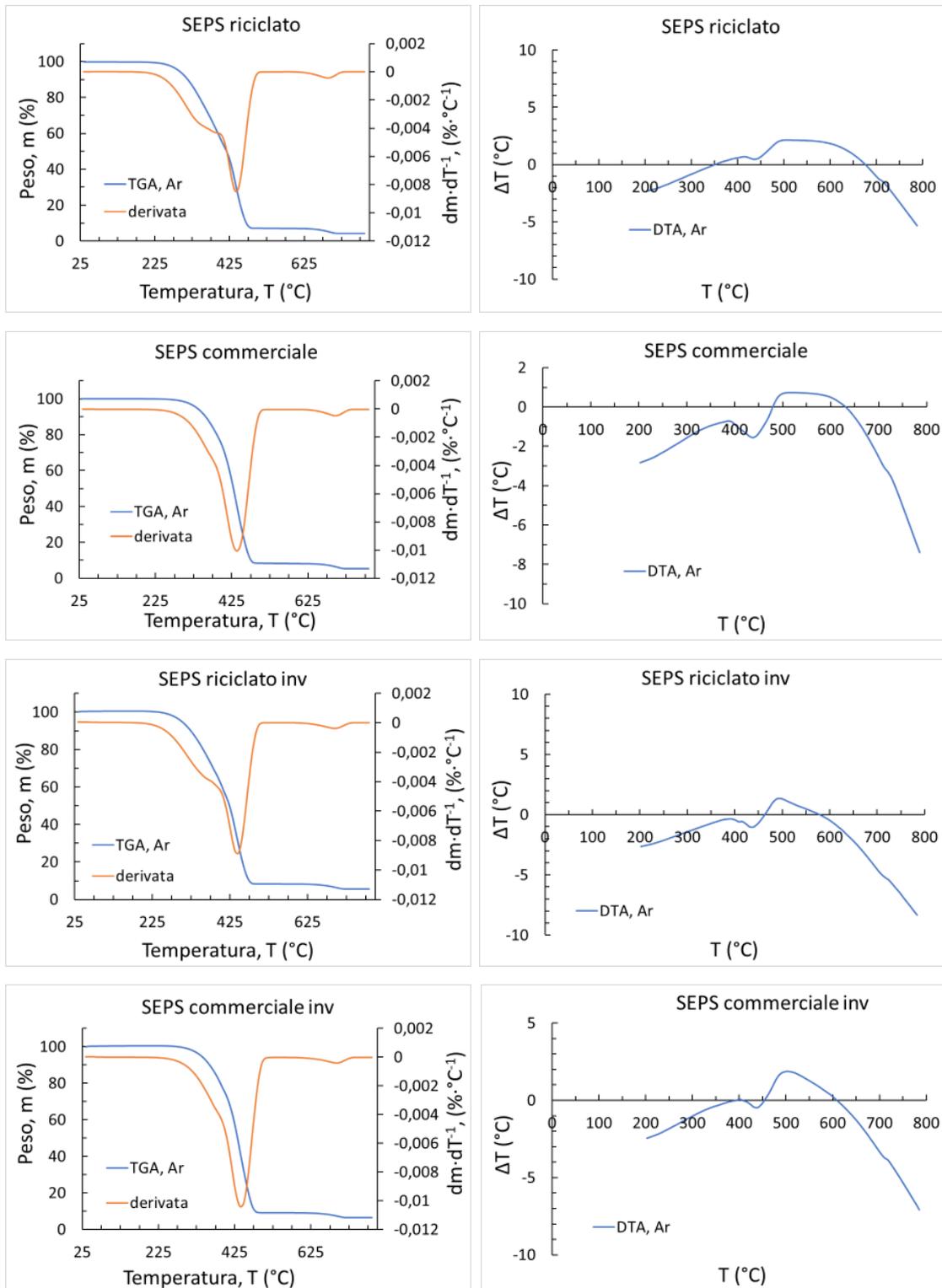


Figura 60: TGA, DTGA e DTA per SEPS in argon

È stata condotta una dettagliata analisi per individuare i punti di onset, i diversi residui e i massimi della curva DTGA per fornire un'accurata attribuzione per ogni materiale; essi sono stati riassunti nella tabella 4.

Tabella 4: caratteristiche salienti di TGA e DTGA del SEPS analizzato in argon

Materiale SEPS Argon	TGA onset (°C)	DTGA Temperature (°C)			TGA Residuo in peso (%)	
		Flesso/Spalla (misura poco accurata)	Primo massimo	Secondo massimo	Dopo primo massimo	Dopo secondo massimo
Commerciale	269,0	363,9 (flesso)	461,1	698,3	7,65	4,55
Riciclato	227,8	369,4 (spalla)	444,4	691,7	6,67	3,90
Commerciale invecchiato	280,9	383,8 (flesso)	462,6	692,6	8,80	4,70
Riciclato invecchiato	231,7	361,1 (spalla)	444,4	697,2	7,80	5,60

I termogrammi risultano essere piuttosto simili e, analogamente ai SEBS, si possono fare considerazioni riguardo l'effetto del riciclo sulla stabilità termica e l'effetto dell'invecchiamento sulla stabilità termica.

Per quanto riguarda la prima, la principale differenza tra il SEPS commerciale e riciclato risiede nella posizione dell'onset della TGA, il quale è anticipato nettamente per il riciclato (la decomposizione inizia prima) e la forma del primo picco di degradazione della DTGA; quest'ultimo mostra solo un flesso per il commerciale mentre si ottiene una spalla pronunciata per il riciclato (ciò indicherebbe che le prime fasi di degradazione siano maggiormente rilevanti nel caso del riciclato).

Inoltre, dopo il primo picco DTGA di degradazione dovrebbe rimanere carbonato di calcio e char; il secondo picco DTGA corrisponde a una diminuzione di peso del 40% circa che non corrisponde alla diminuzione di peso teorica dovuta alla decomposizione del carbonato di calcio (56%): di conseguenza, il secondo picco è comunque attribuibile alla decomposizione del carbonato ma la diminuzione di peso riguarda solo una parte del campione poiché il char non subisce alterazioni in atmosfera inerte.

Per la seconda considerazione, invece, sia nel caso del SEPS commerciale sia nel caso del corrispettivo riciclato, l'invecchiamento non comporta modifiche significative del termogramma; le differenze sui valori di onset per la degradazione sono poco evidenti data l'incertezza nella misura dell'onset. I residui in peso dopo la degradazione in TGA sembrano percentualmente più rilevanti rispetto a quanto accade prima dell'invecchiamento, mentre le riduzioni percentuali in peso sono più modeste. Questo sembra indicare che dopo l'invecchiamento il processo di degradazione della componente polimerica che avviene durante la TGA condotta in atmosfera inerte lascia un residuo carbonioso maggiormente consistente.

Le curve DTA evidenziano come il processo di degradazione termica della componente polimerica è associata ad un chiaro fenomeno endotermico.

In figura 61, vengono illustrati i grafici relativi a TGA, DTGA e DTA per i quattro SEPS analizzati in ambiente ossidante.

SEPS ARIA

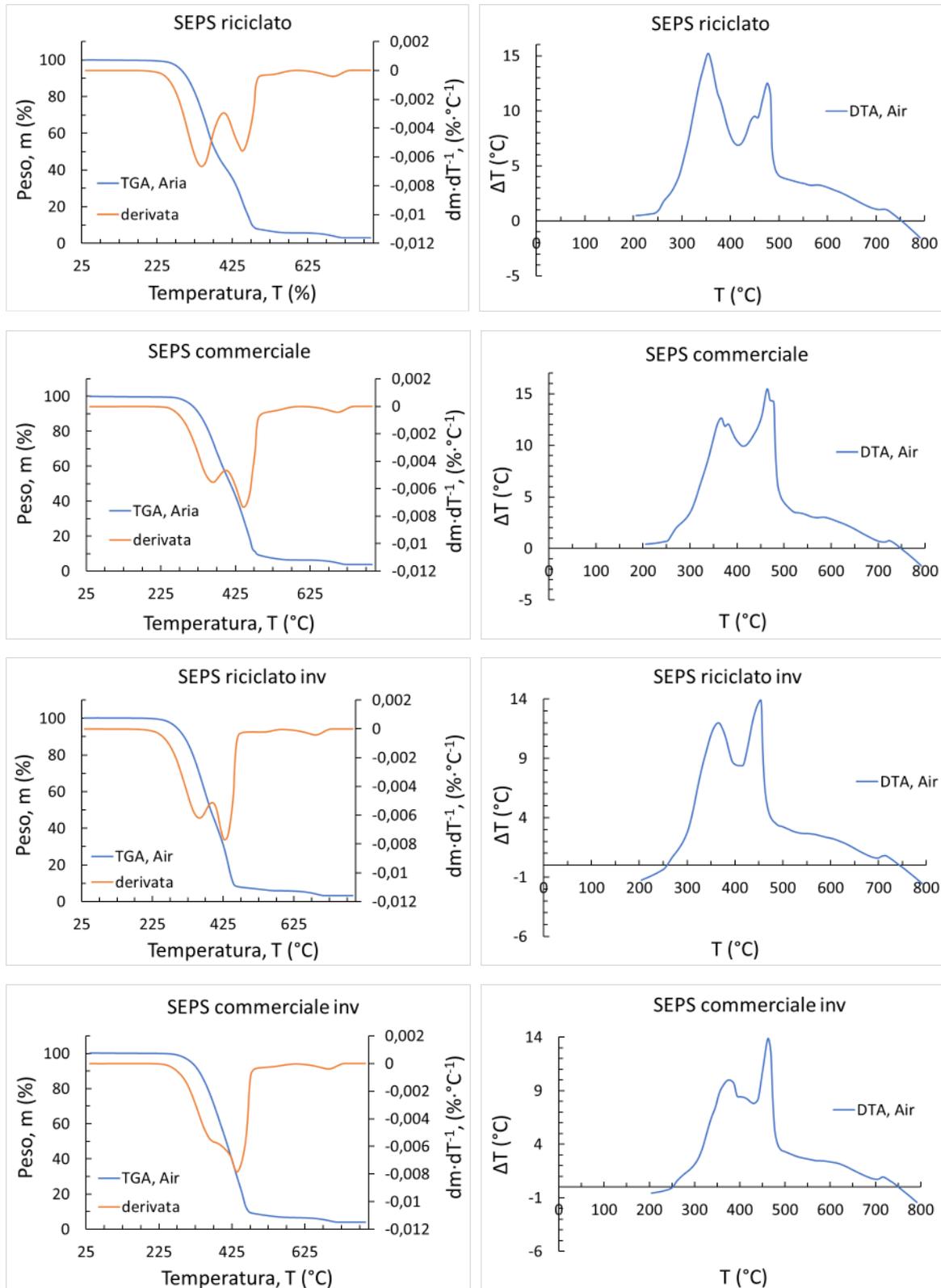


Figura 61: TGA, DTGA e DTA per SEPS in aria

Le caratteristiche principali, come nel caso sopraindicato riferito all'ambiente ossidante, sono state rappresentate nella tabella 5.

Tabella 5: caratteristiche salienti di TGA e DTGA del SEPS analizzato in aria

Materiale SEPS Aria	TGA onset (°C)	DTGA Temperature (°C)			TGA Residuo (%)	
		Spalla (misura non accurata) Massimo primo picco sovrapposto al secondo	Secondo massimo	Terzo massimo	Dopo secondo massimo	Dopo terzo massimo
Commerciale	258,3	389,0 (picco)	446,1	697,2	6,7	3,3
Riciclato	241,7	344,4 (picco)	452,8	697,2	5,0	2,8
Commerciale invecchiato	269,1	369,1 (spalla)	436,8	692,6	5,9	2,9
Riciclato invecchiato	241,7	352,8 (picco)	430,5	683,3	5,6	2,2

Anche in questo caso si osservano dei termogrammi senza vistose differenze.

Per quanto riguarda l'effetto del riciclo sulla stabilità termo-ossidativa, le principali differenze tra SEPS commerciale e SEPS riciclato risiedono nella posizione dell'onset della curva TGA e del primo doppietto della DTGA poiché essi sono anticipati nettamente per il riciclato (la decomposizione inizia prima). Anche la forma del primo picco strutturato di degradazione della DTGA presenta differenze. Essa evidenzia due picchi sovrapposti di cui il primo è meno intenso del secondo per il commerciale mentre il primo è più intenso del secondo per il riciclato (le prime fasi di degradazione appaiono più rilevanti nel caso del riciclato).

Dopo il primo ed il secondo picco DTGA di degradazione dovrebbe rimanere solo carbonato di calcio poiché il char dovrebbe subire combustione in aria; infatti, il terzo picco DTGA corrisponde a una diminuzione di peso del 50-60% circa che è attribuibile alla diminuzione di peso teorica per la decomposizione del carbonato di calcio (56%).

Per quanto concerne, invece, l'effetto dell'invecchiamento sulla stabilità termo-ossidativa:

- nel caso del SEPS commerciale così come nel caso del riciclato, l'invecchiamento comporta modifiche significative relative al primo doppietto: il primo massimo diventa una spalla poco visibile a seguito dell'invecchiamento del materiale commerciale mentre il primo massimo del doppietto si riduce molto di intensità e diventa meno intenso del secondo nel caso del riciclato. In entrambi i casi sembra che il primo massimo del doppietto sia dovuto ad un fenomeno di degradazione che avviene durante l'invecchiamento e quindi non si replica durante l'analisi condotta su campioni invecchiati;

- il secondo picco del doppietto risulta anticipato dopo l'invecchiamento sia del commerciale sia del riciclato: in conclusione l'invecchiamento sembra aver causato in qualche misura fenomeni di degradazione termo-ossidativo;
- le differenze sui valori di onset per la degradazione nella curva TGA (leggero aumento) sono poco significative data l'incertezza nella misura dell'onset;
- i residui in peso dopo l'invecchiamento sono congruenti con la decomposizione del carbonato di calcio: il terzo picco DTGA corrisponde a una diminuzione di peso del 50-60% circa che corrisponde alla diminuzione di peso teorica per il carbonato di calcio (56%).

Di seguito viene illustrato, in figura 62, il confronto tra gli spettri di diffrazione di raggi X, che risulta essere coincidente con quanto visto per i SEBS.

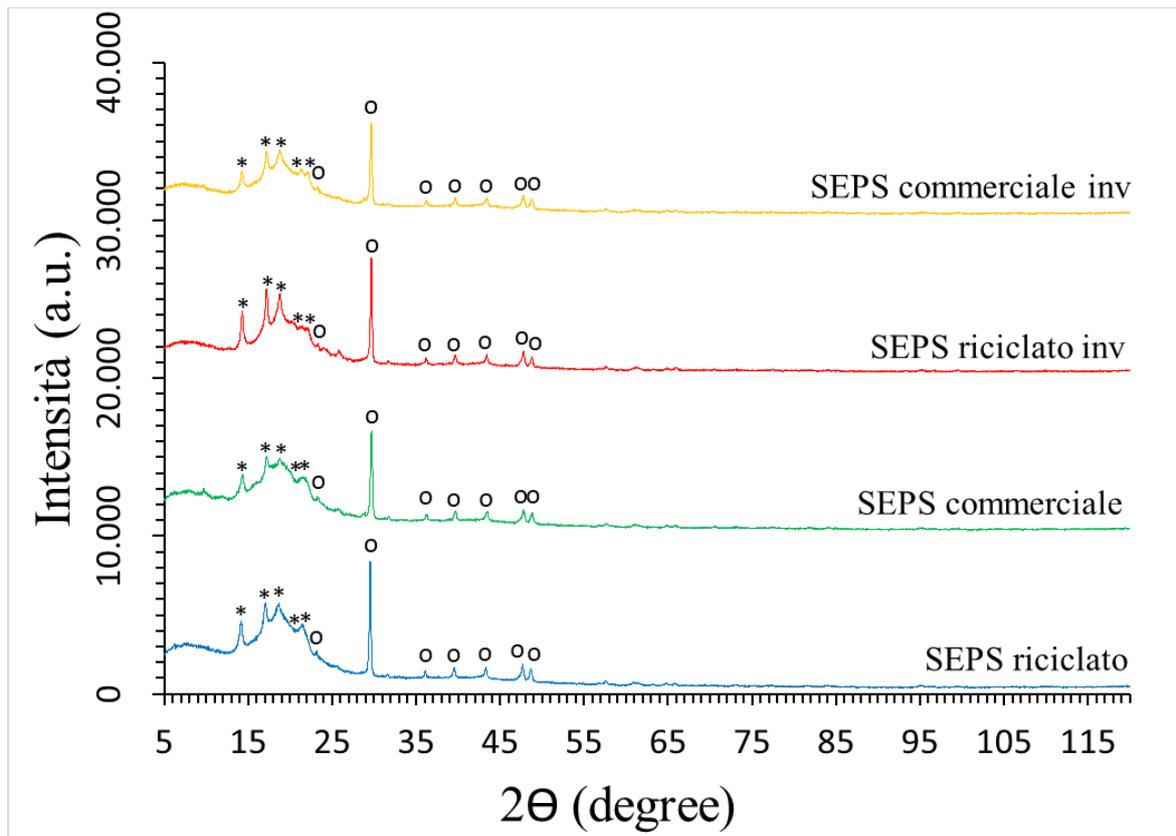


Figura 62: diffrattogramma di raggi X (SEPS), indicando con "*" i segnali attribuibili al polipropilene e con "o" i segnali attribuibili alla calcite

Spostando l'attenzione su quanto ottenuto per la spettroscopia ad infrarossi, lo spettro ha riportato gli andamenti presenti nella figura 63:

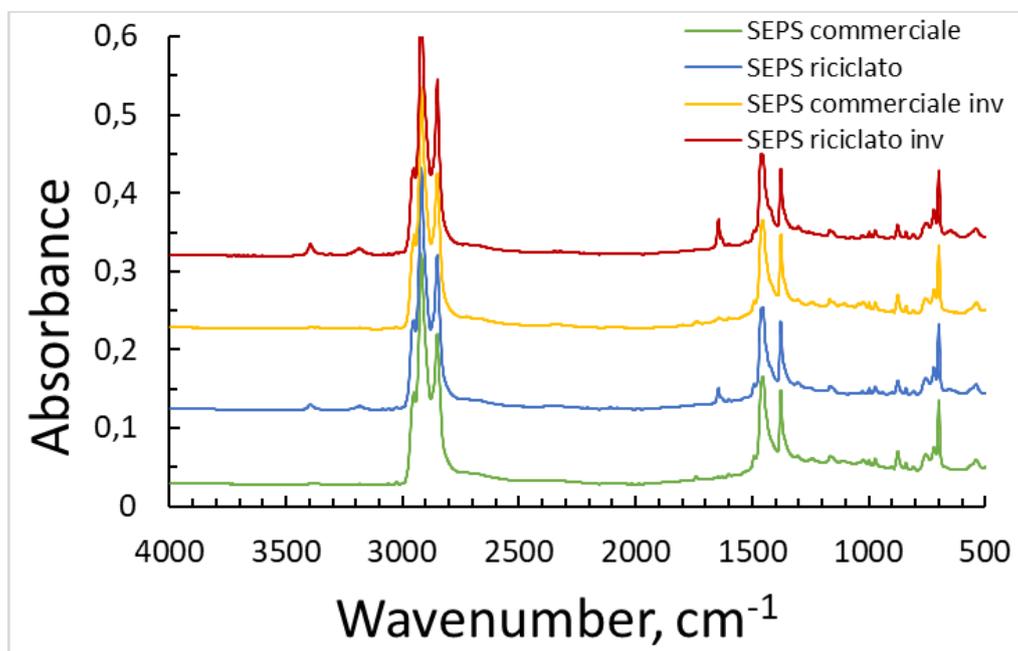


Figura 63: spettri IR per SEPS

Come per i SEBS, è stata rappresentata l'assorbanza, ossia l'inverso della riflettanza, in funzione del numero d'onda espresso in cm^{-1} .

In base ai dati riportati in letteratura, è stato possibile giungere ad una possibile attribuzione dei picchi presenti, come illustrato nella tabella 6:

Tabella 6: attribuzione dei picchi presenti negli spettri IR di SEPS commerciale e riciclato

SEPS COMMERCIALE		
SEGNALI (cm^{-1})	ATTRIBUZIONE	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI
3025-3090 (tre bande deboli)	Stretching dei legami C-H dell'anello benzenico	[37]
2935, 2900, 2833 (tre bande intense parzialmente sovrapposte)	Stretching dei legami C-H delle catene alifatiche	[42]; [37]; [38]; [39]
1495 (debole), 1460 (forte)	Stretching dei legami C=C dell'anello benzenico	[40]; [37]
1370 (forte)	Bending del legame C-H del gruppo CH_3	[40]; [37]
1150-1170 (debole)	Stretching dei legami C-O, possibilmente di plasticizzanti contenenti ftalati	[36] p 275

Tre deboli bande intorno a 1000	Tentativamente attribuibili allo stretching di legami C-H e C-O nei plasticizzanti	[39]
870 (media)	Tentativamente attribuito a additivi del tipo ftalati	[36] p 275
755 (debole), 698 (forte), 535 (debole)	Bending di legami C-H fuori dal piano	[37]
SEPS RICICLATO		
SEGNALI (cm^{-1})	ATTRIBUZIONE	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI
3400 (debole e larga)	Stretching gruppi O-H tentativamente attribuibili a plasticizzanti di tipo alcool-etero, legami idrogeno intermolecolari dovuti a legami idrogeno di gruppi O-H	[36] p 274; [37]
3185 (debole e larga)	Legami idrogeno intermolecolari dovuti a gruppi O-H (possibilmente plasticizzanti)	[36] p 95
3025-3090 (tre bande deboli)	Stretching dei legami C-H dell'anello benzenico	[37]
2935, 2900, 2833 (tre bande intense parzialmente sovrapposte)	Stretching dei legami C-H delle catene alifatiche	[42]; [37]; [39]; [38]
1645 (debole)	Stretching dei legami C=C di ftalati (plasticizzanti)	[43]; [36] p 275
1495 (debole), 1460 (forte)	Stretching dei legami C=C dell'anello benzenico	[37]; [40]
1370 (forte)	Bending del legame C-H del gruppo CH_3	[37]; [40]
1150-1170 (debole)	Stretching dei legami C-O, possibilmente di plasticizzanti contenenti ftalati	[36] p 275
Tre deboli bande intorno a 1000	Tentativamente attribuibili allo stretching di legami C-H e C-O nei plasticizzanti	[39]
870 (media)	Tentativamente attribuito a additivi del tipo ftalati	[36] p 275
755 (debole), 698 (forte), 535 (debole)	Bending di legami C-H fuori dal piano	[37]

Alcuni dei segnali presenti negli spettri IR sono riconducibili ai legami chimici presenti nel blend polimerico di SEPS e PP. Inoltre, nello spettro del SEPS commerciale possono essere attribuiti ad additivi, quali ftalati o additivi di tipo alcoolico, le tre bande intorno a 1000 cm^{-1} , una banda a 870 cm^{-1} ed una nel range $1150-1170 \text{ cm}^{-1}$. Nello spettro del SEPS prodotto con materiale di riciclo possono essere attribuiti ad additivi deboli segnali aggiuntivi a 3400, 3185 e 1645 cm^{-1} .

In conclusione, il materiale realizzato con materiale di riciclo presenta una composizione chimica più complessa ed un maggior carico di additivi, come già avvenuto per i SEBS. Inoltre, dopo l'invecchiamento, entrambi i materiali non presentano variazioni dello spettro IR.

Infine, per la parte di carattere termo-chimico e microstrutturale dei SEPS, è stata condotta un'analisi di spettroscopia Raman, come evidenziato in figura 64.

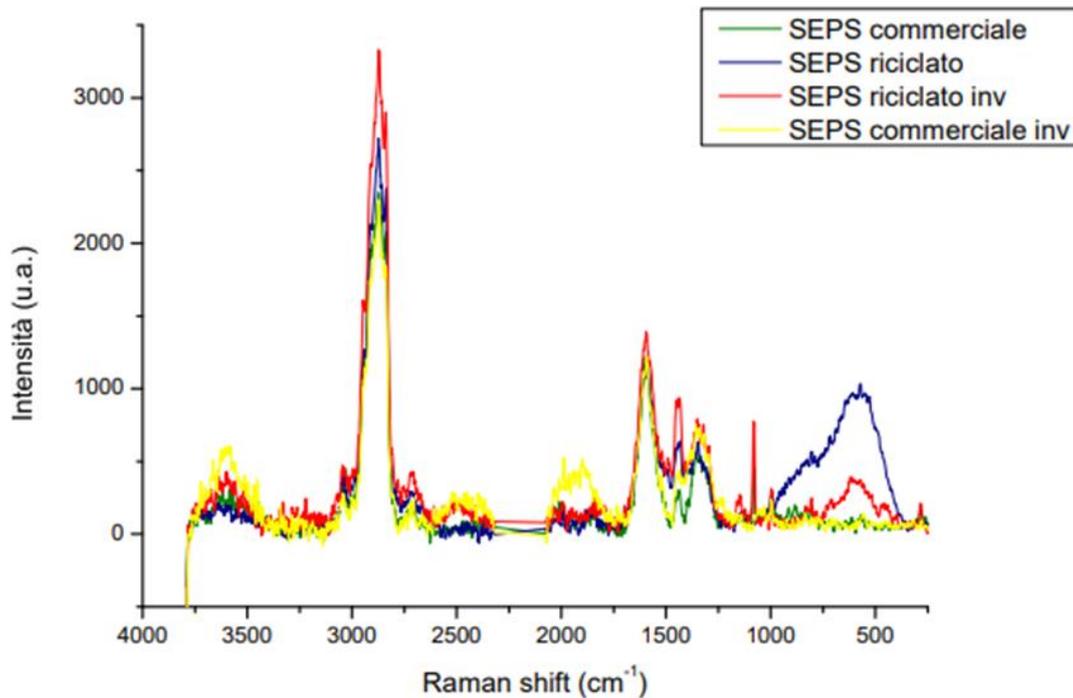


Figura 64: spettri IR per SEPS

La spettroscopia Raman dimostra che stesse considerazioni circa l'effetto del riciclo ed invecchiamento presentate precedentemente per i SEBS valgono in egual misura anche per i materiali SEPS.

4.2 Caratterizzazione meccanica e misure di densità degli elastomeri termoplastici

I quattro tipi di materiale forniti dall'azienda A (SEBS commerciale, SEBS riciclato, SEPS commerciale e SEPS riciclato) sono stati soggetti alle prove meccaniche discusse nel capitolo precedente, comprendenti misurazioni di durezza, resistenza alla trazione, resistenza alla lacerazione e set di compressione, come pure a misure di densità. Si è conclusa questa parte di indagine sperimentale con due ulteriori test, ossia il bending e il tension stress.

4.2.1 Copolimeri SEBS (commerciali, riciclati, invecchiati in aria)

Nella tabella 7 sono di seguito riportati, in sintesi, i risultati della misura di densità. Per quanto concerne i materiali SEBS, i valori ottenuti rispettano gli standard richiesti per questa categoria di elastomeri termoplastici, rendendo tale materiale idoneo per applicazioni interne delle vetture.

Tabella 7: densità SEBS

SEBS	Densità (g/cm^3)
SEBS COMMERCIALE	0,983
SEBS RICICLATO	0,963
SEBS COMMERCIALE E INVECCHIATO	0,985
SEBS RICICLATO E INVECCHIATO	0,962

Si può notare che la densità non cambia tra un materiale e il corrispettivo invecchiato. Così pure non compaiono significative variazioni tra il commerciale e il materiale con contenuto di riciclato nonostante il valore diminuisca. Tutti i valori sono del medesimo ordine di grandezza.

Tabella 8: caratteristiche meccaniche misurate e relative deviazioni standard dei SEBS

Comparison 1-SEBS				
Characteristics	SEBS commerciale	SEBS riciclato	SEBS commerciale invecchiato	SEBS riciclato invecchiato
Hardness [ShA]	82,9±0,59	79,6±0,31	82,1±0,08	77,5±0,35
Hardness [μ IRHD]	87,5±0,53	87,6±0,81	86,8±0,85	86,9±0,58
Tensile strenght [Mpa]	11,8±0,39	6,8±0,24	11,9±0,37	7,5±0,35
Elongation at break [%]	705,28	548,72	755,58	591,93
Tear strenght [N/mm] C	40,5±0,8	35,6±0,76	40,8±1,2	40,0±0,46
Tear strenght [N/mm] T	20,5±0,34	17,1±0,46	22,2±0,44	19,8±0,21
Compression set 22h [%] a 70°C	62,3	66,0		
Compression set 72h [%] a 100°C	86,0	88,9		

In tabella 8, vengono evidenziati i risultati delle prove meccaniche per i quattro materiali SEBS con le analoghe deviazioni standard dei valori ottenuti. Per quanto riguarda le prove di trazione, sono indicati sia il carico di rottura sia l'allungamento percentuale a rottura terminando appunto con la frattura dei provini stessi.

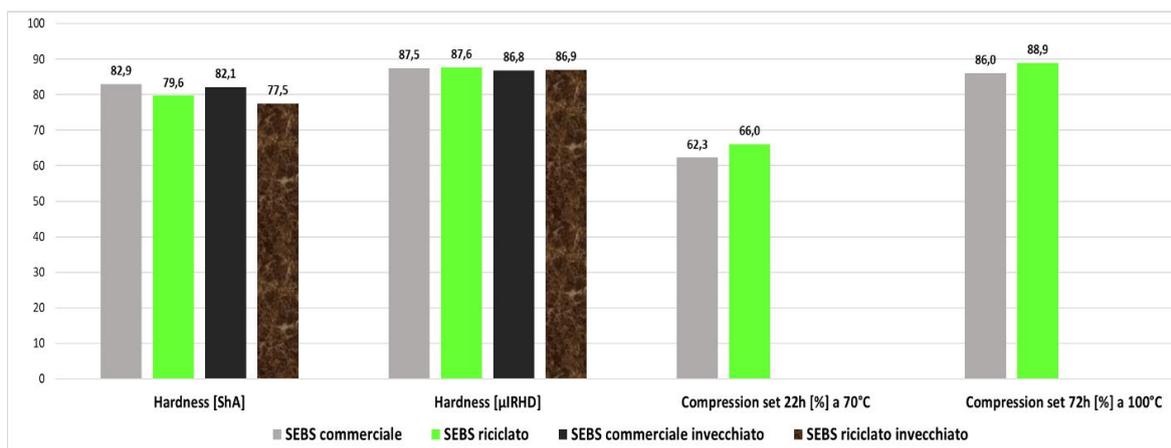


Figura 65: prove meccaniche di durezza e compression set per SEBS

Come mostrato in figura 65, è evidente che il SEBS riciclato presenti valori leggermente inferiori di durezza sia per la Shore A che per la Micro-IRHD rispetto al corrispondente materiale commerciale. Secondo quanto dichiarato nella scheda tecnica del fornitore, il valore atteso di durezza Shore A (sia per la miscela vergine che per quella con contenuto riciclato) è di 81 Sh A, con una tolleranza tipica di ± 5 punti rispetto al valore nominale. È pertanto evidente che la variazione riscontrata rispetto al materiale commerciale, è molto contenuta e rientra pienamente nelle tolleranze di misura e di processo previste per questa caratteristica.

Si nota, comunque, un trend molto simile per queste prove tra il commerciale e il materiale con contenuto di riciclo così come tra i materiali a nuovo e i corrispettivi invecchiati. I valori di durezza, infatti non presentano differenze tra materiale commerciale ed invecchiato oppure prima e dopo invecchiamento superiore ai 5 punti.

L'unica nota stonata è rappresentata dai valori di compression set: essi sono decisamente alti, soprattutto per il compression set con durata di 72 ore; bisogna, inoltre, evidenziare il fatto che si hanno peggioramenti di comportamento tra il commerciale e il riciclato in entrambe le prove, rimanendo tuttavia all'interno delle tolleranze previste.

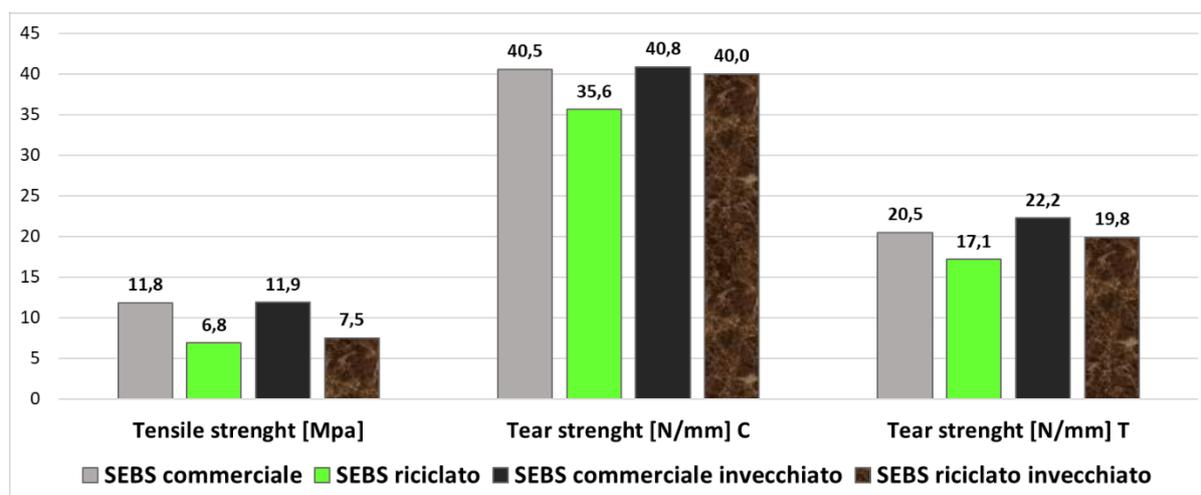


Figura 66: prove meccaniche di resistenza a trazione e tear strength per SEBS

In figura 66, si fa riferimento alla prova di trazione e alle due prove di lacerazione (di tipo C ovvero lacerazione con intaglio ad angolo e di tipo T ovvero lacerazione a pantalone).

Dal grafico si evidenzia un equilibrio dei valori tra il SEBS commerciale e il corrispettivo invecchiato; al contrario, vi è una notevole differenza soprattutto per la prova di trazione tra il commerciale e il SEBS con contenuto di riciclato ma anche tra gli stessi invecchiati. Si osserva quasi un dimezzamento della massima tensione a trazione che un materiale possa sopportare prima della rottura definitiva. Anche i test di tear strength evidenziano (sia pure in misura minore) un peggior comportamento meccanico del materiale riciclato. Questo è dovuto a difetti presenti nelle placchette di materiale riciclato, ossia alla presenza di porosità di dimensioni significative che inducono ad ipotizzare errori avvenuti durante la fase di stampaggio delle stesse.

Paradossalmente il trattamento di invecchiamento condotto su campioni di materiale riciclato sembra migliorare leggermente sia la resistenza a trazione sia il tear strength.

Inoltre, in figura 67, sono state rappresentate le curve sforzo-deformazione dei diversi provini per i quattro SEBS in considerazione e, dunque, facendo riferimento alla prova di trazione: si notano andamenti piuttosto simili tra i provini testati per ciascuno materiale analizzato.

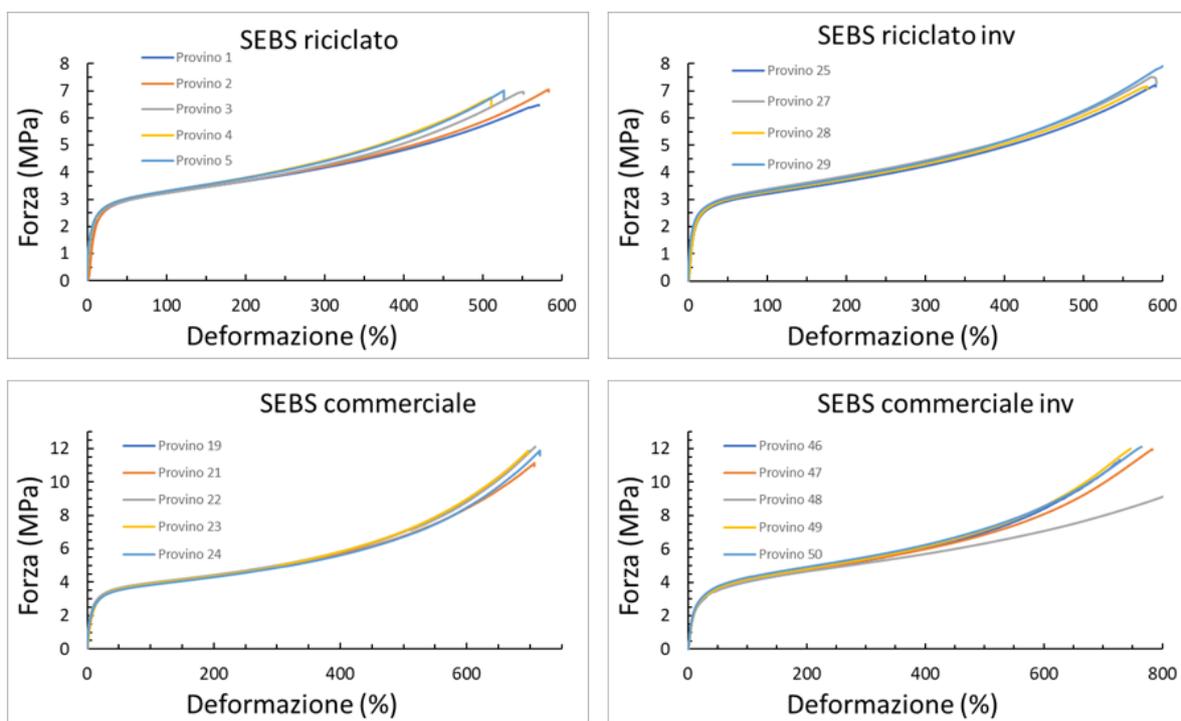


Figura 67: curve sforzo-deformazione provini SEBS

Come per le prove meccaniche sopra descritte, anche per quanto riguarda le lacerazioni, si nota una perdita minima dal SEBS commerciale rispetto a quello green, comunque accettabile.

I campioni SEBS sono stati sottoposti altresì ad invecchiamenti alla luce, visto l'utilizzo per applicazioni che comportano prolungate esposizioni alla luce. Trattandosi a tutti gli effetti di un invecchiamento, i valori riportati si riferiscono solamente ai materiali a nuovo e non anche ai materiali che hanno subito un ulteriore precedente invecchiamento (che invece non sono stati sottoposti a questo test).

In figura 68, è presentato il diagramma che visualizza il ΔE (in funzione dell'energia a cui il materiale è esposto nel corso delle prove), un indicatore fondamentale per le variazioni del colore. Tale valore è calcolato sommando gli scarti quadratici medi di altri parametri, inclusi L^* (luminosità) e i valori di a^* e b^* che determinano la cromaticità del colore (come descritto a pagina 44).

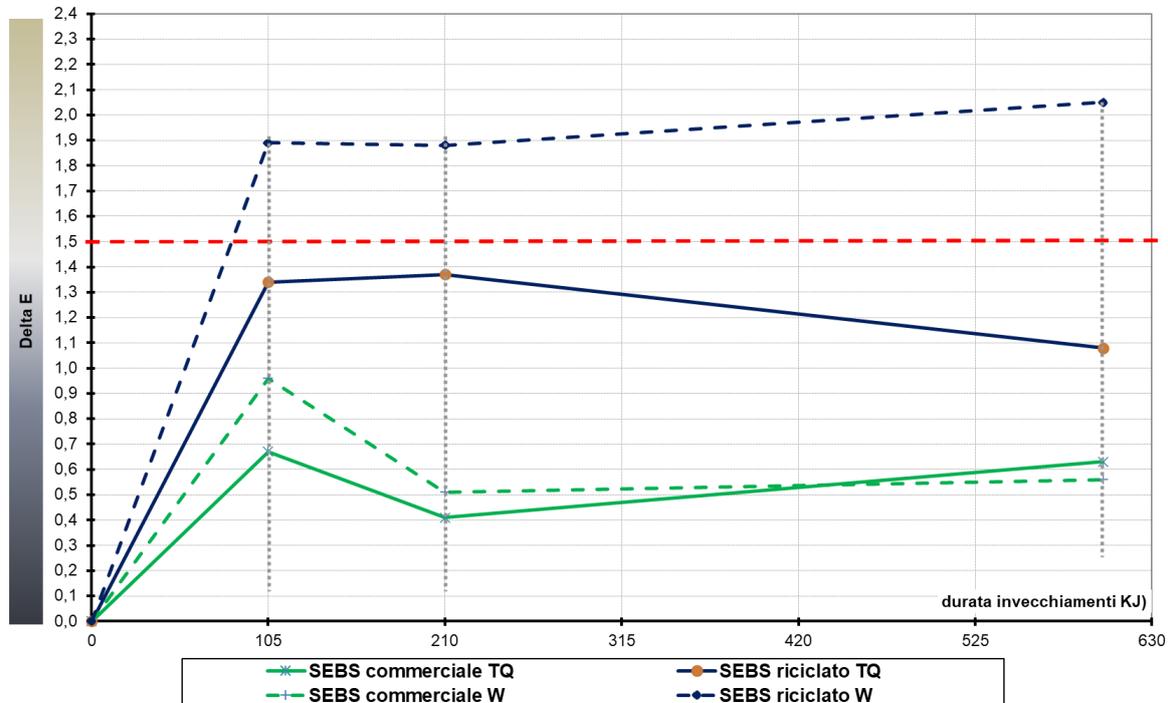


Figura 68: andamenti deltaE SEBS per materiali tal quali (TQ) e dopo lavaggio (W)

Basandosi sull'esperienza acquisita riguardo gli elastomeri termoplastici, si stabilisce che il valore del ΔE deve essere inferiore o uguale a 1,5 affinché eventuali difetti estetici non siano percepibili ad occhio nudo.

L'obiettivo era, infatti, valutare se questa azione meccanica potesse eliminare eventuali sostanze migranti verso la superficie a seguito dell'irraggiamento.

Pertanto, si può facilmente registrare una buona prestazione per i SEBS commerciali (tal quale e lavato) rimanendo ben al di sotto del limite prestabilito con un andamento quasi costante fino a 601 kJ. Tuttavia, per quanto riguarda i materiali con contenuto di riciclato si hanno andamenti differenti: quello "tal quale" ha una rapida crescita fino a 105 kJ, tendendo a stabilizzarsi fino a 210 kJ per poi diminuire leggermente fino a 601 kJ; quello lavato con acqua e sapone presenta, invece, una brusca crescita oltrepassando il limite consentito già dopo il primo step e continuando ad aumentare fino alla fine del terzo step e quindi non potendo essere applicato concretamente su vettura.

4.2.2 Copolimeri SEPS (commerciali, riciclati, invecchiati in aria)

Sono stati esaminati i risultati delle prove meccaniche sugli elastomeri termoplastici in oggetto, riguardanti le applicazioni per esterno delle vetture, ad esempio i cantonali e incapsulamento vetri.

Tabella 9: densità SEPS

SEPS	Densità ($\frac{g}{cm^3}$)
SEPS COMMERCIALE	0,935
SEPS RICICLATO	0,915
SEPS COMMERCIALE E INVECCHIATO	0,936
SEPS RICICLATO E INVECCHIATO	0,916

All'interno della tabella 9, sono illustrati i valori della misura di densità per i SEPS. Analogamente ai SEBS, si evince che gli invecchiamenti non portano a variazioni notevoli rispetto al materiale "a nuovo"; il SEPS con contenuto di riciclo presenta un valore leggermente inferiore rispetto al materiale commerciale. Tuttavia, sono risultati molto simili tra loro e caratteristici, in generale, degli elastomeri termoplastici.

Tabella 10: caratteristiche meccaniche misurate e relative deviazioni standard dei SEPS

Comparison 2- SEPS				
Characteristics	SEPS commerciale	SEPS riciclato	SEPS commerciale invecchiato	SEPS riciclato invecchiato
Hardness [ShA]	61,6±1,31	63,5±0,22	63,0±0,39	60,2±0,72
Hardness [μ IRHD]	73,4±0,27	75,8±0,89	70,2±0,86	75,3±0,49
Tensile strenght [Mpa]	9,4±0,28	8,4±0,29	9,3±0,27	8,7±0,22
Elongation at break [%]	810,98	801,5	863,8	823,4
Tear strenght [N/mm] C	26,2±0,4	27,9±0,62	27,8±0,92	29,5±0,39
Tear strenght [N/mm] T	12,1±0,25	12,6±0,11	14,1±0,11	14,0±0,15
Compression set 22h [%] a 70°C	36,5	52,0		
Compression set 72h [%] a 100°C	71,4	77,8		

In tabella 10, sono riassunti i risultati ottenuti per le prove meccaniche dei quattro materiali SEPS con le rispettive deviazioni standard. È stata evidenziata, inoltre, la percentuale di allungamento a rottura dei provini per le prove di trazione terminando quindi con la loro frattura definitiva.

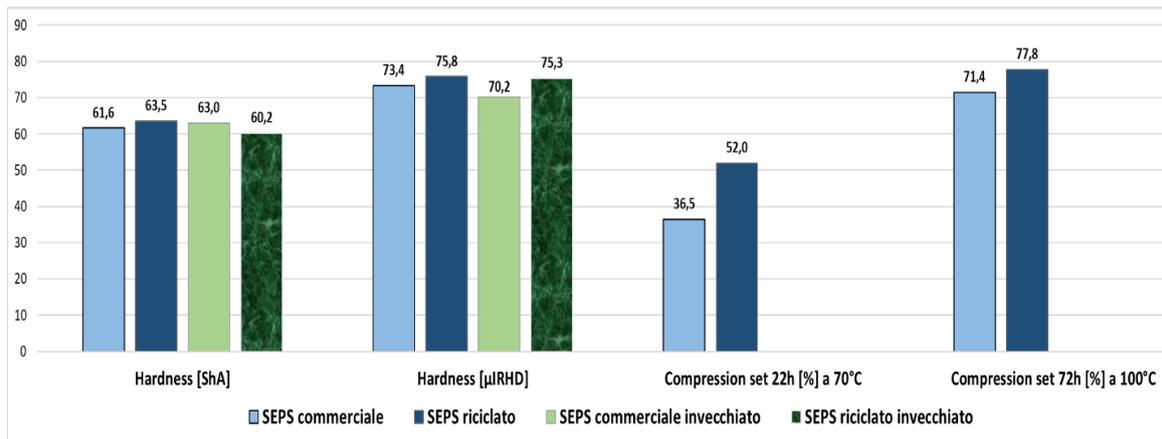


Figura 69: prove meccaniche di durezza e compression set per SEPS

In figura 69, vengono mostrati i risultati delle prove di durezza e di compression set per i materiali SEPS. In particolare, per quanto riguarda le durezza, si ha una quasi perfetta coincidenza sia tra i commerciali e i materiali green che tra i rispettivi materiali post invecchiamento. Nella scheda tecnica del fornitore dell'azienda A, infatti, si fa riferimento a valori per la durezza Shore A di 60 e 61 rispettivamente per il SEPS commerciale e per il SEPS green: quindi perfettamente in linea con i risultati ottenuti nel presente studio di tesi.

Differenze piuttosto importanti si possono, invece, notare per le prove dei compression set: sia per la prova di 22 ore sia per quella di 72 ore vi è un peggioramento di comportamento del materiale riciclato rispetto al materiale commerciale. Infatti, più i valori sono bassi e più alta sarà l'efficienza dei materiali studiati.

Nel test più breve, in particolare, è presente una differenza molto spiccata (di ben 15,5 punti), evidenziando un netto peggioramento per il materiale con contenuto di riciclato.

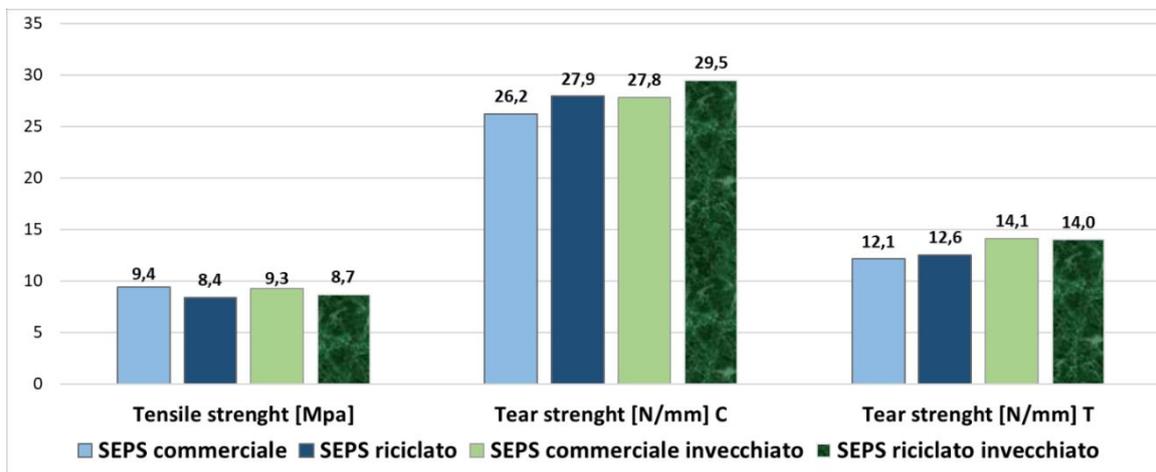


Figura 70: prove meccaniche di resistenza a trazione e tear strength per SEPS

Nella figura 70, si fa riferimento alla prova di trazione, riportando il valore di tensione massima che il materiale è in grado di subire prima della rottura, espresso in Mpa. Si evidenzia un decadimento delle prestazioni del SEPS con contenuto di riciclato rispetto al commerciale; decadimento, tuttavia, minimo per cui esso può essere considerato accettabile.

Analogamente ai SEBS, sono stati rappresentati gli andamenti delle curve sforzo-deformazione per quanto concerne le prove di trazione, come mostrato in figura 71. Gli andamenti dei diversi provini sono pressoché il medesimo per ciascuno dei 4 grafici illustrati.

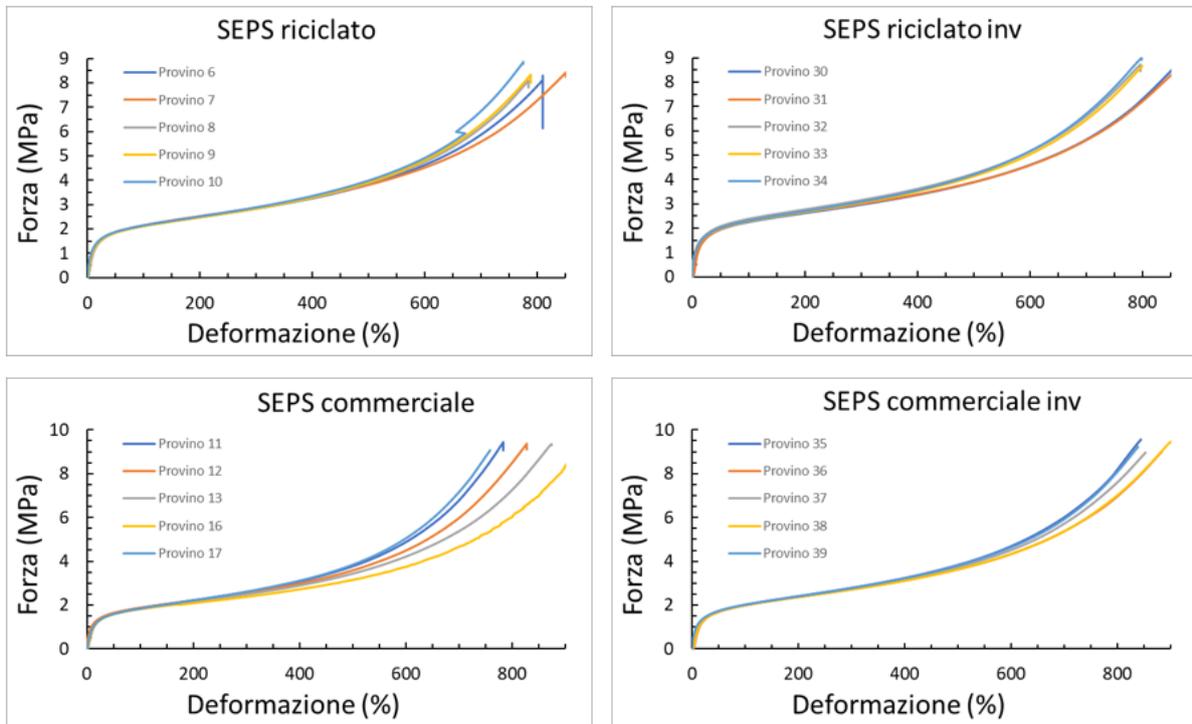


Figura 71: curve sforzo-deformazione provini SEPS

Per quanto riguarda le due prove di lacerazione, il type C e il type T, vi sono valori pressoché omogenei, sottolineando ottime risposte da parte dei materiali green a confronto con quelli commerciali. Stesso discorso vale per i corrispettivi materiali sottoposti ad invecchiamento in camera ad aria climatizzata per 168 ore a 125°C.

Analizzando ora un ulteriore tipo di invecchiamento, è stato possibile valutare la degradazione di materiali che vengono sottoposti ad alte e basse lunghezze d'onda: si tratta dell'invecchiamento alla luce.

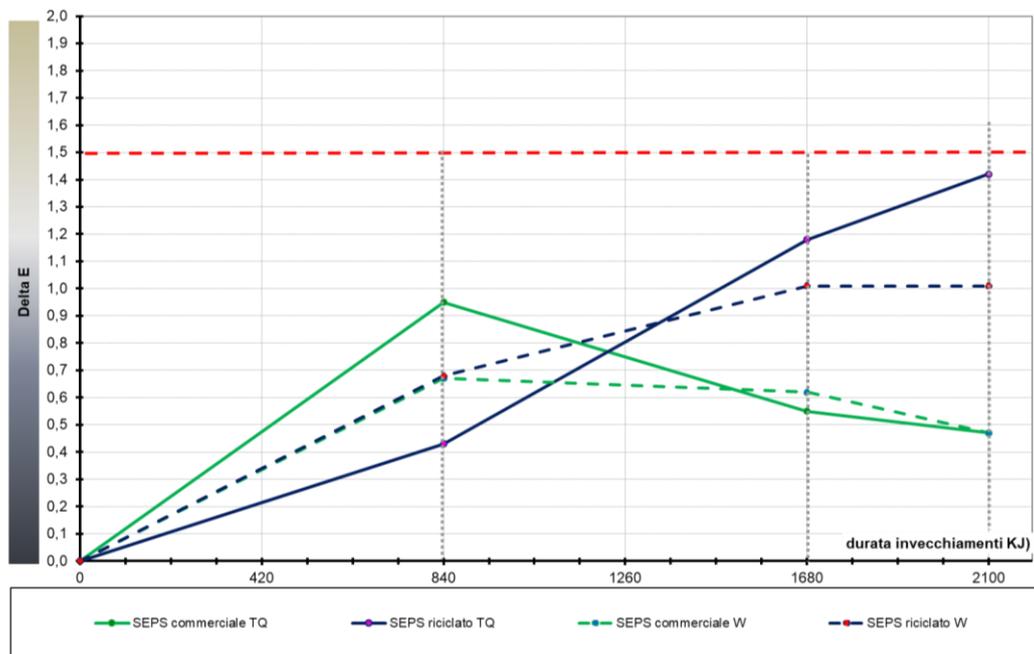


Figura 72: andamenti deltaE SEPS per materiali tal quali (TQ) e dopo lavaggio (W)

In figura 72, vengono presentati gli andamenti del ΔE dei 2 diversi materiali SEPS, evidenziando le eventuali variazioni di colore che possono subire a seguito dell'invecchiamento. Le placchette dei due materiali, come per i SEBS, sono state divise in due parti tramite un segnetto con una penna specifica in grado di scrivere sulla gomma; in questo modo è stato possibile vedere le differenze per ciascuno dei due materiali della parte tal quale e di quella pulita con un tampone di acqua e sapone.

Per il materiale SEPS commerciale, il trend appare piuttosto simile tra il “tal quale” e il lavato, giungendo al medesimo valore al termine del terzo step (2100 kJ). Entrambi rimangono al di sotto della soglia minima corrispondente a $\Delta E = 1,5$, potendo concludere che il SEPS commerciale è perfettamente adatto ad applicazioni per esterni su vettura.

Per quanto riguarda, invece, il materiale con contenuto green, si ha un costante aumento del ΔE rimanendo sempre sotto il limite anche dopo il terzo step di 2100 kJ. Nel caso del SEPS riciclato tal quale l'aumento è più marcato, probabilmente uscendo dal limite nel caso in cui si continuasse l'invecchiamento oltre i 2100 kJ; mentre, per la parte lavata, vi è una crescita quasi costante fino al secondo step di 1680 kJ, per poi rimanere pressoché invariato tra il secondo e il terzo step.

4.2.3 Bending e tension stress test conclusivi

Per completare la trattazione termo-meccanica dei materiali considerati in questa tesi, è stato deciso di effettuare due ulteriori test, ossia il bending e il tension stress, comunemente utilizzati internamente a Stellantis.

Tabella 11: risultati bending e tension stress test

POLIMERS	% GREEN	tension test 100% elongation		bending test on 4 mm diameter		NOTE
		test 1	test 2	test 1	test 2	
SEPS	0	OK 168 h	OK 168 h	OK 168 h	OK 168 h	no porosity
SEPS	70	OK 168 h	OK 168 h	OK 168 h	OK 168 h	no porosity
SEBS	0	OK 168 h	OK 168 h	OK 168 h	OK 168 h	no porosity
SEBS	0	KO 96 h	KO 96 h	OK 168 h	OK 168 h	no porosity
SEBS	65	KO 24h	KO 24h	KO 96h	KO 96h	no porosity
SEBS	65	KO 168 h	KO 168 h	----	----	no porosity
SEBS	0	OK 168 h	OK 168 h	OK 168 h	OK 168 h	no porosity
SEBS	52	KO 48h	KO 96h	KO 96h	KO 96h	porosity
SEBS	0	OK 168 h	OK 168 h	OK 168 h	OK 168 h	no porosity
SEBS	47	OK 168 h	OK 168 h	KO 168h	KO 168h	porosity
SEPS	0	OK 168 h	OK 168 h	OK 168 h	OK 168 h	no porosity
SEPS	51	OK 168 h	OK 168 h	OK 168 h	OK 168 h	no porosity
SEBS	0	KO 24h	KO 24h	KO 168h	KO 168h	no porosity

Nella tabella 11, sono stati riportanti i risultati dei due test per tutti i materiali forniti dall'azienda A, evidenziando il tipo di polimero principale di cui sono costituiti, la percentuale di contenuto di riciclato presente e un'eventuale presenza di difetti sulle placchette degli stessi materiali.

Con il colore blu sono stati indicati i 4 materiali caratterizzati nel dettaglio: per quanto riguarda i SEPS ci sono state ulteriori conferme sulla possibilità di sostituire lo standard materiale commerciale con il corrispettivo contro-tipo green, nonostante i comprensibili leggeri peggioramenti di alcune caratteristiche meccaniche.

Per quanto concerne i materiali SEBS, vi è la conferma dell'ipotesi avvalorata durante l'arco delle prove meccaniche effettuate e, inoltre, facilmente documentata tramite l'utilizzo del microscopio ottico, ossia della presenza di porosità nelle placchette del materiale SEBS riciclato.

Queste porosità sono dovute ad errori avvenuti in fase di stampaggio, comportando delle anomalie per i valori ottenuti in alcune prove e, nel caso del bending test, non superando la prova: essi, infatti, si sono lacerati poco prima delle 168 ore.

5 Conclusioni

L'obiettivo di questo studio è rappresentato dalla caratterizzazione chimico-meccanica di elastomeri termoplastici riciclati, ottenuti utilizzando scarti post-industrial e post-consumer, con la finalità di essere impiegati come sostituti dei corrispondenti materiali commerciali. Le ragioni per cui è stata condotta questa ricerca riguardante applicazioni per interni ed esterni su vettura sono varie, comprendendo aspetti economico-ambientali fondamentali. Sono state, infatti, introdotte normative per promuovere l'utilizzo di materiali riciclati nell'industria automobilistica al fine di ridurre l'impatto ambientale del settore. D'altronde, l'aumento della produzione e del consumo di materiali plastici, spesso derivati da fonti non rinnovabili come il petrolio, unito al progressivo esaurimento delle risorse naturali, ha contribuito a una diminuzione della domanda di plastica vergine, favorendo così il riciclo dei materiali plastici per ridurre l'inquinamento da rifiuti plastici e l'impatto ambientale complessivo.

Nel corso di questa tesi, sono stati confrontati materiali elastomerici termoplastici forniti dall'azienda A, e se ne è valutato il possibile utilizzo per applicazioni autoveicolistiche. Tali materiali sono costituiti da miscele di elastomeri termoplastici del tipo SEBS o SEPS, miscelati con PP semicristallino, con cariche e con additivi. Le formulazioni costituite interamente da materiali vergini sono state confrontate con formulazioni contenenti PP riciclato.

La caratterizzazione condotta in termini di composizione, microstruttura, stabilità termica, stabilità termo-ossidativa e caratteristiche meccaniche ha evidenziato solo contenute differenze tra i materiali commerciali e le formulazioni contenenti materiale riciclato.

Le indagini condotte con tecniche di spettroscopia infrarossa e Raman hanno evidenziato la presenza dei legami chimici caratteristici della struttura di questi materiali polimerici (SEBS, SEPS, PP) nonché la presenza di legami chimici attribuibili ad additivi presumibilmente appartenenti alla categoria dei plasticizzanti. Il contenuto di tali additivi è risultato leggermente superiore nel caso delle formulazioni contenenti materiale riciclato.

Mediante tecniche di diffrazione di raggi X si è accertata la presenza di calcite in tutte le formulazioni esaminate. Tali materiali palesemente contengono anche carbon black, ma tale sostanza non è stata rilevata mediante le tecniche analitiche sopra menzionate, presumibilmente perché presente in quantità inferiori alle soglie di rilevabilità caratteristiche di queste metodiche analitiche.

Le indagini relative alla stabilità termica e termo-ossidativa (condotte con tecniche TGA/DTA) hanno evidenziato solo differenze contenute tra i materiali commerciali tradizionali e quelli realizzati con l'apporto di materiale di riciclo. Si è riscontrato che il processo di degradazione termica è leggermente anticipato e coinvolge più steps nel caso delle formulazioni contenenti materiale riciclato. Tale differenza diventa maggiormente rilevante quando si esamina il comportamento al riscaldamento in ambiente ossidante poiché i tracciati TGA sono maggiormente differenti, i prodotti con materiale di riciclo presentano curve maggiormente strutturate che evidenziano la presenza di componenti con differente sensibilità all'ossidazione. Le analisi sono state ripetute dopo invecchiamento dei materiali in camera climatica. Le differenze tra materiale commerciale e materiale parzialmente riciclato sopra riportate si sono leggermente accentuate a seguito dell'invecchiamento. Ciò sembrerebbe indicare che le formulazioni contenenti materiale riciclato subiscono qualche processo di alterazione durante l'invecchiamento artificiale, cosa che non si riscontra nel caso dei materiali commerciali.

Le indagini condotte mediante microscopia ottica hanno evidenziato la presenza di difetti evidenti (porosità) nel caso del materiale a base SEBS contenente PP riciclato, mentre tali difetti risultano assenti in tutti gli altri materiali esaminati. La presenza di tali difetti comporta una

leggera diminuzione di durezza ed una più marcata diminuzione della resistenza a trazione. Al contrario, nel caso delle formulazioni contenenti SEPS non si sono evidenziati effetti negativi dovuti all'uso di materiale di riciclo. D'altra parte, altri test meccanici che sono condotti, come routine, presso l'azienda automobilistica Stellantis (tear strength, compression set) non hanno evidenziato alcun effetto negativo attribuibile all'uso di materiali di riciclo sia nel caso di formulazioni contenenti SEBS sia nel caso di formulazioni contenenti SEPS.

Le prove meccaniche sono state ripetute su tutte le formulazioni in esame dopo invecchiamento artificiale in camera climatica. In tutti i casi si è riscontrata una sostanziale invarianza delle caratteristiche meccaniche, il che consente di concludere che nessun materiale ha subito processi di degradazione nelle condizioni adottate per il test di invecchiamento artificiale.

Sono stati infine eseguite prove di invecchiamento causato dall'esposizione alla luce. Le variazioni di colore conseguenti a questo tipo di invecchiamento sono risultate contenute in tutti in casi ad eccezione della formulazione contenente SEBS e materiali di riciclo che mostra variazioni di colore al di fuori della norma.

Infine, si può concludere come i materiali riciclati SEPS forniti dall'azienda A siano idonei a sostituire i materiali commerciali comunemente impiegati per le applicazioni per esterni su vettura. Per quanto riguarda la formulazione contenente SEBS e materiale riciclato, invece, sarebbe quanto meno necessario uno stampaggio più corretto al fine di eliminare le porosità presenti sulle placchette dei materiali prima di potersi avvalere di un loro effettivo impiego.

Nonostante non siano ancora presenti nelle vetture Stellantis a causa di una omologazione non ancora avvenuta, è ragionevole prevedere che, sulla base dell'analisi di mercato, tali materiali troveranno una loro collocazione nel prossimo futuro, considerando la crescente tendenza dell'industria automobilistica verso l'adozione di materiali riciclabili e riciclati nei processi produttivi.

L'introduzione di questi elastomeri termoplastici riciclati rappresenterebbe, a tutti gli effetti, un primo passo significativo verso una produzione più sostenibile di componenti ingegneristici.

Bibliografia

- [1] M. A. H.R. Shercliff, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2016.
- [2] S. Coppola, «Copolimeri stirenici a blocchi: dalla struttura molecolare alle proprietà fisiche,» 2021.
- [3] «ISO 18064:2022 Thermoplastic Elastomers- Nomenclature and Abbreviated Terms,» 2022. [Online].
- [4] P. M. a. K. Naskar, «Styrenic block copolymer-based thermoplastic elastomers in smart,» 2022.
- [5] C. L. M. E. A. W. M. D. P. J. A. B. V. R. S. Q. Norman S. Allen, «Photooxidation of Styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) block copolymer,» 2004.
- [6] K. C. P. M. Kim J.-K, Effects of Multiple Recycling on the Structure and Morphology of SEBS/PP Composites: Recycling, 2016.
- [7] M. A. P. a. J. R. Celorico, Properties of styrene-ethylene-butylene styrene block copolymer/exfoliated graphite nanoplatelets nanocomposites, 2021.
- [8] J. W. X. Z. H. X. a. C. X. Xiaotao Shi, «Influence of extender oil composition on flowing properties thermal stability, and morphology of styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene copolymer/polypropylene/oil blends,» 2019.
- [9] P.-Y. L. C.-Q. Z. W. L. Y.-H. W. T. T. Y.-Y.-D. Z. a. F.-Z. m. Zhong-Fu Zhao, «Synthesis and Properties of SEPS-g-PEO Copolymers with Varying Branch Lengths,» 2018.
- [10] T.-A. L. C.-H. C. a. J.-C. L. Bin-Hong Tsai, «Studies of the Sulfonated Hydrogenated Styrene-Isoprene-Styrene Block Copolymer and Its Surface Porperties, Cytotoxicity and Platelet- Contacting Characteristics,» 2021.
- [11] P. S. Chiappero P., Elastomeri e TPE Seminario Università degli Studi di Torino, 2022.
- [12] B. E. a. C. M. R. James E. Mark, The Science and Technology of Rubber.
- [13] P. t. Facts, An analysis of European plastics production, demand and waste data, 2017.
- [14] A. G. P. M. L. M. F. D. L. L. M. M. S. R. P. S. D. I. Bruckner S., Scienza e Tecnologia Dei Materiali Polimerici, 2016.
- [15] M. Kutz, Applied Plastic Engineering Handbook: Processing, Materials and Applications, 2016.

- [16] R. A. e. al, Recycling of reinforced plastics, Applied composite materials, 2014.
- [17] R. M. A. A. P. A. P. C. P. A. P. C. Matei E., Recycled Polypropylene Improved with Thermoplastic Elastomers, 2017.
- [18] C.A.Ambrose, Post-consumer automotive waste arising, disposal and legislation, 2000.
- [19] S. V. C. A. W. Jeffery D. Peterson, «Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation Of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene),» 2001.
- [20] M. S. J. H. Lubos Behalek, «Possibility to detect degraded recycled material in the moulded parts from pp,» 2016.
- [21] R. K. a. M. Matecki, «Replacement of Conventional Elastomers, Application Range of Styrene-Based Thermoplastic Elastomers Expanded,» 2015.
- [22] X. Z. J. J. L. L. M. Y. L. Z. Xiangwei Lin, «Experimental investigation of form-stable phase change material with enhanced thermal conductivity and thermal-induced flexibility for thermal management,» 2022.
- [23] F. S. P. M. S.-C. S. Juarez D., Thermal Analysis (Thermogravimetric Analysis) of SEBS Blends for Injection molding, 2013.
- [24] «ISO 48-4 Rubber, Vulcanized or Thermoplastic- Determination of Hardness- Part 4,» 2021. [Online].
- [25] «ISO 48-2 Rubber, Vulcanized or Thermoplastic - Determination of Hardness - Part 2,» 2021. [Online].
- [26] «ISO 815-1 Rubber, Vulcanized or Thermoplastic - Determination of Compression Set - Part 1,» 2022. [Online].
- [27] «ISO 37 Rubber, Vulcanized or Thermoplastics - Determination of Tensile Stress-Strain Properties,» 2017. [Online].
- [28] «ISO 34-1 Rubber, Vulcanized or Thermoplastic - Determination of Tear Strength - Part 1,» 2022. [Online].
- [29] «ISO 188 Rubber, Vulcanized or Thermoplastic - Accelerated Ageing and Heat resistance Tests,» 2023. [Online].
- [30] J. E. C.-A. F. P. a. M. D. S. Daniel Garcia-Garcia, «Influence of Ultraviolet Radiation Exposure Time on Styrene-Ethylene-Butadiene-Styrene (SEBS) Copolymer,» 2020.
- [31] «SAE J2412 - Accelerated Exposure of Automotive Interior Trim Components Using a Controlled Irradiance Xenon-Arc Apparatus,» 2023. [Online].

- [32] «SAE J2527 - Performance Based Standard for Accelerated Exposure of Automotive Exterior Materials Using a Controlled Irradiance Xenon-Arc,» 2017. [Online].
- [33] M. S. M. B. P. R. V. Benedetti, «Valorization of Biomass Gasification Char as Filler in Polymers and Comparison with Carbon Black,» 2020.
- [34] ICCD, 00-050-2397 - a-Polypropylene.
- [35] ICCD, 00-005-0586 - Calcium Carbonate.
- [36] G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies - Third Edition, 2001.
- [37] D. M. P. L. E. C. M. D. R. M. G. A. R. G. C. A. N. C. L. N. a. R. T. Florin Cluprina, «Control of Dielectric and Mechanical Properties of Styrenic Block Copolymer by Graphite Incorporation,» 2022.
- [38] M. L. M. H. Rongrong Qi, «Synthesis of Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene Triblock Copolymer-g-Polylactic Acid Copolymer and Its Potential Application as a Toughener for Polylactic Acid,» 2010.
- [39] N. L. M. C. F. C. O. M.A. Vargas, «Viscoelasticity of Asphalts modified with SEBS copolymer functionalized with various amounts of maleic anhydride,» 2009.
- [40] X. W. Z. J. B. T. Y. L. J. Y. a. W. Z. Wei Dong, «Acetylated SEBS Enhanced DC Insulation Performances of Polyethylene,» 2019.
- [41] D. M. P. K. L. R. A. G. C. A. N. M. C. Dorina Magdalena Chipara, Raman Spectroscopy and Molecular Bases of Elasticity: SEBS-Graphite Composites, 2019.
- [42] T. A. a. r. J. A. Acevedo Morantes Maria, «Physicochemical Characterization of SEPS Block,» 2018.
- [43] X. P. D. Z. Wen Juan Song, «Lead complexation of soluble and bound extracellular polymeric substances from activated sludge: characterized with fluorescence spectroscopy and FTIR spectroscopy,» 2014.

Ringraziamenti

Al termine del mio percorso universitario, desidero ringraziare tutte le persone che mi hanno insegnato e supportato.

Dal punto di vista didattico, vorrei ringraziare il mio relatore, il Professore Claudio Francesco Badini, che mi ha seguito nella stesura del presente elaborato, con estrema disponibilità.

Ringrazio l'Ingegnere Vito Lambertini, il mio tutor aziendale, Graziano Brocchi, ed il suo team del laboratorio al Centro Ricerche Fiat di Stellantis per avermi guidato nel periodo di tesi e per avermi accompagnato nel mondo del lavoro con gentilezza e professionalità.

Ringrazio anche l'Ingegnere Oxana Ostrovskaya, che mi ha seguito con tanta pazienza e disponibilità durante l'intero percorso.

Ringrazio inoltre, i correlatori, Prof. Samir Bensaid e la Prof.ssa Elisa Padovano, e il Professor Enrico Sartoretti per la loro competenza.

Ringrazio i miei genitori perché mi hanno sempre supportato, in particolar modo durante questi anni al Politecnico dandomi la possibilità di intraprendere questa esperienza e soprattutto per avermi sostenuto nei momenti più difficili. Ringrazio mio fratello Andrea per essere sempre disponibile e vicino, anche se spesso a distanza.

Ringrazio i miei amici e coinquilini genovesi Giovanni e Davide per aver condiviso quasi interamente gli anni di università; anche se partecipando poco alla vita torinese ringrazio Maia, Enrico, Tommaso, Matteo, Giulia, Marta e Giulia con cui ho stretto maggior amicizia nel corso di questi ultimi due anni di magistrale.

Ringrazio, infine, tutti i miei amici genovesi per essermi sempre stati vicini.