

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Riciclo meccanico di componenti autoveicolistici in composito a matrice poliammidica rinforzata con fibre vetro



Relatore

prof. Claudio Francesco Badini

Co-relatore

Ing. Mario Pietroluongo

Candidato

Marina D'Aloiso

Dicembre 2017

Indice

1. Introduzione	1
2. L'utilizzo dei compositi in campo automobilistico	3
2.1 Il problema dell'inquinamento	3
2.2 Applicazioni dei materiali compositi.....	5
2.3 Rifiuto automobilistico e riciclo dei PMC.....	15
3. Composito a matrice poliammidica rinforzato con fibre corte di vetro.....	23
3.1 Matrice: PA6,6	24
3.2 Fase rinforzante: fibre di vetro corte	29
3.3 Proprietà meccaniche dei materiali compositi rinforzati con fibre corte	34
3.3.1 Modulo elastico	35
3.3.2 Resistenza a trazione	37
3.4 Degradazione.....	39
3.4.1 Degradazione meccanica	39
3.4.2 Degradazione termica e termo-ossidativa.....	41
3.4.3 Umidità	45
3.4.4 Fotodegradazione	46
4. Materiali e metodi	49
4.1 Stampaggio ad iniezione	52
4.2 Prove termiche: TGA e DSC	57
4.3 Reologia	58
4.4 Microscopio ottico	62
4.5 Prove meccaniche	64
5. Risultati e discussione.....	67
6. Conclusioni	89
Lista dei simboli	93
Bibliografia	95

1. Introduzione

Il crescente individualismo, la necessità di autonomia e d'indipendenza hanno permesso all'automobile di diventare il mezzo di trasporto più diffuso.

L'aumento di emissioni dannose per il pianeta è una diretta conseguenza del vasto utilizzo degli autoveicoli; infatti il trasporto su strada è uno dei maggiori settori responsabili dell'inquinamento e ciò ha incentivato lo sviluppo di legislazioni inerenti al controllo delle emissioni.

Uno dei metodi plausibili per rendere attuabili queste misure restrittive è l'alleggerimento degli autoveicoli. Le case produttrici stanno spingendo verso l'utilizzo di materiali innovativi senza peggiorare le prestazioni e il comfort; i nuovi materiali che rispecchiano queste esigenze sono i materiali compositi, principalmente a matrice polimerica (PMC).

I compositi sono materiali eterogenei costituiti da due fasi, matrice e rinforzante. Le fasi costituenti sono materiali tradizionali ma la loro combinazione permette l'ottenimento di un materiale con caratteristiche nuove e diverse da quelle dei due materiali di partenza.

L'elevato costo di questi materiali, a causa dei metodi di produzione che ne limitano la diffusione su scala industriale, ha reso difficoltoso il loro inserimento in un mercato così diffuso come quello automobilistico.

L'utilizzo dei compositi nell'autovettura è incentrato sull'utilizzo dei PMC che offrono prestazioni simili a quelle dei componenti metallici con una notevole riduzione di peso.

Dato il loro enorme potenziale l'utilizzo dei PMC nel settore automotive sta crescendo costantemente, al punto da rendere attuale il problema dello smaltimento dei componenti a fine vita delle autovetture oramai dismesse.

Anche il trattamento dei rifiuti, come il controllo delle emissioni, è un problema globale; l'ottica è quella di evitare lo smaltimento in discarica per quanto possibile e promuovere invece il riutilizzo o il riciclo. Per la loro stessa natura (bifasici e quindi complessi da trattare) e per la loro recente immissione su un vasto mercato, il trattamento dei compositi deve essere ancora valutato attentamente.

Lo scopo della tesi è di valutare la qualità di un prodotto riciclato per azione meccanica. Il composito in questione è costituito da matrice poliammidica (PA6,6) e da fibre corte di vetro (GF) che costituiscono la fase rinforzante.

L'utilizzo del componente durante il suo ciclo vita insieme alla sua rilavorazione per l'ottenimento del prodotto riciclato generano inevitabilmente degradazione del materiale composito. La valutazione delle caratteristiche del prodotto riciclato è stata effettuata tramite

prove meccaniche (prove di trazione e flessione) seguite da prove termiche (TGA e DSC) e reologiche, queste ultime per verificarne la processabilità. Sono state inoltre valutate immagini al microscopio ottico per verificare la tipologia e la distribuzione della fase rinforzante.

Si è valutata la bontà del prodotto riciclato rispetto al materiale vergine e sono stati ipotizzati sviluppi futuri sull'utilizzo di questo prodotto riciclato.

2. L'utilizzo dei compositi in campo automobilistico

Il trasporto su strada è stato classificato come il secondo settore responsabile dell'inquinamento atmosferico; infatti oggi le auto sono responsabili del 12% delle emissioni di anidride carbonica a livello europeo [1].

Il peggioramento delle condizioni del pianeta a causa dell'aumento di gas serra ha sensibilizzato i Paesi industrializzati che si stanno adoperando per salvaguardare l'ambiente.

Le stringenti richieste per la sostenibilità ambientale si sono concretizzate in direttive rivolte alla riduzione del consumo di carburante. Per far fronte a questa richiesta è necessario disporre di veicoli più leggeri e a tal proposito l'industria automobilistica si è proiettata verso l'utilizzo di materiali compositi.

L'utilizzo di questi materiali non tradizionali pone il problema del trattamento del rifiuto derivante dal veicolo a fine vita (ELV, End of Life Vehicle). Nell'ottica della tutela ambientale lo scopo è di evitare l'accumulo dei materiali in discarica e favorirne dunque il riciclo. Il trattamento dei compositi rappresenta una sfida tecnologica non indifferente a causa della loro natura eterogenea; attualmente sono presenti proposte di tecniche di riciclo valide ma è ancora attuale la loro valutazione in termini di impatto ambientale e di fattori economici.

2.1 Il problema dell'inquinamento

A partire dal 1995 l'Unione Europea si è adoperata per arginare il problema perseguendo l'obiettivo della riduzione dei gas a effetto serra del 30% rispetto al 1990.

Con il Regolamento (CE) n. 443/2009 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 23 aprile 2009 sono stati imposti i limiti di emissione di CO₂: i veicoli commerciali leggeri (< 4000 kg) immatricolati in Europa entro il 2020 hanno come soglia di emissione 95 g di CO₂ /km, corrispondente ad una riduzione del 27% rispetto all'obiettivo prefissato per il 2012.

Le emissioni specifiche di CO₂ [g di CO₂/Km] sono misurate secondo la metodologia stabilita dal regolamento europeo (CE) n.715/2007 e sono linearmente dipendenti dalla massa dell'autoveicolo. [1]

Il motivo per cui il consumo di carburante è legato alla massa del veicolo è evidente (Fig. 2.1): la potenza totale richiesta da un veicolo può essere calcolata considerando le forze che si oppongono all'avanzamento dell'autovettura (2.1). [2]

$$F_{tot} = F_{roll} + F_{acc} + F_{pot} + F_{aero} \quad (2.1)$$

Con

- F_{tot} forza totale generata dal veicolo
- F_{roll} resistenza al rotolamento
- F_{acc} forza richiesta per ulteriore accelerazione
- F_{pot} forza richiesta per variazioni di altezza
- F_{aero} forza per compensare l'attrito aerodinamico

Riscrivendo l'equazione (2.1) in forma estesa (2.2)

$$F_{tot} = m \cdot k_T \cdot g \cdot \cos(\alpha_{ele}) + m \cdot k_m \cdot a + m \cdot g \cdot \sin(\alpha_{ele}) + \frac{\rho}{2} \cdot c_w \cdot A \cdot v^2 \quad (2.2)$$

- m massa del veicolo
- k_T coefficiente d'efficienza delle ruote
- g accelerazione gravitazionale
- α_{ele} angolo di elevazione o salita
- k_m coefficiente d'efficienza del veicolo durante l'accelerazione
- a accelerazione
- ρ densità di corrente dell'aria
- c_w efficienza aerodinamica del veicolo
- A proiezione frontale dell'area
- v velocità istantanea

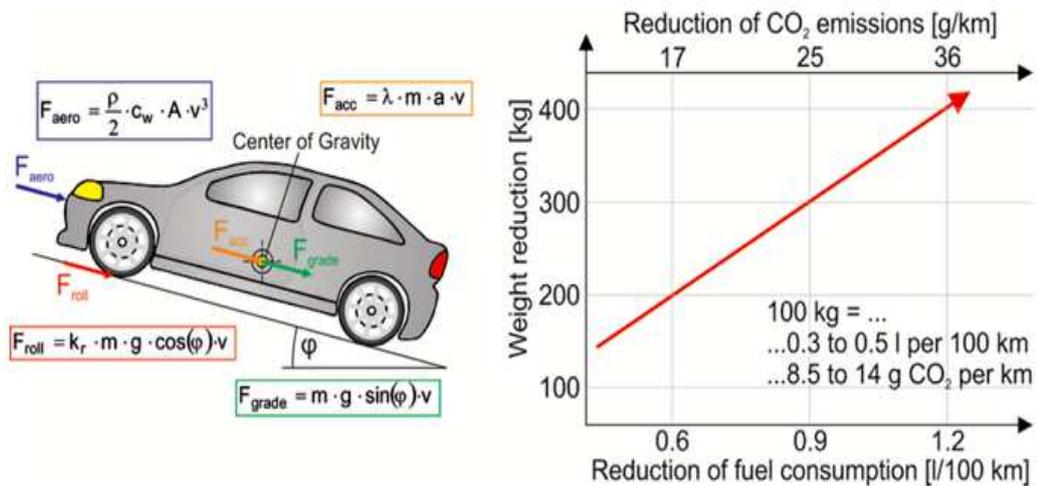


Figura 2.1: a sinistra le forze agenti su un'autovettura; a destra la dipendenza del consumo di carburante e dello sviluppo di anidride carbonica dalla massa dell'autovettura [2].

I primi tre fattori sono direttamente proporzionali alla massa del veicolo. Ne risulta che la diminuzione della massa permette di ridurre il consumo di carburante e di rientrare più facilmente nei limiti previsti dalla legge. Le case produttrici di autoveicoli sono focalizzate nel raggiungimento di questo obiettivo: la riduzione della massa del veicolo.

2.2 Applicazioni dei materiali compositi

Per far fronte alle richieste ambientali e diminuire il peso dell'auto, si sta esplorando l'utilizzo dei materiali compositi.

I materiali compositi sono ottenuti unendo due o più materiali tradizionali; in questo modo si ottiene un nuovo materiale, con caratteristiche derivanti dalla sinergia delle due fasi costituenti e diverse da quelle dei materiali di partenza.

Per esempio ingegnerizzando opportunamente l'unione di due materiali ceramici (forma e dimensione, interfaccia...) si può ottenere un materiale tenace, nonostante questa non sia una caratteristica peculiare di nessuno dei due materiali di partenza.

I materiali compositi sono costituiti da due fasi: dalla matrice, fase presente in maggiore quantità e continua in ogni direzione, e da una seconda fase chiamata fase dispersa o fase rinforzante.

La fase dispersa può essere distinta in base alla forma e dimensione con cui è presente nella matrice: fibre lunghe o corte oppure particelle. Oltre alla morfologia della fase dispersa altri fattori contribuiscono alla determinazione delle proprietà del composito: la distribuzione e

l'orientamento della fase dispersa, la qualità dell'interfaccia con la matrice, la percentuale di rinforzante utilizzato.

La suddivisione dei materiali compositi avviene principalmente in base alla classe di appartenenza del materiale utilizzato per la matrice; si hanno dunque compositi a matrice ceramica CMC (*Ceramic Matrix Composite*), a matrice metallica MMC (*Metallic Matrix Composite*) e a matrice polimerica PMC (*Polymeric Matrix Composite*) [3].

I vantaggi dei materiali compositi rispetto ai materiali tradizionali sono numerosi: bassa densità, elevati resistenza e modulo specifici (Fig. 2.2) (rapporto tra resistenza, o modulo, e densità), resistenza in temperatura e stabilità dimensionale, maggiore resistenza all'impatto, alla fatica, ai carichi dinamici a cui la vettura è soggetta.

Material	E/ρ relative to mild steel	$E^{1/2}/\rho$ relative to mild steel	$E^{1/3}/\rho$ relative to mild steel	σ_y/ρ relative to mild steel	$\sigma_y^{2/3}/\rho$ relative to mild steel	$\sigma_y^{1/2}/\rho$ relative to mild steel
Mild teels	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
High strength steel (HSS)	1.00	1.00	1.00	1.71	1.43	1.31
Advanced high strength steel (AHSS)	1.00	1.00	1.00	2.86	2.01	1.69
Aluminium (9-Si 3-Cu)	1.03	1.73	2.06	1.59	1.95	2.16
Magnesium (AM60)	0.96	2.06	2.65	1.76	2.38	2.78
Titanium (6-Al 4-V)	0.98	1.31	1.45	5.02	3.53	2.97
MMC: Magnesium/20% SiC (particulate)	1.38	2.28	2.69	4.51	4.25	4.12
MMC: Aluminium/25% SiC (particulate)	1.53	2.04	2.25	3.11	2.98	2.91
Technical ceramics: silicon nitride	3.73	3.04	2.83	3.53	3.13	2.95
Thermoplastic PMC: 30% w/w GFPP	0.17	1.07	1.99	1.18	2.12	2.84
Thermoplastic PMC: PA66 30% w/w long glass fibre	0.24	1.17	1.98	1.96	2.80	3.35
Sheet moulding compound	0.30	1.12	1.74	1.78	2.36	2.72
Glass fibre composites (random continuous fibre)	0.48	1.38	1.96	3.39	3.56	3.66
Carbon fibre composites (random continuous fibre)	1.93	3.08	3.61	18.34	11.84	9.52

Figura 2.2: prestazioni meccaniche di materiali ingegneristici relative alla densità e confrontate con il valore unitario dell'acciaio medio-legato [2]

Il settore aerospaziale e della difesa sono stati pionieri nell'utilizzo dei materiali compositi che oggi costituiscono circa la metà del peso dei velivoli militari [4].

Il settore automobilistico è attualmente uno dei settori che fa più largo uso di composti. Il loro utilizzo in questo nuovo campo applicativo risale all'inizio del secolo scorso: nel 1930 Ford utilizzò il primo composito nel settore automobilistico ma si fa risalire al 1950 il loro utilizzo massivo negli autoveicoli. Nel 1953 al Motorama show a New York viene presentata la Chevrolet Corvette, la prima macchina con carrozzeria costruita in composito (polimero rinforzato con fibre vetro GFRP). Nel 1972 la Renault 5 fu la prima macchina ad utilizzare il paraurti in poliestere con fibre di vetro in sostituzione del paraurti cromato. Nello stesso decennio prende piede l'utilizzo di composti in matrice polimerica rinforzata con fibre vetro per la produzione del volante. All'inizio degli anni '80 i composti con rinforzo in fibra di carbonio sono stati usati per la Formula 1 e oggi il loro utilizzo è esteso anche alle vetture commerciali [2].

Nel 2000 l'industria automobilistica, seguita dall'industria aerospaziale, ha rappresentato il 30% dell'intero mercato dei composti (Fig. 2.3). I composti hanno contribuito a ridurre il peso di un'auto di 200kg; ciò si traduce in un risparmio economico sul carburante che diventa rilevante se lo si moltiplica per i 17 mln di auto che sono costruite ogni anno in Europa.

Il mercato dei composti è in continua crescita: si è passati dai 7 mln di tonnellate prodotte nel 2000 alle 10 mln di tonnellate nel 2006; per i notevoli vantaggi derivati dall'uso di questi materiali il mercato è destinato ad aumentare [4].

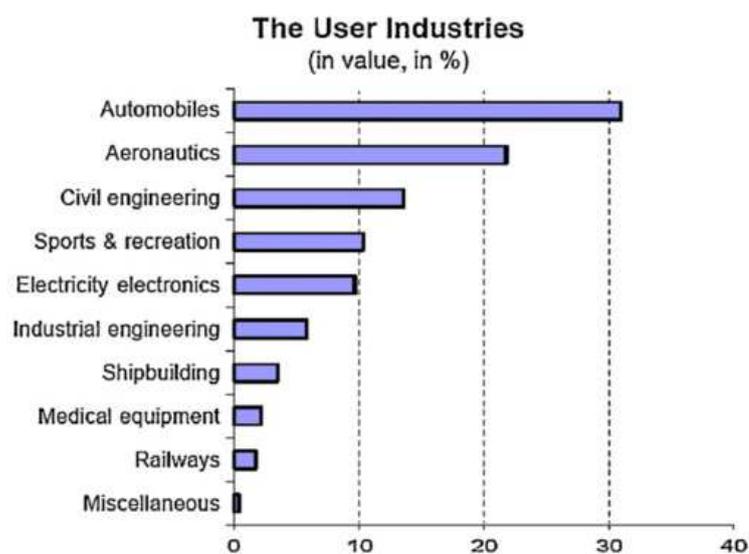


Figura 2.3: settori di applicazione dei materiali compositi [4]

I materiali compositi basati su matrici polimeriche sono una proposta allettante per l'uso massivo in applicazioni automobilistiche poiché agevolano il raggiungimento dell'obiettivo prefissato dalla legislazione riguardo alle emissioni.

I vantaggi derivanti dal loro utilizzo sono indiscutibili ma presentano ancora problemi che ostacolano la loro diffusione su larga scala e che sono principalmente il costo e il riciclo.

La difficoltà maggiore da superare è l'elevato costo in confronto ai materiali tradizionali (acciaio, alluminio, leghe metalliche). Il motivo principale è che non sono ancora presenti processi produttivi che ne permettano una produzione su larga scala; inoltre di alcuni compositi non se ne conoscono ancora bene proprietà meccaniche e termiche, il che rende difficile il trattamento per il loro riciclo [2].

Il motivo principale dell'utilizzo dei compositi usati in sostituzione di parti metalliche per la costruzione delle autovetture è la riduzione di peso; ne consegue la diminuzione del consumo di carburante, diminuzione delle emissioni e riduzione dei costi correlati all'utilizzo dell'autovettura. Inoltre l'uso di compositi nel settore automobilistico è promosso dalla richiesta di veicoli sempre più performanti e che pongano maggiore attenzione alla sicurezza; infatti il loro utilizzo apporta ulteriori vantaggi quali durabilità e maggiore resistenza all'impatto.

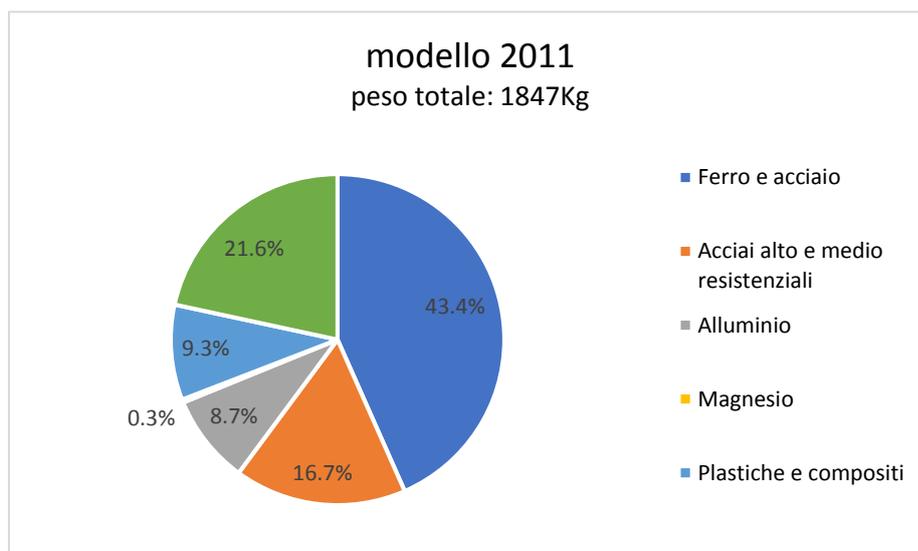
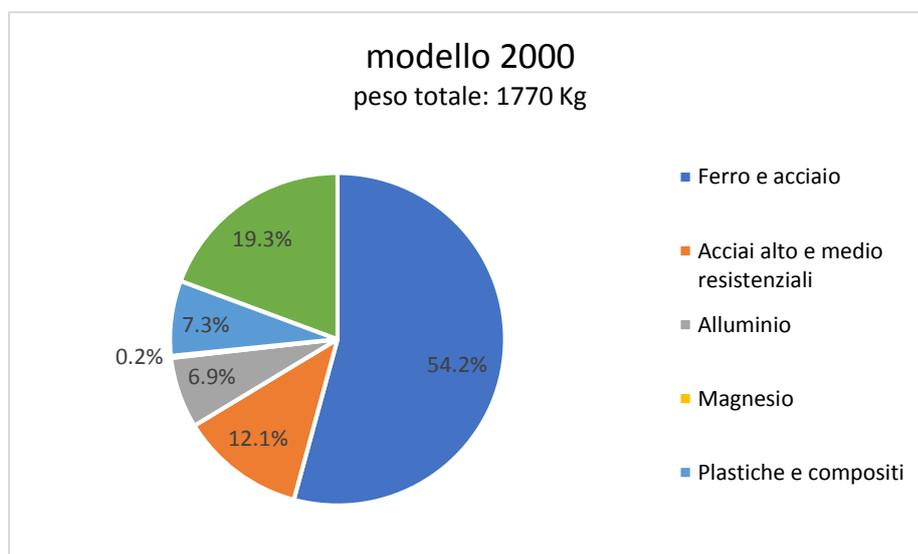
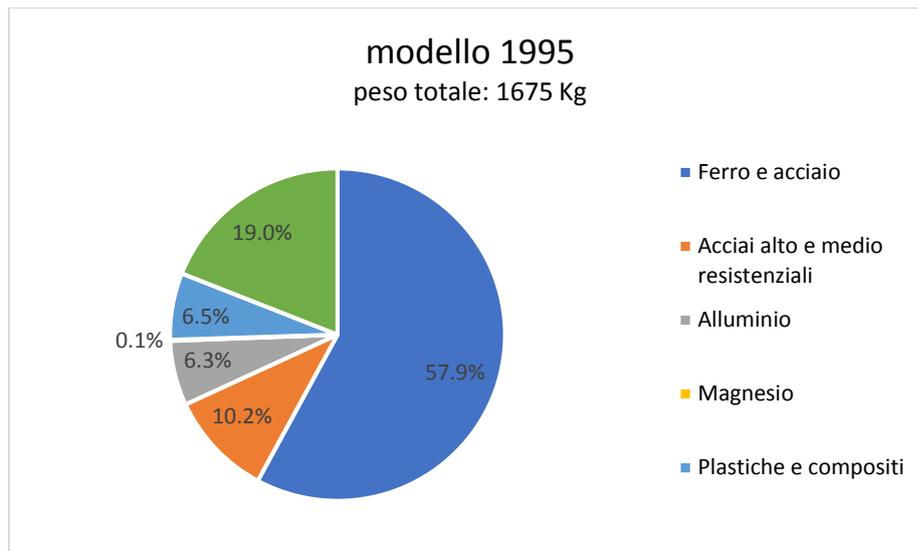


Figura 2.4: distribuzione del peso dei materiali per modelli di tipici veicoli famigliari statunitensi per gli anni 1995, 2000, 2011 [2]

L'aumento di prestazioni di guida, di esigenze di sicurezza, di abitabilità e di variabilità del veicolo hanno fatto sì che il peso del veicolo aumentasse di circa 100 Kg ogni decennio nonostante la crescente percentuale di materiali leggeri utilizzati (Fig. 2.4). Per ridurre il consumo di carburante questo trend deve essere invertito ma il comfort, le prestazioni e la sicurezza sono funzionalità che non devono essere compromesse: l'alleggerimento viene favorito, oltre che dalla sostituzione del materiale, anche dall'ottimizzazione della progettazione e dei processi produttivi.

La progettazione può essere migliorata attraverso l'ottimizzazione geometrica, rinforzando localmente solo i punti soggetti a maggiore stress. Ottimizzazione dei processi produttivi significa diminuire il numero di componenti assemblati tra loro e preferire invece un unico pezzo prodotto in un solo step; in questo modo si evita la concentrazione degli sforzi dovuta a giunzioni meccaniche. Per lo stesso motivo, in caso di impossibilità di produzione di un unico pezzo, sono da preferire le giunzioni mediante adesivi.

Tuttavia la scelta del materiale risulta fondamentale; infatti con opportuna progettazione si può ridurre il peso del veicolo al massimo del 7% mentre con la sostituzione dei materiali si può superare una riduzione in peso del 50%.

Il costo dei nuovi materiali compositi, elevato perché la produzione non è ancora automatizzata, rappresenta ancora un ostacolo da superare per permetterne l'utilizzo su larga scala; infatti la scelta del materiale influisce su più del 50% del costo dell'intera produzione del veicolo [2].

Nelle autovetture più moderne si fa uso di un ampio ventaglio di compositi.

I CMC sono usati per sistemi di frenata e per componenti del motore che lavorano ad alte temperature: le turbine a gas in composito rinforzato con fibre di carbonio hanno migliori proprietà meccaniche, maggiore resistenza agli shock termici, al creep e al danneggiamento per impatto di particelle.

I MMC sono usati per componenti del motore (pistoni) e per componenti che devono assorbire urti, oltre che per dischi freno (matrice di Al) e barre di collegamento.

I PMC sono tra i compositi più utilizzati; le applicazioni sono generalmente legate alla struttura secondaria esterna dell'autovettura come i pannelli della carrozzeria, i passaruota, i componenti che assorbono energia (paraurti, crash-box). I compositi a matrice polimerica sono caricati con filler inorganici (CaCO_3 , talco, wallastonite) o rinforzati con fibre di carbonio (CF, Carbon Fibre) o fibre di vetro (GF, Glass Fibre) [2].

Di seguito sono mostrate alcune applicazioni dei PMC, focalizzando l'attenzione sui compositi a matrice polimerica caricati con GF, che è la tipologia di composito utilizzato nella tesi.

I tipi di compositi utilizzati possono essere divisi in tre categorie in base alla funzione che devono svolgere [2]:

- Compositi non strutturali
- Compositi semi-strutturali
- Compositi strutturali

Alla prima categoria appartengono compositi che tipicamente hanno rinforzo in fibre di vetro corte dal 10 al 50% in peso. Sono utilizzati per il sistema pedali, l'alloggio degli specchietti, i serbatoi del radiatore (nylon/fibre di vetro).

In alcune applicazioni in cui i carichi da sopportare non sono elevati, le fibre di vetro o altre fibre inorganiche come le aramidiche sono sostituite completamente o parzialmente da fibre naturali (legno, juta, kenaf, lino) che permettono di ottenere dei compositi biodegradabili oltre che riciclabili, più leggeri ed economicamente più vantaggiosi. Le applicazioni riguardano componenti interni dell'autovettura e sono parti del cruscotto, pannelli degli sportelli, portapacchi, cuscini dei sedili, rivestimenti superficiali della cabina. In quest'ultima applicazione le fibre di vetro sono utilizzate come rinforzo del poliestere e hanno la funzione di ridurre il rumore e le vibrazioni dei pannelli strutturali che diminuiscono il comfort dei passeggeri in cabina oltre a sollecitare la struttura a fatica.

Compositi per applicazioni semi-strutturali sono richiesti per i sedili, per strutture frontali, paraurti posteriore, carrozzeria, parti del telaio, parte inferiore del cofano. Sono fogli di composito stampati (SMC, Sheet Moulded Compound) in matrice polimerica termoplastica o termoindurente con rinforzo sotto forma di feltri (fibre corte o fibre lunghe aggrovigliate) o con fibre unidirezionali. Il contenuto di fibre va dal 10 al 70% in peso e le fibre possono essere di carbonio, con le quali si ottiene la massima riduzione di peso (fino al 45%), oppure possono essere di alluminio, con riduzione del 35% del peso totale, o fibre di vetro con riduzione del 27%. Nonostante le fibre di carbonio siano le più performanti, solitamente si ricorre all'utilizzo delle fibre di vetro in quanto meno costose.

Un tipico SMC è costituito da matrice in poliestere (25-30% in peso), fibre (25-30% in peso), riempitivo minerale (40-45% in peso) e altri additivi come agente distaccante, pigmenti, agente ispessente.

Un esempio di utilizzo di composito con fibre vetro e matrice epossidica è la molla a balestra; il peso di questo componente costruito in composito risulta essere un quarto di quello dello stesso componente in acciaio.

Essendo meccanicamente molto performanti i compositi possono essere utilizzati anche per applicazioni strutturali come ad esempio i paraurti o il telaio, che servono a garantire la sicurezza dei passeggeri. I paraurti hanno il compito di assorbire l'energia dovuta all'urto anche in caso di impatti a bassa velocità, che non sono dannosi per l'incolumità dei passeggeri ma compromettono l'integrità della struttura danneggiando i componenti "vitali" e più costosi dell'automobile e rendendo così necessaria la manutenzione. Il componente deve essere in grado di assorbire un'elevata quantità di energia di impatto e deve farlo nel più breve tempo possibile. Si considerano due parametri: assorbimento di energia specifica SEA (Specific Energy Absorption, KJ/Kg) e velocità di diminuzione del lavoro (KJ/s). Si usano matrici termoindurenti (es. matrici epossidiche) o termoplastiche (per es. polietere) rinforzate con fibre vetro, aramidiche, di carbonio, di grafite.

Per queste applicazioni in cui è richiesta resistenza all'urto, i compositi (es: matrice epossidica/fibre di carbonio oppure matrice PP/fibre di vetro) sono addirittura più performanti delle soluzioni tradizionali perché viene mantenuta l'integrità del componente; al contrario con l'utilizzo dell'acciaio e dell'alluminio i componenti si deformano plasticamente. Per esempio la traversa paraurti ottenuta per stampaggio ad iniezione di PA66/GF corte mostra migliori proprietà meccaniche rispetto allo stesso componente in acciaio. Inoltre si ha riduzione del peso del componente del 5%, il componente rimane riciclabile e offre maggiore sicurezza in quanto il composito accumula il danno (anche se assorbe energia più lentamente del metallo) e non si deforma plasticamente. Infatti, al contrario del metallo, il composito ha un meccanismo di danneggiamento suddiviso su tre scale (se si parla di laminati): micro- (rottura fibre, matrice, interfaccia), meso- (delaminazione degli strati), macro-scala (rottura del laminato). Questo permette di assorbire energia in modo controllato per evitare che l'accelerazione dei passeggeri superi valori sopportabili. I valori di SEA dei compositi superano quelli dei metalli per quantità maggiori del 500%.

L'utilizzo di materiale composito a matrice polimerica sta aumentando anche per la produzione della sottoscocca. Attualmente è ancora preferito l'utilizzo di fogli a base di acciaio (UHS ultra-high strength steel, HSLA high-strength low-alloy steel) che presentano numerosi vantaggi: resistenza e rigidità, buon prezzo per unità di massa, produttività elevata, elevate capacità di assorbimento dell'energia, buona resistenza a fatica, elevata velocità d'incrudimento, capacità d'invecchiamento ed eccellente verniciabilità. Tuttavia ai numerosi pregi sono affiancati dei difetti (sensibilità alla corrosione, elevata densità, aumento del costo) che fanno presupporre conveniente la sostituzione dei laminati in acciaio con fogli di alluminio o di composito a matrice polimerica.

Per componenti soggetti ad urti a bassa energia, come l'impatto con il pietrisco stradale durante la marcia, si utilizza matrice uretanica con rinforzo di fibre corte di vetro o feltri in fibre di

carbonio. Il costo dei feltri è inferiore poiché si tratta di fibre non unidirezionali ma disposte in modo casuale, che vengono quindi preferite in caso di richiesta di proprietà meccaniche non elevate.

Le fibre corte di carbonio usate come rinforzo in matrice PA66 offrono maggiori valori di SEA, (simili a quelli dell'acciaio) ma sono spesso sostituite da fibre di vetro a causa del costo. I valori di energia specifica assorbita dipendono dall'architettura della fase rinforzante oltre che dal tipo di materiali utilizzati per il composito; lo studio dei nuovi materiali prosegue in quanto la loro capacità di assorbire l'urto può risultare di fondamentale importanza nel salvare vite umane in caso di impatti ad elevate velocità.

L'utilizzo di materiali rinforzati con fibre di vetro sotto forma di feltri è una soluzione vantaggiosa: rende possibile il riciclo, ha una maggiore flessibilità di design rispetto ai metalli con minore costo degli utensili e si ha l'opportunità di ottenere il componente in un unico pezzo. Talvolta sono utilizzati laminati di composito sovrapposti a fogli di alluminio per le parti tubulari del telaio; il peso del telaio è dimezzato se si adotta esclusivamente materiale composito in fibra di carbonio. Anche l'albero motore, soggetto a carico statico e dinamico, è fatto in materiale composito che ben soddisfa le richieste di resistenza e di comportamento a fatica.

Generalmente in un veicolo moderno circa il 21% del peso totale è costituito da materiale composito; in questo modo si ottiene una riduzione di peso maggiore del 40% con diminuzione del 28% del consumo di carburante utilizzato. Una riduzione del peso del veicolo di 100 Kg permette la riduzione del consumo di carburante di circa 0,3 l /100 Km e la riduzione dell'emissione di CO₂ di 8,5 g/Km [2].

Dalla tabella in figura 2.5 si osserva come i migliori risultati di riduzione di massa sono ottenuti con compositi polimerici rinforzati con fibre vetro e fibre di carbonio. Questo è il motivo per cui i PMC dominano il mercato dei materiali compositi.

Material	Density (g/cm ³)	Strength/ density	Modulus/ density	Cost	Mass reduction potential (%)
Relative to steel					
Mild steel	7.87	1	1	1×	0
High strength steel	7.87	1.86×	1×	0.9–1.2×	0–10
Advanced high strength steel	7.87	2.25×	1×	0.8–1.5×	0–30
Aluminium	2.7	3.95×	1.02×	1.3–2.0×	30–60
Magnesium	1.74	3.66×	1.02×	1.5–2.5×	30–70
Titanium	4.51	4.73×	0.98×	1.5–10.0×	40–55
Metal matrix composites	1.9–2.7	3.81×	1.45×	1.5–3.0×	30–70
Ceramics	3.9	0.7×	3.05×	1.5–3.0×	10–30
Plastics	0.9–1.5	0.82×	0.08×	0.7–3.0×	20–50
Sheet moulding compound	1.1–1.9	4.39×	1.16×	0.5–1.5×	20–30
Glass fibre composites	1.4–2.0	4.74×	0.5×	0.9–1.5×	25–35
Carbon fibre composites	1.4–1.6	18.3×	1.93×	1.5–5.0×	50–90

Figura 2.3: potenziale di riduzione della massa di vari materiali rispetto all'uso tradizionale dell'acciaio [2]

Nell'industria automobilistica la maggior parte dei compositi a matrice polimerica è costituita da matrice TI (termoindurente) ma l'utilizzo di TPC (ThermoPlastic Composite) sta prendendo il sopravvento.

I TP sono meccanicamente meno performanti dei TI in termini di rigidità, sforzo a rottura e resistenza al creep. Tuttavia le inferiori proprietà meccaniche rispetto ad un composito con matrice termoindurente possono essere migliorate con un'opportuna selezione del polimero, con un occhio di riguardo per i tecnopolimeri (PA poliammide, PET polietilentereftalato, PC policarbonato, ecc.), e con un'adeguata scelta della percentuale in peso di fibre di rinforzo e della loro disposizione. Ingegnerizzando il materiale si raggiungono le proprietà desiderate per una determinata applicazione. I TP presentano anche alcuni vantaggi rispetto ai TI, primo fra tutti la maggiore resistenza all'impatto dovuta alla maggiore duttilità: i polimeri termoplastici sopportano meglio il danneggiamento soprattutto in caso di impatti poco energetici. Inoltre il ciclo di stampaggio dei TP è più breve e essi non necessitano di condizioni controllate durante lo stoccaggio.

I TPC sono sempre più utilizzati nella costruzione di componenti strutturali e semi-strutturali per l'industria automobilistica grazie ad una combinazione di proprietà: prezzo, performance, facile stampabilità, riciclabilità.

I compositi più usati sono i TPC con matrice in polimeri di base e rinforzo in fibre di vetro corte disposte in modo random. Se si utilizzano tecnopolimeri si può avere una buona stampabilità utilizzando una maggiore quantità di fase rinforzante. I compositi con matrice appartenente alla classe dei tecnopolimeri, adatti ai processi di iniezione, sono poliammidi

(PA6, PA66...), polibutilentereftalato (PBT), polietilentereftalato (PET) caricati con fibre vetro per una frazione volumetrica superiore al 60%. La lunghezza delle fibre è variabile; si parla di fibre lunghe con dimensione superiore ai 10 mm o altrimenti di fibre corte se la lunghezza è inferiore ad 1 mm. Nonostante anche i TP con fibre lunghe abbiano la loro quota di mercato, l'utilizzo di fibre corte è vantaggioso perché rende il polimero stampabile. Nell'oggetto ottenuto le fibre sono raramente disposte in modo random; solitamente sono allineate nella direzione del flusso del polimero, direzione che dipende dal gate e dalla forma dello stampo [2].

La matrice polimerica più usata nell'industria automobilistica è il PP, insieme a poliesteri (PET, PBT) e poliammidi (PA6, PA66). La PA66 è preferita per componenti che lavorano a temperatura tra i 215°C e 250°C e in generale le poliammidi sono utilizzate per elevati volumi produttivi.

Riguardo alla fase rinforzante le fibre di carbonio sono il miglior rinforzo utilizzabile a causa delle considerevoli proprietà meccaniche per unità di peso e per la loro bassa densità; il problema maggiore è il loro costo elevato.

I compositi polimerici rinforzati con fibre di carbonio sono del 60% più leggeri dell'acciaio convenzionale e del 30% più leggeri dell'alluminio. La densità delle fibre di carbonio (1,8 g/cm³) è circa del 30% minore di quella delle fibre di vetro (2,5 g/cm³). I compositi con fibre di carbonio sono tre volte più rigidi dei compositi rinforzati con fibre vetro e dunque aumentano l'integrità dell'abitacolo dopo impatto ed aumentano il comfort durante la marcia e la manovrabilità del veicolo. Essendo inoltre più prestazionali rispetto alle fibre di vetro, le fibre di carbonio consentono di ridurre la dimensione dei componenti, con ulteriore diminuzione di peso.

Nel caso in cui si prevede l'uso massivo di compositi, la fase rinforzante è solitamente costituita da fibre di vetro E (fino al 60%), con un costo pari ad un quinto rispetto a quello previsto per un uguale frazione volumetrica di fibre di carbonio, che tuttavia risultano più performanti. Per migliorare le prestazioni si possono utilizzare fibre di carbonio corte miste a quelle di vetro.

2.3 Rifiuto automobilistico e riciclo dei PMC

La riduzione dell'emissione di anidride carbonica non è un parametro sufficiente per gestire la salvaguardia dell'ambiente. Un altro problema che affligge la società odierna è il notevole aumento dei rifiuti dovuto all'aumentare dei beni di consumo e al radicamento dell'abitudine "usa e getta", a cui non fanno eccezione i veicoli.

Altri componenti devono essere rimossi: le batterie e gli air-bags. Le batterie contengono Pb e H₂SO₄ in soluzione, entrambi nocivi e recuperabili; gli air-bags inesplosi contengono NaN₃ (azoturo di sodio) che libera N₂ durante l'impatto, dannoso per l'ambiente e per la salute.

- 2) Si procede con lo smontaggio, facilitato da un'adeguata progettazione. Durante questa fase si effettua il recupero di componenti che possono essere reimpiegati senza subire modifiche; esempio sono le parti del motore, i componenti della carrozzeria. Vengono recuperati anche materiali di notevole valore commerciale (metalli nobili presenti nelle marmitte catalitiche) e materiali destinati ad usi diversi da quelli di partenza. Esempi sono i vetri di sicurezza o gli pneumatici usati come sottofondi per piste d'atletica o utilizzati come combustibile. Nella fase di smontaggio si separa il materiale destinato al riciclo, per esempio alcune componenti polimeriche.
- 3) La fase finale prevede la frantumazione della carcassa. Dopo una fase di compattazione per diminuirne il volume e rendere più efficienti i processi, si procede con la fase di pre-masticazione seguita dall'immissione della carcassa in un mulino a martelli. In questa fase la carcassa viene frantumata e la presenza di vagli permette la cernita del materiale, separando la frazione metallica interamente riciclabile dalla frazione leggera non recuperabile (fluff), che è destinata alla discarica.

Una piccola percentuale del materiale non può avere un fine vita diverso dal deposito in discarica.

Le linee guida dettate dall'Unione Europea sulla progettazione dei veicoli e sulla gestione dei rifiuti generati prevede che, entro il 2015, i veicoli fuori uso commercializzati in Europa siano per il 95% del loro peso medio (per veicolo e per anno) reimpiegabili e/o recuperabili e per l'85% in peso reimpiegabili e/o riciclabili [7]. Un esempio di ripartizione di materiali utilizzati in un modello di automobile conforme alla direttiva è rappresentato in (Fig. 2.6).

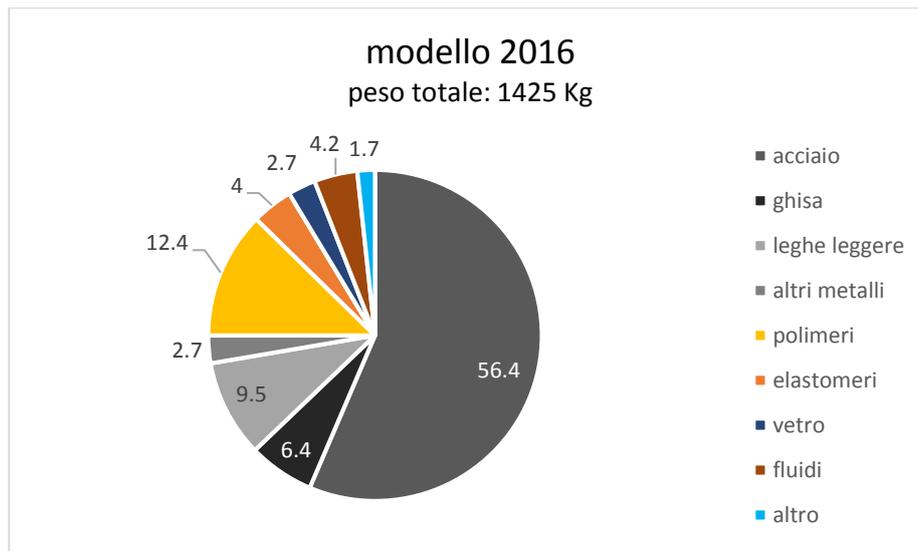


Figura 2.4: le percentuali di materiali indicate sono le quantità medie presenti in modelli di veicoli esistenti nel 2016 in Europa e approvati secondo la direttiva 2005/64/EC [8]

L'alleggerimento del veicolo è il motivo principale dell'utilizzo di compositi a matrice polimerica. Con la direttiva 2000/53/CE la Comunità Europea ha imposto una elevata percentuale di materiali riciclabili e, dato il crescente utilizzo di materiali compositi, il loro riciclo rappresenta un problema attuale.

Nella direttiva vengono definite le possibili opzioni di gestione del rifiuto plastico a fine vita [9]:

- Smaltimento in discarica, effettuato nel peggiore dei casi, ovvero quando nessuna delle seguenti alternative risulta praticabile. È una soluzione da evitare per non aumentare la superficie adibita a discariche che risultano dannose per l'ambiente circostante a causa delle sostanze inquinanti rilasciate nel suolo, nell'aria, nell'acqua.
- Recupero, prevede il recupero dell'energia termica attraverso la combustione del materiale (processo di termovalorizzazione) e successivo utilizzo per applicazioni come l'alimentazione della rete elettrica. Si può altrimenti procedere con la biodegradazione, che permette di disintegrare il rifiuto attraverso l'utilizzo di agenti biologici.
L'alternativa del recupero non genera nuove materie prime utilizzate per l'ottenimento di materie plastiche ma è comunque da preferire allo smaltimento in discarica.
- Riciclo: i materiali vengono riprocessati per ottenere componenti con funzione anche diversa da quella originale. Spesso i materiali riciclati vengono processati insieme a materiale vergine per ottenere il nuovo prodotto. In questo modo si evita l'uso completo o

parziale di nuove materie prime a spese però di minore qualità dei prodotti ottenuti. Questo è un processo da preferire rispetto al recupero.

- Reimpiego o riutilizzo: prevede l'uso del componente tal quale ed è effettuabile se la funzionalità del componente non è stata compromessa durante il suo primo utilizzo; il componente viene riutilizzato per svolgere la medesima funzione per cui è stato originariamente concepito oppure per svolgerne un'altra ma senza che subisca trasformazioni di alcun tipo.

È un'opzione vantaggiosa perché diminuisce la quantità di materiale in discarica e, nel caso degli autoveicoli, facilita il consumatore mettendo a disposizione pezzi di ricambio non nuovi [4].

È l'alternativa da preferire in assoluto in quanto è la meno impattante dal punto di vista ambientale.

Per rendere il processo di riciclo il più efficiente possibile e per poter pensare di utilizzare la migliore delle soluzioni (in ordine di preferenza: riutilizzo, riciclaggio, recupero, smaltimento in discarica) si deve prevedere il fine vita in fase di progettazione in una fase chiamata prevenzione.

La maggior parte dei materiali del settore automobilistico sono completamente riciclabili; per il vetro e per i metalli i processi di riciclo sono ormai consolidati e permettono l'ottenimento di prodotti con proprietà identiche a quelle del prodotto vergine e che quindi possono essere riutilizzati nelle stesse applicazioni di partenza.

Invece i compositi e i materiali plastici presentano maggiori difficoltà: la loro rimozione dagli ELVs è più complicata e costosa e quindi spesso vengono tritati e non riciclati. In questo caso si ottiene l'ASR (Auto Shredder Residue) destinato alla discarica che rappresenta circa il 25% in peso dell'auto [4].

Per promuovere il riciclo di materiali polimerici e compositi è necessario che il processo di riciclo sia sostenibile dal punto di vista economico e ambientale. L'ottenimento di un processo efficiente dipende dalle quantità di materiale in entrata e in uscita e dalla qualità del prodotto ottenuto.

La quantità disponibile di compositi non è elevata perché, nonostante l'industria autoveicolistica sia il settore che più utilizza i compositi, la loro percentuale in ogni automobile è ancora bassa; quindi lo sviluppo dei processi non è ancora economicamente sostenibile. La media del contenuto in peso di plastica di un veicolo europeo è di 120 Kg, di cui circa il 20% è materiale composito [4].

Allo stato attuale esistono diverse tecnologie per il riciclo dei compositi ma nessuna di esse soddisfa contemporaneamente i requisiti di qualità del prodotto, regolazioni ambientali e economicità del processo. Inoltre manca un mercato del prodotto riciclato a causa della scarsa competitività con il prodotto vergine in termini di rapporto qualità/prezzo. Il loro impiego deve essere promosso in maniera consistente nei veicoli, senza però comprometterne la sicurezza e la tutela dell'ambiente.

La natura intrinsecamente eterogenea dei materiali compositi non li rende facilmente riciclabili, soprattutto se si tratta di PMC a matrice termoindurente.

Le tecnologie attualmente esistenti sono riciclaggio meccanico, processo di riciclo termico e riciclo chimico [4], [9], [10].

- Riciclaggio meccanico, consiste nella macinazione del componente con l'ottenimento di pellets che subiranno nuovamente il processo di formatura. Con questo tipo di trattamento del rifiuto polimerico non si modifica sensibilmente la matrice poiché non avviene la depolimerizzazione.

Se fibra e matrice hanno solo adesione di tipo meccanico si può avere separazione di una fase ricca in fibre e una fase ricca in matrice. Si recupera la fase ricca in fibre reincorporandola in resina TP.

È un metodo che richiede molta energia e la qualità del riciclato è bassa.

Il riciclaggio meccanico può essere suddiviso in primario o secondario in base alla provenienza del materiale. Il riciclaggio meccanico primario prevede il trattamento di scarti di lavorazione quali materozze, canali di colata, ecc. Si tratta di materiale che ha già subito trattamento termico durante la fase di lavorazione ma che non è stato a contatto con altri agenti di degradazione (UV, agenti chimici...). Il riciclaggio secondario parte invece da materiale derivante da componente a fine vita (EoL, End of Life) che, a causa del suo precedente utilizzo, presenta proprietà prestazionali inferiori rispetto agli scarti di lavorazione.

In generale la lavorazione fatta durante il riciclaggio meccanico degrada parzialmente il materiale, con conseguente perdita di processabilità, di proprietà estetiche, di resistenza chimica e di caratteristiche meccaniche del manufatto.

È un tipo di trattamento usato molto con rinforzo di fibre di vetro.

- Processo termico: utilizzato per recuperare la fase rinforzante decomponendo la resina mediante un trattamento effettuato in un range di temperature pari a 300-1000 °C. La fase rinforzante viene rigenerata intorno ai 450°C per eliminare il residuo carbonioso della matrice e viene poi utilizzata come materiale riciclato. Le fibre sono sensibili alla

temperatura e quindi subiscono una parziale degradazione, molto più le GF rispetto alle CF. Le CF però hanno l'inconveniente di avere una superficie meno pulita anche dopo il post-trattamento, con conseguente difficoltà ad interagire con una nuova matrice. Anche la fase polimerica può essere recuperata. Dagli oli ottenuti per pirolisi si possono separare i monomeri; questo non è però un processo economicamente conveniente a causa dell'eterogeneità degli oli e dell'elevato contenuto di ossigeno in miscela. In alternativa la matrice può essere utilizzata come carburante secondario (recupero). Un esempio di questo tipo di processo termico è l'immissione del composito a matrice TI nei forni per il cemento; la fase rinforzante (fibre vetro) viene utilizzata come costituente del cemento e la matrice è utilizzata come combustibile. Quest'ultima soluzione sembra sostenibile anche se generalmente è ancora preferita la discarica.

- Riciclo chimico: prevede la depolimerizzazione della matrice (riutilizzabile) oppure la sua rimozione con solventi (solvolisi). In quest'ultimo caso si recupera solo la fase rinforzante che non subisce degradazione di alcun tipo. È un processo utilizzabile soprattutto con le CF perché l'utilizzo di solventi non ne contamina la superficie (al contrario del processo termico). L'inconveniente di questo processo è l'utilizzo di sostanze chimiche che poi devono essere smaltite e che rappresentano un potenziale rischio per l'ambiente.

I processi di termolisi o di solvolisi hanno come obiettivo il recupero delle fibre. Il recupero di fibre di carbonio con questi metodi permette di avere un riciclato con buone qualità e un bilancio economico positivo: i costi elevati del processo sono controbilanciati dalla mancata produzione di CF vergini. Al contrario sono processi poco usati per il recupero di fibre vetro perché costosi e non adatti all'ottenimento di un prodotto le cui proprietà sono confrontabili con il vergine. Le fibre di vetro vengono solitamente riciclate con azione meccanica che nonostante causi il decadimento delle proprietà risulta meno costosa.

Sia il trattamento meccanico che i processi termici e chimici richiedono processi di sminuzzamento del componente. Ciò comporta variazione della lunghezza delle fibre e della loro distribuzione; la qualità della superficie delle fibre non è completamente controllata e in uno stesso lotto di materiale riciclato potrebbero essere presenti fibre con caratteristiche diverse. La conseguenza è che c'è diffidenza nell'utilizzo di materiale riciclato a causa della qualità del prodotto e anche quando il riciclo risulta economicamente vantaggioso spesso non si trova un mercato adeguato. Una delle soluzioni più plausibili è l'utilizzo di materiale riciclato in sostituzione di parte del materiale vergine per la produzione di un componente nuovo. In futuro si prevede di rendere più efficienti i sistemi di separazione e di progettare nuovi materiali compositi facilmente riciclabili (es. matrice polimerica con rinforzo polimerico).

Il motivo per cui i compositi con matrici termoplastiche stanno prendendo il posto delle termoindurenti è che possono facilmente essere riciclati attraverso riciclo meccanico (macinazione) e successivo stampaggio del nuovo componente. Le resine termoplastiche sono materiale polimerico costituito da lunghe catene legate fra loro da legami deboli (legami Van der Waals, legami a idrogeno) e sono in grado di essere processate più di una volta; per questo motivo, a differenza delle resine termoindurenti, risultano interessanti per applicazioni post-riciclo [3].

Questo tipo di riciclo ha come conseguenza la perdita parziale di proprietà meccaniche a causa della frammentazione della fase rinforzante (accorciamento fibre, meno rilevante se sono fibre corte) e degradazione della matrice polimerica (per esempio la scissione delle catene). Nonostante ciò i materiali riciclati possono essere usate per applicazioni automobilistiche che richiedono inferiori prestazioni meccaniche e dunque essi possiedono ancora valore commerciale.

I compositi rinforzati con fibra vetro GFRCs rappresentano il 98% in peso dei compositi riciclati. Attualmente si ritiene che il modo migliore per riciclare questo tipo di compositi è il co-incenerimento nei forni per il cemento; è controverso però l'impatto ambientale di questa strategia. L'alternativa per questo tipo di compositi a fibra corta è il riciclo meccanico e scopo della tesi è valutare la qualità del prodotto ottenuto [10].

3. Composito a matrice poliammidica rinforzato con fibre corte di vetro

La classe dei materiali polimerici solitamente non è preferita per applicazioni strutturali ma le sue caratteristiche possono essere modificate dall'aggiunta di un secondo materiale.

Si parla in questo caso di polimeri caricati. I filler utilizzati possono far variare caratteristiche funzionali quali proprietà elettriche o proprietà meccaniche. Solo nel caso in cui le proprietà meccaniche della matrice polimerica migliorino in modo significativo, grazie all'aggiunta di un secondo materiale con azione rinforzante, si può parlare di compositi PMC (Polymeric Matrix Composite). Questo è il caso di matrici polimeriche rinforzate con fibre lunghe o il caso del materiale analizzato nella tesi il cui il rinforzo è costituito da fibre corte. Nel caso di fibre corte ci può essere ambiguità sul ruolo delle fibre: al decrescere della lunghezza possono fungere da riempitivo e non più da fase rinforzante.

In alternativa i filler inorganici additivati ai polimeri possono essere utilizzati per diminuire i costi del prodotto finito o aumentare la temperatura d'impiego, senza influire significativamente sulle proprietà meccaniche.

In entrambi i casi, che si tratti di un polimero caricato o di un composito a matrice polimerica rinforzato con fibre corte, vi sono caratteristiche che vengono inevitabilmente modificate a causa dell'aggiunta di un materiale appartenente ad una differente classe (ceramica, metallica).

Le proprietà che risultano migliorate sono di natura meccanica e termica:

- Modulo elastico
- Carico di snervamento e resistenza a frattura
- Durezza
- Resistenza all'urto
- Resistenza all'abrasione
- Resistenza al creep
- HDT (heat distortion temperature)
- Coefficiente di dilatazione termica

Si peggiorano invece la densità e la lavorabilità, entrambe caratteristiche che costituiscono due dei principali vantaggi nell'utilizzo dei materiali polimerici. In particolare:

- Aumenta la viscosità

- È resa più difficile l'omogeneizzazione
- Aumenta l'usura delle macchine utilizzate per la trasformazione
- Insorgono possibili problemi di anisotropia
- Insorgono possibili problemi legati alla riproducibilità del prodotto ottenuto
- Si riscontra possibile maggiore difficoltà nell'organizzazione dell'ambiente di lavoro (igiene)

Inoltre il materiale mostra un comportamento più fragile [11].

Il composito analizzato nel lavoro di tesi è un composito in matrice poliammidica, in particolare PA6,6, rinforzato con fibre corte di vetro (GF).

3.1 Matrice: PA6,6

La matrice del composito preso in esame in questa tesi è una poliammide, polimero classificato come tecnopolimero e come tale generalmente usato come sostitutivo di leghe metalliche a bassa densità e di resine termoindurenti.

Le poliammidi sono una classe ampia di polimeri caratterizzata dalla presenza del gruppo ammidico $-NH-CO-$ e che differiscono tra loro per la lunghezza della parte alifatica della catena ($-CH_2-$) interposta tra gruppi ammidici successivi [9].

Esistono due tipi di poliammidi, classificate come poliammidi A-B e poliammidi A-A, B-B.

Le poliammidi A-B, sono poliammidi derivate da monomeri ω -amminoacidi (o dai corrispondenti lattami). La classificazione A-B si riferisce alla presenza dei gruppi amminico (A) e carbossilico (B) nell'unità monomerica e che si ripetono intervallati dalla parte alifatica della catena; un esempio è il nylon 6: $-NH-CO-(CH_2)_5-$.

Invece nelle poliammidi classificate come A-A, B-B i gruppi funzionali amminici e carbossilici risiedono in due differenti molecole; quindi occorrono due monomeri per la polimerizzazione, precisamente la diammina A-A e il diacido B-B (esempio nylon 6,6).

Il nome delle poliammidi viene attribuito in funzione del numero di atomi di C presenti nei segmenti di catena separati dal gruppo $-NH-$. Ecco alcuni esempi: la PA 6,10 ha la seguente formula di struttura $[-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_8-CO-]_n$ mentre la PA 12 è $[-NH-(CH_2)_{11}-CO-]_n$. il primo numero è relativo agli atomi di C appartenenti alla diammina, il secondo agli atomi di C del diacido [12].

Le poliammidi sono resine termoplastiche con struttura semi-cristallina; il grado di cristallinità è dovuto alla quantità di gruppi ammidici polari responsabili della formazione di legami idrogeno che garantiscono elevata energia coesiva tra le catene.

Le parti cristalline consistono di “cristalliti” di differente grandezza. Spesso i cristalli non possiedono una separazione distinta l’uno dall’altro perché le superfici cristalline (lamelle) sono costituite da catene macromolecolari piegate (“chain-folded”) che, a causa della loro elevata lunghezza, partecipano anche alla formazione di cristalli vicini. Le lamelle, che possono essere evidenziate con microscopia elettronica, sono raggruppate in aggregati sferici chiamati “sferuliti” (1-100 nm). Le regioni amorfe che separano gli sferuliti possono avere un certo grado di orientamento a causa di un processo di produzione che provoca stiramento delle catene polimeriche. I prodotti derivanti da stampaggio a iniezione hanno un basso grado di orientamento, con struttura prevalentemente sferulitica.

Le catene macromolecolari sono orientate in modo da espletare al massimo le interazioni $>C=O \cdots -HN<$.

I legami H permettono di congiungere segmenti di catena e di formare “strati” planari. La formazione di strati planari estesi è la struttura dominante; altri fattori di distinzione tra le varie poliammidi sono costituiti dalla direzionalità di $-NHCO-$ e dagli effetti dell’impaccamento.

Nelle poliammidi di tipo A-A, B-B (PA6,6; PA6,10) i gruppi ammidici hanno, rispetto all’asse molecolare, la stessa direzionalità in ogni unità molecolare, mentre possono essere orientati allo stesso modo (catene parallele) o in modo opposto (catene antiparallele) per le PA di tipo A-B. Per le PA di tipo A-B, una sequenza pari di $-CH_2-$ posiziona i gruppi $>NH$ e $>C=O$ dallo stesso lato della catena (PA7) mentre con sequenze dispari (PA6) sono collocati su lati alternati. Le strutture delle poliammidi “pari-pari” (A-A, B-B) furono studiate da Bunn e Garner, che ne descrissero le varie fasi cristalline.

L’ottimizzazione energetica delle catene macromolecolari è raggiunta tramite legami H, formazione di piegature macromolecolari “strette” e conformazione del gruppo ammidico; le diverse combinazioni di questi parametri causano il polimorfismo (presenza di più fasi cristalline).

Differenze di strutture cristalline si osservano in campioni di PA ottenuti, per esempio, per coagulo di soluzioni, rispetto a quelli ottenuti per stampaggio ad iniezione [12].

FASE CRISTALLINA α

Le catene parallele o antiparallele sono estese in conformazione planare zig-zag. La simmetria cristallina è triclina con una sola unità molecolare $[NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO]$ per unità

di cella; ogni catena macromolecolare è condivisa con altre celle unitarie. Le catene macromolecolari sono direzionate sull'asse c e sono legate tra loro da ponti H orientati su rette perpendicolari all'asse c . Le catene e i legami H giacciono su *piani a-c* formando piani che si estendono nella *direzione a*; questi strati planari sono a loro volta impilati gli uni sugli altri nella *direzione b*. I parametri di cella del reticolo cristallino sono $c = 1,72$ nm; $a = 0,49$ nm; $b = 0,54$ nm; $\alpha = 48,5^\circ$; $\gamma = 63,5^\circ$; $\beta = 77^\circ$. (Fig. 3.1).

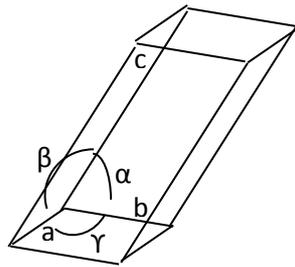


Figura 3.1: struttura triclina della fase cristallina α della PA6,6

FASE CRISTALLINA β

Per le PA “pari-pari” Bunn e Garner proposero questa forma cristallina che è una lieve perturbazione della fase α e che prevede un differente ordine laterale delle catene; infatti lungo l'asse c le catene risultano traslate tra loro di più di un atomo di C, come avviene invece nella fase α .

Un altro contributo al polimorfismo deriva dal fatto che le PA sono costituite da sequenza metileniche più o meno lunghe intervallate da gruppi ammidici “fissati” tra loro da legami H, i quali non permettono alla PA stessa di fondere a temperature dove il PE è già fuso. Pertanto questo comporta una mobilità (crescente con la temperatura) dei gruppi $-CH_2-$ già in fase solida (a temperatura iniziale ben sotto la T di fusione delle PA).

FASE δ

La transizione di Brill (162°C , inferiore in presenza di umidità) per la PA6,6 è dovuta al passaggio dalla struttura triclina ad una pseudoesagonale: fase δ .

La cella cristallina è chiamata pseudoesagonale perché le catene risultano essere posizionate agli angoli di una cella esagonale su un piano perpendicolare all'asse c . Non si tratta propriamente di una struttura esagonale perché le catene non hanno completa libertà di

rotazione lungo l'asse della catena a causa della formazione di ponti H; è mantenuta la struttura planare a zig-zag delle sequenze metileniche.

La formazione della fase δ è dovuta a effetti dinamici: la temperatura incrementa la mobilità dei segmenti di catena e favorisce il riarrangiamento lamellare. È stato osservato che la formazione di questa fase cristallina genera discontinuità di certe proprietà oltre la temperatura di transizione di Brill.

La temperatura aumenta il moto vibrazionale dei gruppi $-\text{CH}_2-$ che si espandono lungo l'asse di catena e questo determina in PA6,6 (cristallizzato da soluzione) la diminuzione di densità cristallina con la T. Dopo la comparsa della fase pseudoesagonale la densità rimane costante con l'incremento di temperatura fino alla fusione perché nelle regioni cristalline i legami H sono mantenuti fino a 230°C.

La presenza di fase cristallina, dovuta ai legami a idrogeno, rende il polimero non trasparente e dotato di notevoli proprietà meccaniche e ambientali: resistenza e rigidità anche ad elevate temperature, resistenza a fatica, resistenza all'abrasione e all'usura, elevata tenacità, elevata resistenza agli agenti chimici.

Le proprietà meccaniche e termiche sono variabili in un range di valori perché la PA6,6 è un polimero con struttura semi-cristallina e il comportamento fisico del materiale è funzione del grado di cristallinità.

Il tenore di cristallinità, insieme alla storia termica, influenza la temperatura di transizione vetrosa, prossima ai 60-80 °C per le resine poliammidiche. La temperatura di fusione è abbastanza elevata e la temperatura massima a cui le resine poliammidiche possono essere utilizzate senza che subiscano plasticizzazione o degradazione è intorno ai 125°C.

La PA 6,6 nota anche con il nome di Nylon 6,6 presenta le seguenti caratteristiche (Tab. 3.1):

Tabella 3.1: proprietà della poliammide PA6,6

Proprietà	Valori	Unità di misura
ρ	1,1	g/cm^3
E	1,4 – 2,8	GPa
σ_{traz}	60-70	MPa
ε	30-100	%
α_{th}	$90 \cdot 10^{-6}$	K^{-1}
T_{fus}	255- 261	°C

La temperatura di transizione vetrosa T_g è prossima alla T_{amb} ($T_g \approx 60-80 \text{ }^\circ\text{C}$); ciò implica che sotto carico subisce inflessione a temperature basse rispetto alla temperatura di fusione ($HDT \ll T_{fus}$). Un'altra conseguenza del valore della T_g è la forte dipendenza del modulo elastico dalla temperatura.

Le poliammidi di tipo A-A, B-B derivano da reazione di condensazione tra diammine e acidi dicarbossilici; in particolare la PA 6,6 (Fig. 3.2) deriva da policondensazione tra l'esametilendiammina e l'acido adipico:

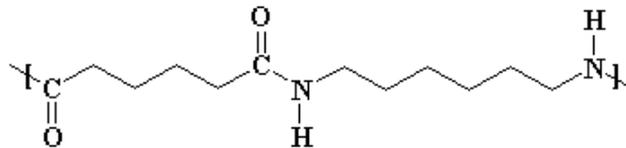
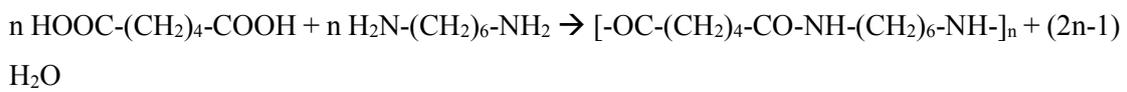


Figura 3.2: struttura della PA6,6, con gruppo ammidico evidenziato

Uno dei maggiori svantaggi di questo tipo di resina (PA6,6) è l'instabilità dovuta ad assorbimento di acqua e reazioni di idrolisi con conseguente peggioramento delle proprietà meccaniche (Tab. 3.2) a causa dell'azione plastificante dell'acqua; l'assorbimento di acqua provoca anche instabilità dimensionale (Fig. 3.3). La sensibilità all'ambiente umido rende necessario l'essiccamento della poliammide (generalmente a 80°C , in vuoto) prima che possa essere processata.

Il nylon 6,6 all'equilibrio, in ambiente al 50% di umidità relativa (RH, Relative Humidity) assorbe umidità per il 2,5% del proprio peso; esso arriva a saturazione con assorbimento di 8,5% in peso di umidità.

Tabella 3.2: variazione di alcune proprietà meccaniche della PA6,6 in funzione del contenuto di umidità [9]

PROPRIETA'	RH = 0%	RH = 50%
Sforzo di trazione [MPa]	83	58
Modulo di flessione [MPa]	2800	1200
Energia di impatto, Izod, intagliato [J/m]	53	113

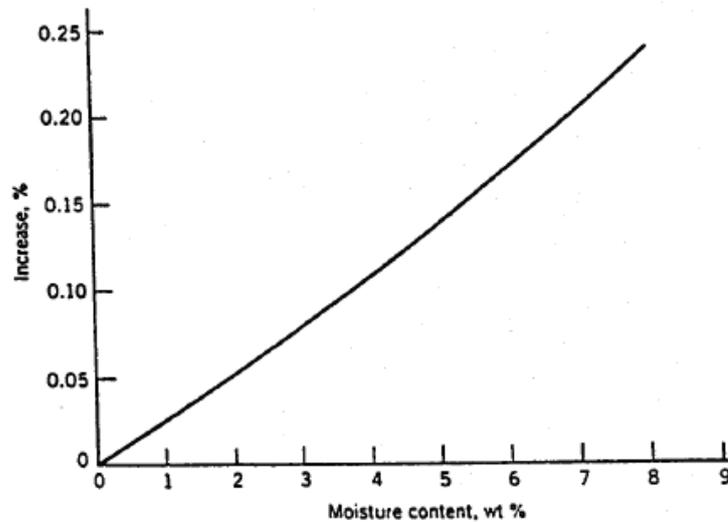


Figura 3.3: crescita dimensionale del nylon 6,6 a causa dell'assorbimento di acqua [9]

Le resine poliammidiche, come tutti i tecnopolimeri semi-cristallini, sono caratterizzate da facile processabilità e sono dunque adatte allo stampaggio ad iniezione; infatti gli oggetti prodotti presentano scarsa difettosità. Per il prodotto stampato è da tenere in conto il ritiro dovuto al raffreddamento (mould shrinkage), che risulta notevole a causa della diversa densità tra la fase cristallina e lo stato fuso. Inoltre queste resine hanno scarsa stabilità dimensionale a causa dell'elevato coefficiente di espansione termica.

Le poliammidi sono adatte per blending o rinforzo e, essendo resine termoplastiche, sono recuperabili a fine vita e dunque sono adatte per processi di riciclo [9].

3.2 Fase rinforzante: fibre di vetro corte

La fase rinforzante del composito esaminato in questa tesi è costituita da fibre di vetro, usate soprattutto come rinforzo per compositi PMC.

Le fibre di vetro presentano caratteristiche uguali a quelle del vetro massivo; a causa della sezione ristretta presentano però una tenacità a frattura migliorata, in quanto diminuisce la probabilità di trovare difetti in un volume inferiore rispetto a quello di un componente massivo.

Il materiale è silice vetrosa con $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ come composizione prevalente.

L'ossido di silicio o silice (SiO_2) è l'ossido formatore, ovvero il maggiore costituente della fase amorfa e quello con maggiore viscosità allo stato fuso; l'allumina (Al_2O_3) è un ossido intermedio che può sostituire parzialmente la silice variando le proprietà del vetro. Per quanto

riguarda la composizione delle fibre, entrambi gli ossidi possono essere parzialmente sostituiti dall'ossido di boro (B_2O_3), un altro ossido formatore della struttura vetrosa. Gli ossidi formatori e gli ossidi intermedi garantiscono resistenza meccanica che viene mantenuta anche ad elevata temperatura.

Infine l'ossido di calcio (CaO) è un ossido modificatore che interrompe il reticolo amorfo diminuendo la viscosità del vetro e abbassandone la T_g ; per questo motivo questo tipo di ossidi (ossidi di metalli alcalini o metalli alcalino-terrosi) sono anche chiamati ossidi fondenti. La presenza di ossidi modificatori rende il vetro più lavorabile ma più sensibile all'attacco chimico in soluzione acquosa [3], [13].

La composizione del vetro ne influenza le proprietà. Per la produzione delle fibre le tipologie di vetro usate sono:

- Vetro A: simile al vetro per finestre, ha scarsa resistenza in soluzione acquosa
- Vetro C: ha contrariamente al precedente buona resistenza all'attacco chimico
- Vetro D: sensibile all'attacco chimico, ha buone proprietà dielettriche e bassa densità
- Vetro E: il più utilizzato perché presenta un buon bilanciamento di proprietà; la variante E-CR ha una maggiore resistenza alla corrosione
- Vetro S: resistenza maggiore del vetro E
- Vetro M: modulo maggiore del vetro E
- Vetro Z o AR: caratterizzato da resistenza nei confronti degli alcali; è dunque adatto come rinforzo per il cemento
- Vetri ossinitruri: l'azoto sostituisce alcuni atomi di ossigeno conferendo al vetro migliore resistenza, rigidità, durezza e maggiore resistenza alla corrosione [3].

I vetri hanno proprietà isotrope, sono ottimi isolanti termici ed acustici, sono dimensionalmente stabili (coefficiente di dilatazione termica α_{th} basso). Le fibre di vetro sono resistenti, rigide, poco costose; presentano inoltre buona inerzia chimica. Molte proprietà dipendono dalla composizione chimica, altre proprietà (tenacità a frattura) sono dipendenti dal loro volume (lunghezza e diametro) come per tutte le altre fibre ceramiche. Generalmente le fibre di vetro hanno le seguenti caratteristiche (Tab. 3.3):

Tabella 3.3: proprietà delle fibre di vetro

Proprietà		Valori	Unità di misura
ρ		2,5 – 2,9	g/cm^3
E		70 – 110	GPa
σ		3,5 – 4, 5	GPa
T_g		850	$^{\circ}\text{C}$
Durezza	Knoop	550	MPa
	Mohs	7	

Le fibre di vetro E sono le più utilizzate per la produzione di compositi. La loro composizione è normata dall'ASTM (American Society for Testing and Materials) ed è la seguente [14]:

- SiO_2 52-62 %wt
- CaO 16-25 %wt
- Al_2O_3 12-16 %wt
- B_2O_3 0-10 %wt
- MgO 0-5 %wt
- Altro 0-20 %wt

La composizione però ha subito un'evoluzione negli anni man mano che si sono sviluppate composizioni più efficienti dal punto di vista energetico e meno pericolose per l'ambiente.

Fibre di vetro E con diametro di 12 micron sono caratterizzate dalle seguenti proprietà [3] (Tab. 3.4) e il loro utilizzo è economicamente conveniente:

Tabella 3.4: proprietà di fibre di vetro E con diametro di 12 micron

Proprietà	Valori	Unità di misura
ρ	2,54	g/cm^3
E	75	GPa
σ_{traz}	3600	MPa
E	2	%
E/ρ	29,5	$\text{m}^2 \text{s}^{-2} 10^6$
σ/ρ	1417	$\text{m}^2 \text{s}^{-2} 10^3$

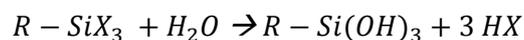
Le fibre vetro sono ottenute con il processo produttivo descritto nel seguito.

Le materie prime vengono macinate e, sotto forma di polveri, vengono miscelate e poste in un forno fusorio. A circa 1500°C avviene la fusione dei componenti con l'ottenimento di una massa fluida e omogenea, dopodiché si procede con il raffreddamento. A 1200°C si effettua l'affinazione per eliminare i prodotti gassosi; la temperatura rimane circa costante per 12h. Raggiunta la temperatura di lavorazione, circa 950-1200°C, con viscosità 10^3-10^7 Pa·s, si effettua l'estrusione del vetro fuso attraverso una filiera (tipicamente in lega Pt-Rh) con molti orifizi (circa 200) del diametro di qualche millimetro (1-2,5 mm). Le fibre uscenti dalla filiera sono raffreddate in aria e con spruzzi d'acqua. Prima dei processi di post-formatura si deposita un rivestimento sulle fibre per proteggerle e per lubrificarle (miscela acquosa di polimeri, lubrificanti, agenti accoppianti e additivi). In uscita dalla filiera si ottengono filamenti di diametro pari a 5-20 μm che vengono poi raggruppati in trefoli di circa 200 filamenti oppure le fibre possono essere tagliate in spezzoni di 2-2,5 cm e compattati in cuscinetti [3], [13].

Si procede con il passaggio in una soluzione di apprettatura che serve a depositare amido per evitare danneggiamenti meccanici dovuti ad urti durante la movimentazione. L'amido ha anche funzione di strato protettivo nei confronti dell'umidità, che rappresenta uno dei maggiori rischi per le fibre vetro in quanto l'acqua è capace di rompere i legami Si-O-Si dei tetraedri di silice e formare gruppi silanoici Si-OH.

In alternativa si deposita un film a base polimerica, spesso un organosilano, per ottenere un buon legame con la matrice; infatti la qualità dell'interfaccia è molto importante per ottenere il trasferimento di carico tra matrice e fase rinforzante. Una cattiva qualità dell'interfaccia rende la fase rinforzante più simile ad un difetto o ad un'impurezza con conseguente decremento delle proprietà meccaniche.

Se si ha a che fare con fibre di vetro la creazione di un'adeguata interfaccia con la fase polimerica viene realizzata tramite silanizzazione:



X è un alogeno (Cl) che per idrolisi dà gruppi -OH in grado di legarsi alla superficie del vetro e creare una nuova superficie che espone gruppi R compatibili con la matrice [3].

Oppure la silanizzazione viene fatta a partire da un trialcossisilano che idrolizzato permette di ottenere un trisilanololo che ricopre le fibre vetro per reazione di condensazione con i gruppi ossidrilici (Fig. 3.4). In questo modo la superficie delle fibre espone gruppi R' compatibili con

la matrice e scelti in modo opportuno da reagire con essa e creare interfacce adeguatamente resistenti [11].

Le fibre che hanno subito questa modifica superficiale vengono chiamate fibre appretate.

Si forma un coating silossanico agganciato covalentemente alla superficie e che forma un'interfase tra matrice e fibre garantendo un coretto trasferimento dei carichi.

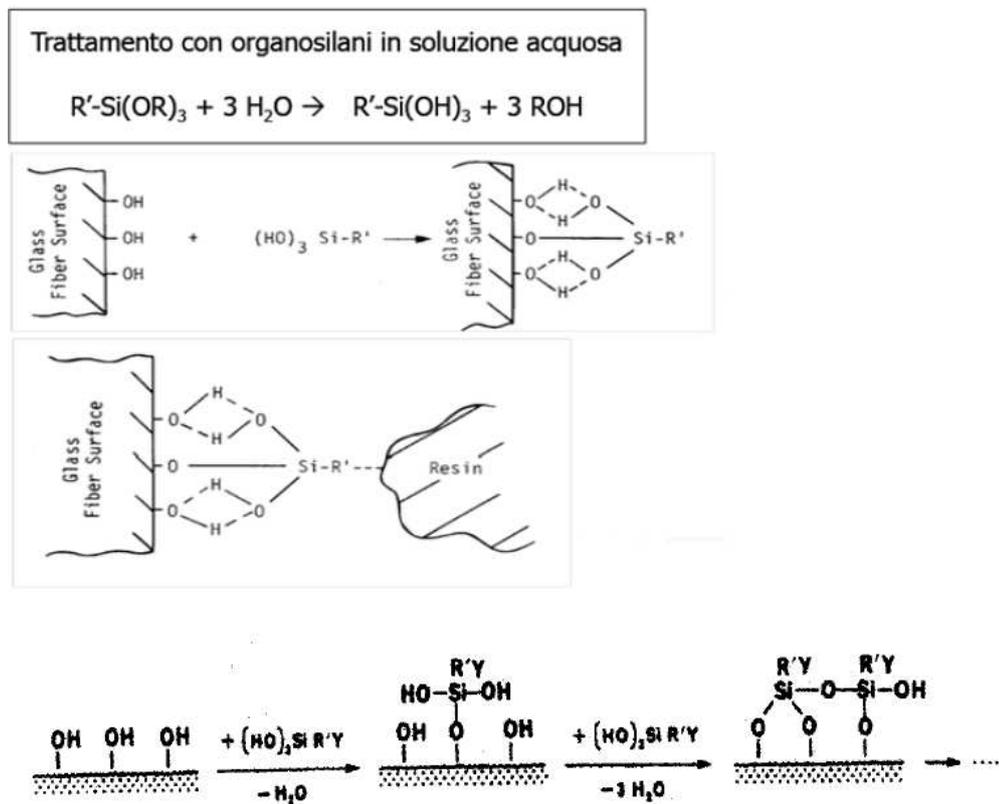


Figura 3.4: reazione all'interfaccia delle fibre vetro

Tra rinforzante e matrice si deve creare un'interfaccia che deve bilanciare caratteristiche che si massimizzano in opposte condizioni: con forti legami all'interfaccia si ottengono elevate resistenza e rigidezza, mentre con deboli legami, che permettono la decoesione, si ottengono buoni valori di tenacità.

Il contatto tra matrice e fibre è garantito applicando una certa pressione durante il processo di produzione in modo da far aderire la matrice al rinforzante. Condizione necessaria affinché ci sia un contatto ottimale è la compatibilità chimico-fisica tra i due materiali, misurata in termini

di bagnabilità. Essa varia in funzione della temperatura, del tempo di contatto, dall'insorgere di eventuali reazioni chimiche.

L'interazione tra fibra e matrice può essere di tipo meccanico, elettrostatico, chimico.

Nel caso delle fibre di vetro modificate superficialmente con organosilani il legame che si instaura con la matrice polimerica è di tipo chimico [3].

Il composito di cui si sono studiate le caratteristiche nella tesi (PA6,6 rinforzata con 30% in peso di GF corte) presenta le caratteristiche descritte in (Fig. 3.5).

Composite	Fibre weight fraction	Maximum tensile stress (MPa)	Maximum compressive stress (MPa)	Young's modulus, E (GPa)	ν_{12}
Polyamide 30% glass fibre	0.3	143.08	154.63	10.35	0.405

Figura 3.5: proprietà meccaniche di una poliammide caricata con fibre vetro per il 30% in peso [2]

Gli effetti della fase rinforzante sul composito sono quelli descritti precedentemente: l'aggiunta di fibre di vetro fa aumentare la HDT, con un incremento più marcato in presenza di fase cristallina. Il nylon 6,6 additivato con il 30% di GF ha una HDT pari a circa il triplo dell'HDT relativa alla sola matrice polimerica.

La presenza di fibre vetro aumenta rigidità e stabilità dimensionale anche ad elevate temperature.

3.3 Proprietà meccaniche dei materiali compositi rinforzati con fibre corte

Le proprietà meccaniche di un composito polimerico dipendono dalle due fasi e dalla qualità dell'interfaccia tra esse. La forma, la dimensione, la quantità, la posizione della fase rinforzante all'interno del composito risultano rilevanti nello stabilire le proprietà finali [3].

3.3.1 Modulo elastico

I compositi con fibre lunghe unidirezionali orientate parallelamente all'asse della sollecitazione presentano le migliori caratteristiche meccaniche in quanto sono più efficienti nell'irrigidire la matrice. Le proprietà elastiche di questo tipo di compositi sono facilmente prevedibili con l'utilizzo del modello di Voigt (o regola delle miscele) (3.1) che ipotizza la proprietà del composito come una media pesata sulla frazione volumica delle proprietà delle singole fasi:

$$E_c = E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad (3.1)$$

Dove i pedici "c", "f" ed "m" rappresentano caratteristiche rispettivamente del composito, delle fibre, della matrice.

V frazione in volume presente nel composito

E modulo elastico

Il modello di Voigt risulta valido se:

- tutte le fibre sono perfettamente allineate tra loro e nella direzione longitudinale
- il legame all'interfaccia tra matrice e fase rinforzante non presenta difetti
- il coefficiente di Poisson della matrice è uguale a quello delle fibre; non si generano sforzi trasversali dovuti a diversa contrazione laterale

Per alcune applicazioni le fibre corte sono preferite alle fibre lunghe come rinforzante principalmente per fattori economici, a spese delle proprietà resistenziali.

Il comportamento meccanico di compositi rinforzati con fibre corte differisce da quello di compositi rinforzati con fibre lunghe principalmente per la modalità di cedimento del composito: per i compositi con fibre lunghe la frattura del composito coincide con la rottura delle fibre mentre per i compositi rinforzati con fibre corte può avvenire esclusivamente per debonding (perdita di adesione all'interfaccia tra fibra e matrice) se la lunghezza delle fibre è inferiore ad un valore critico.

Le proprietà elastiche del materiale possono essere descritte con il modello di Voigt fino a che le fibre corte mantengono un buon legame interfacciale con la matrice. Dopo la perdita di adesione all'interfaccia le proprietà del composito diventano approssimabili a quelle della matrice dato l'annullamento del contributo delle fibre.

Il fenomeno del debonding non si verifica se la resistenza a taglio dell'interfaccia è maggiore della resistenza a trazione delle fibre. La resistenza a taglio dipende dalla superficie della fibra,

lo sforzo di trazione esercitato sulla fibra dipende dalla sua sezione. Risulta evidente che il fattore di forma (l/d) delle fibre gioca un ruolo fondamentale. Se il fattore di forma supera un valore critico (3.2) il rinforzo risulta maggiormente efficace

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma_f}{2\tau_i} \quad (3.2)$$

Con

l_c lunghezza critica della fibra; con $l < l_c$ si ha debonding

d diametro della fibra

σ_f resistenza a trazione della fibra

τ_i resistenza a taglio dell'interfaccia

Per determinare le proprietà elastiche del composito con fibre corte (3.3), anche se allineate in modo unidirezionale parallelamente alla direzione di carico, il modello di Voigt non è più adeguato e deve essere modificato.

$$E_c = \eta_l \cdot \eta_\theta \cdot E_f \cdot V_f + E_m \cdot (1 - V_f) \quad (3.3)$$

η_θ parametro di Krenchel che tiene conto dell'orientazione delle fibre, probabilmente non completamente allineate tra loro

η_l fattore di efficienza (3.4) che prende in considerazione il fattore di forma delle fibre e quindi la capacità di trasferimento di carico attraverso l'interfaccia

$$\eta_l = 1 - \frac{\tanh\left[\frac{\beta l}{2}\right]}{\frac{\beta l}{2}} \quad (3.4)$$

Con il parametro β (3.5)

$$\beta = \sqrt{\frac{2G_m/E_f}{r_0^2 \ln(R/r_0)}} \quad (3.5)$$

Con

G modulo di taglio

R raggio del cilindro di matrice che circonda la singola fibra

r_0 raggio della fibra

Il modello “shear-lag” di Cox ipotizza che la fibra, cilindrica e di raggio r_0 , sia circondata completamente da un cilindro di matrice coassiale di raggio R . Presupponendo una disposizione esagonale delle fibre in tutta la sezione del composito, il rapporto R/r_0 per determinare il parametro β è (3.6)

$$\frac{R}{r_0} = \sqrt{\frac{\pi}{2\sqrt{3} \cdot V_f}} \quad (3.6)$$

Il fattore di efficienza η_l , funzione dal parametro β , dipende dalle proprietà elastiche (G_m , E_f) e da fattori geometrici legati alla disposizione delle fibre nel composito (R/r_0) oltre che dal fattore di forma (l/d) delle fibre.

3.3.2 Resistenza a trazione

Lo sforzo di trazione applicato al composito si trasferisce completamente dalla matrice alle fibre attraverso sforzi di taglio all’interfaccia solo se la lunghezza della fibra è superiore alla lunghezza critica l_c . Nel caso ideale di fibre corte perfettamente allineate, le fibre possono essere idealizzate come fibre lunghe la cui continuità è stata interrotta; ciò genera difettosità dell’interfaccia fibra-matrice per cui il carico trasferito non risulta omogeneo. Le estremità delle fibre non avvertono interamente il carico in quanto l’interfaccia fibra/matrice risulta interrotta. Il non completo trasferimento di carico dalla matrice alle fibre è il motivo per cui le fibre corte sono meno efficienti come rinforzanti.

Le fibre corte contenute nel composito non hanno lunghezza uniforme per cui lo sforzo che possono sostenere è considerato come valore medio.

Nel caso di fibre con $l \geq l_c$ lo sforzo medio di trazione è (3.7)

$$\bar{\sigma}_f = \sigma_{fu} \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) \quad (3.7)$$

$\bar{\sigma}_f$ tensione media trasferita alle fibre

σ_{fu} tensione massima (ultimate) trasferibile alle fibre (coincidente con la loro resistenza)

l_c lunghezza critica

l lunghezza di singole fibre corte

La regola delle miscele diventa dunque (3.8)

$$\sigma_c = \bar{\sigma}_f \cdot V_f + \sigma'_m (1 - V_f) \quad (3.8)$$

Nel caso di $l < l_c$ la resistenza è dipendente dallo sforzo di taglio all'interfaccia (3.9)

$$(\bar{\sigma})_f = \frac{l \cdot \tau_i}{d} \quad (3.9)$$

La regola delle miscele diventa (3.10)

$$\sigma_c = \frac{l \cdot \tau_i}{d} V_f + \sigma_{mu}(1 - V_f) \quad (3.10)$$

Con

d diametro delle fibre

τ_i resistenza di taglio dell'interfaccia

σ_{mu} resistenza della matrice

Se il caso non è ideale, cioè se le fibre non sono allineate tutte nella stessa direzione, si fa uso del fattore di Krenchel che assume il valore di $\eta_0 = 0,375$ in caso di orientazione completamente casuale.

3.4 Degradazione

Il processo di riciclo crea un materiale rilavorato con proprietà peggiorate rispetto al materiale vergine: perdita delle proprietà estetiche, di resistenza chimica, processabilità e caratteristiche meccaniche del manufatto. Si ha inoltre contaminazione della plastica riprocessata.

Il peggioramento delle proprietà macroscopiche avviene a seguito della degradazione, definita come l'insieme di processi che comportano modificazioni chimiche irreversibili il cui effetto è rilevante sulle proprietà fisico-meccaniche del materiale.

La degradazione può avvenire durante i processi di trasformazione per azione meccanica, per la temperatura, per azione dell'ossigeno; inoltre la perdita di proprietà potrebbe essere dovuta non solo alla lavorazione del materiale ma anche all'utilizzo del prodotto ed alle condizioni ambientali a cui è sottoposto. La lavorazione del materiale risulta necessaria per l'ottenimento di un prodotto riciclato. In questa fase, oltre alla degradazione dovuta al suo precedente utilizzo, si ha la degradazione termica, meccanica e ossidativa del materiale.

Gli agenti che provocano la degradazione sono la temperatura, l'ossigeno, l'ozono, i raggi UV e i raggi γ , l'acqua, gli agenti chimici, gli inquinanti atmosferici, i microrganismi. La combinazione di questi agenti causa la variazione delle proprietà strutturali a seguito della variazione del peso molecolare medio e la variazione di proprietà funzionali se si creano difetti lungo le catene (relativamente alla matrice).

La degradazione è un processo non desiderato, ma, al contrario, può rappresentare una soluzione di trattamento/smaltimento di rifiuti a fine vita nel caso della biodegradazione [9].

Il materiale composito, come detto, è costituito da due fasi: la matrice e il rinforzante. La degradazione del composito riguarda un deterioramento di entrambe le fasi o dell'interfaccia tra esse.

Per i PMC gli agenti di degradazione sono principalmente l'umidità, la radiazione UV e la temperatura.

3.4.1 Degradazione meccanica

Riguardo alla matrice la degradazione meccanica e termomeccanica avviene durante la processatura (stampaggio ad iniezione) a causa di sollecitazioni che, raggiunto un valore critico, sono in grado di spezzare le catene: ciò può generare la diminuzione di peso molecolare (fenomeno noto come disproporzionamento) oppure un aumento di MW se la rottura delle catene genera radicali che reagiscono tra loro provocando reticolazione o ramificazione.

La degradazione meccanica è tanto più probabile quanto maggiore è la dimensione delle catene: le catene lunghe sono interconnesse tra loro in punti noti come nodi topologici o entanglements e sono difficilmente districabili; questo è il motivo per cui, raggiunto un valore soglia dello sforzo, è più probabile la rottura delle catene.

Per i polimeri amorfi l'effetto meccanico si traduce in uno stress sugli entanglements (3.11):

$$F = \frac{\eta \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial t} \cdot \sqrt{M_e} \cdot MW^2}{\rho} \quad (3.11)$$

con

F	forza esercitata sugli entanglements
η	viscosità, funzione della temperatura e funzione esponenziale del MW
$\partial\gamma/\partial t$	velocità di deformazione a taglio (shear rate)
M_e	peso molecolare di tratti di catena tra due nodi successivi
MW	peso molecolare della singola catena
ρ	densità

Il termine con maggiore influenza è il peso molecolare MW.

La proporzionalità inversa tra densità e forza avvertita sul polimero è giustificabile ipotizzando che un reticolo più denso abbia più catene e quindi lo sforzo risulti più distribuito.

Per i polimeri semicristallini esistono due modellizzazioni possibili del fenomeno di rottura delle catene:

- La reazione di disproporzionamento crea la rottura della catena più corta rispetto alle altre, e si ha la formazione di una microcricca. Il radicale formato, tramite reazione a catena, intacca le catene adiacenti con formazioni di una cricca macroscopica che aumenta di dimensioni fino alla rottura del materiale.
- Rottura di catene a ponte tra le regioni cristalline: la cricca non si espande in modo uniforme perché la rottura avviene privilegiando le catene corte, distribuite in modo casuale.

Durante la lavorazione del polimero un ruolo importante nel processo di degradazione è svolto dalla temperatura. A temperatura elevata si ha degradazione puramente termica che avviene se l'energia fornita è sufficiente per rompere i legami e dipende dunque dalla natura chimica del polimero. A bassa temperatura prevale la degradazione meccanica perché le sollecitazioni sono

avvertite maggiormente a causa della maggiore viscosità; in questo caso si crea attrito tra le catene che provoca surriscaldamento con conseguente diminuzione della viscosità. Le sollecitazioni meccaniche sono sempre meno influenti all'aumentare della temperatura [9].

L'azione meccanica dovuta alla pellettizzazione dei componenti EoL e alla lavorazione provoca la rottura delle fibre, con conseguente degradazione della fase rinforzante.

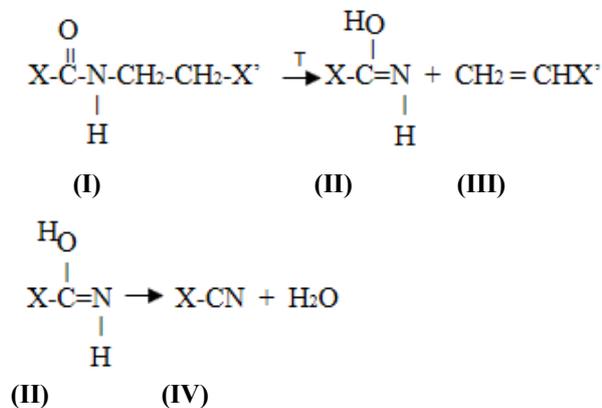
3.4.2 Degradazione termica e termo-ossidativa

La temperatura è rilevante durante l'utilizzo del prodotto a causa del fenomeno di creep che si verifica con temperature maggiori o uguali alla metà della temperatura assoluta di fusione ($T \geq T_{fus} [K]$). Il creep consiste nella deformazione rilevante di un componente se su di esso agisce un carico in concomitanza con la plasticizzazione del polimero a causa della temperatura.

Durante l'utilizzo o durante la lavorazione del prodotto si può avere degradazione delle PA, che può essere puramente termica o termo-ossidativa [12].

- Termica

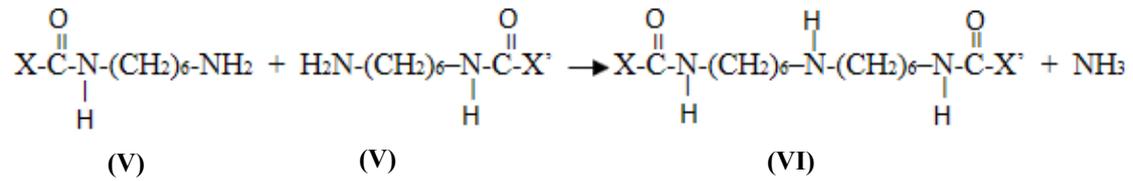
Avviene in fase solida o allo stato fuso. È significativa alle alte temperature e nelle poliammidi inizia con la rottura del legame ammidico:



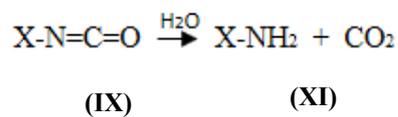
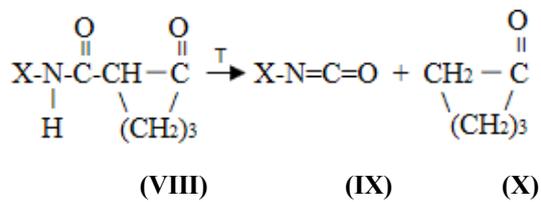
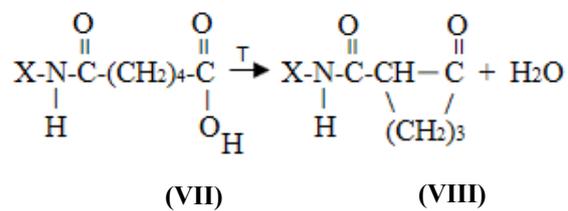
Viene estratto un atomo di H dal -CH₂- in posizione β al gruppo -NH- (I); si ha la formazione di un nitrile (IV) e di un'olefina (III). "X" rappresenta la catena macromolecolare.

Generalmente le poliammidi sono tanto più stabili quanto più stabili sono i monomeri; nelle poliammidi alifatiche la stabilità aumenta all'aumentare delle unità metileniche nella catena. Nelle poliammidi di tipo A-A, B-B la stabilità è correlata alle temperature di decomposizione dei diacidi; per l'acido adipico (PA6,6) che contiene 4 unità metileniche -CH₂- la temperatura di decomposizione è 300-320 °C.

Per la PA6,6 le unità terminali dell'esametildiammina (V) omocondensano originando immino gruppi, siti di ramificazione e di reticolazione o geli.



Altro tipo di degradazione termica in PA6,6 è originata dall'unità acido adipico (VII), che decomponendosi genera ciclopentanone (X).



Aumentano i gruppi amminici terminali (XI) e diminuiscono i gruppi carbossilici a causa della formazione di anidride carbonica.

La degradazione termica di PA6,6 conduce all'indesiderata presenza di geli, tanto maggiore tanto più viene spinta la degradazione. Oltre i 275- 280 °C la PA6,6 è termolabile. La gelificazione avviene dopo 6h a 300°C.

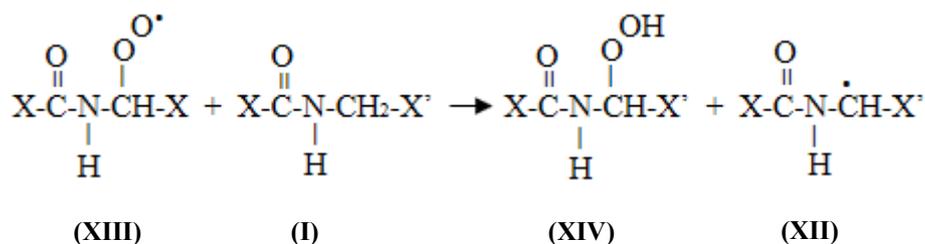
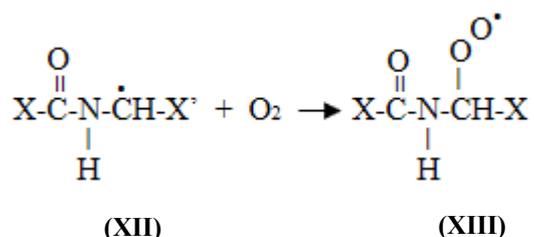
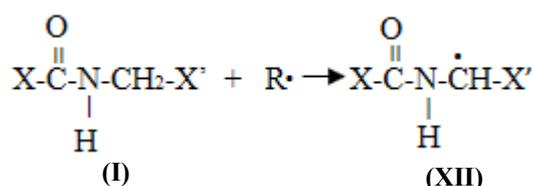
- Termossidativa

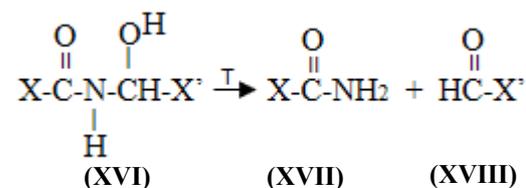
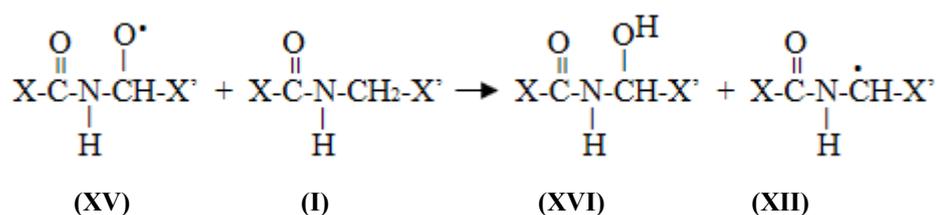
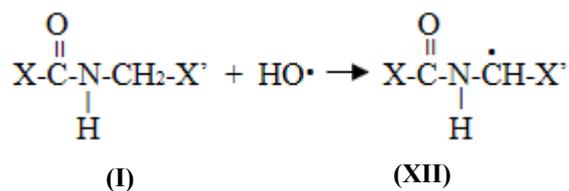
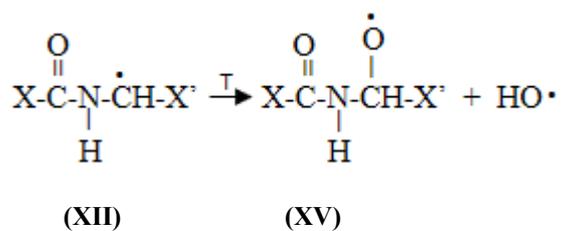
La termo-ossidazione avviene allo stato fuso (durante polimerizzazione o processi di trasformazione) e a temperatura ambiente (la degradazione ossidativa generalmente inizia a temperature inferiori a quella termica), ma le cinetiche sono diverse. In fase solida l'ossidazione può essere accelerata dal tenore di acqua assorbita nelle zone amorfe, permettendo la diffusione di aria (ossigeno) all'interno.

Gli effetti chimici principali dell'ossidazione sono l'aumento dei gruppi carbossilici e la contemporanea diminuzione di quelli amminici; diminuisce anche la massa molecolare con comparsa di colore.

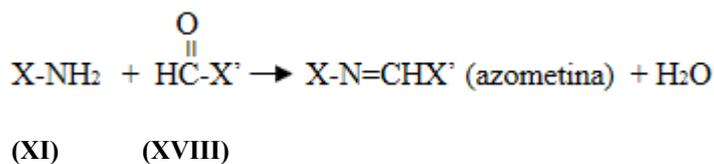
La degradazione termo-ossidativa procede mediante reazione a catena di radicali liberi che coinvolgono l'atomo di C in α al gruppo -CONH- con formazione di idroperossido (XIV) e generazione di un alchil radicale (XII), che a sua volta reagisce ancora con ossigeno per dare un radicale perossidico (XV) e così via.

Considerando R· il radicale formato (per effetto della temperatura, luce o impurezze o additivi) dal polimero e che esso reagisca su -CH₂- prossimo a -NH-:





Le reazioni che conducono alla decomposizione di XCONHC(OH)HX' (XVI) in ammidi (XVII) ed aldeidi (XVIII) sono in accordo sia con la diminuzione delle masse molecolari che accompagna la termossidazione e la fotoossidazioni, sia con l'assorbimento mediante spettrometria del gruppo >C=O< aldeidico. Invece la diminuzione di gruppi amminici probabilmente può avere la seguente origine: l'ulteriore ossidazione del componente aldeidico porta a formare il gruppo -COOH, che condensa con i gruppi amminici presenti. Non è stata ancora ben accertata la causa dell'ingiallimento generato durante la termoossidazione; tuttavia sembra che le sostanze cromofore siano originate sia da autocondensazioni aldeidiche sia da condensazione tra gruppi amminici (XI) e aldeidici (XIII).



Le sostanze cromofore possono formarsi anche per ulteriori ossidazioni e ciclizzazioni in prodotti di reazione aldeidici.

L'ossidazione può non avvenire solo sulla PA ma anche sui sottoprodotti che l'accompagnano riconducibili anche ai monomeri di partenza. È presumibile che proprio l'ossidazione dei prodotti secondari inneschi quella sul polimero, prima ancora dell'ossigeno.

La sequenza delle reazioni radicaliche conduce alla degradazione della catena macromolecolare; ma concomitantemente avvengono reazioni di terminazione e l'entità del danno degradativo dipende dal rapporto cinetica di propagazione/cinetica di terminazione. Ad alta temperatura predomina la reazione radicalica.

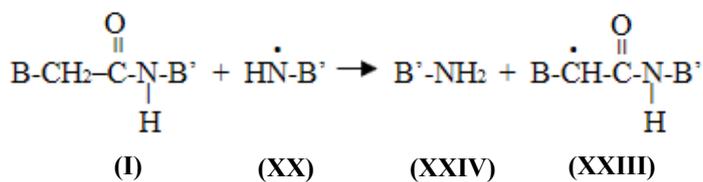
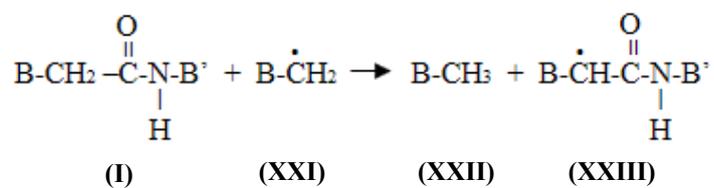
L'efficacia dei catturatori di radicali liberi ed additivi che decompongono i perossidi nelle poliammidi supportano le ipotesi riguardo il meccanismo proposto di degradazione [12].

3.4.3 Umidità

L'umidità è dannosa perché diffonde facilmente nella struttura polimerica a causa dell'elevata frazione di volume libero; quanto maggiore è la frazione di cristallinità della struttura polimerica tanto minore è la diffusione di umidità. Naturalmente l'affinità con le molecole d'acqua dipende dalla natura chimica della matrice polimerica.

La matrice poliammidica è particolarmente sensibile all'umidità; all'equilibrio si può raggiungere assorbimento di acqua di qualche unità percentuale in peso. L'assorbimento di acqua nella struttura polimerica è regolato principalmente dalla legge di diffusione di Fick: la diffusione è direttamente proporzionale alla temperatura. Da non trascurare che l'acqua assorbita in una matrice poliammidica può degradarla attraverso reazioni di idrolisi: le molecole sono scisse per effetto dell'acqua, si ha la reazione inversa all'ammidazione che può spingersi fino alla completa demolizione della PA nei monomeri di partenza; quindi il contenuto di acqua può dipendere dall'equilibrio di queste reazioni chimiche. Le molecole d'acqua indeboliscono i legami idrogeno intercatena e quindi l'umidità agisce da diluente e plasticizzante [12], [3].

Anche la fase rinforzante può essere sensibile all'umidità; in particolare le fibre vetro poste in ambiente umido o a contatto con acqua liquida possono essere sottoposte a corrosione. L'umidità dilava l'ossido di sodio contenuto nel vetro, si forma una soluzione acquosa basica che attacca il reticolo di silice diminuendo la resistenza delle fibre di vetro. Nonostante le fibre



I radicali formati per scissione del legame ammidico estraggono un atomo di H da -CH₂- in posizione vicinale (α) a -NH-; il gruppo metilenico costituisce la principale fonte di radicali liberi similmente a quanto descritto precedentemente.

- fotoossidazione

Gli stadi iniziali sembrano siano gli stessi della termoossidazione; ciò è convalidato dal fatto che i prodotti di degradazione siano gli stessi ed altrettanto efficaci sono alcuni stabilizzanti. La velocità di fotoossidazione è corrispondente alla velocità di crescita dell'idroperossido [12].

4. Materiali e metodi

Il lavoro di tesi prevede di valutare se il materiale composito mantiene proprietà soddisfacenti dopo più step successivi di riciclo meccanico. Le proprietà di un componente realizzato con materiale riciclato sono diverse da quelle di un oggetto ottenuto da un materiale vergine; infatti, come già accennato, lo step del riciclo meccanico causa un peggioramento delle proprietà meccaniche, termiche ed estetiche.

Il materiale di partenza è una PA6,6 rinforzata con il 30% di fibre di vetro corte (GF). Si tratta di un composito molto usato in campo automobilistico grazie alle sue caratteristiche termo-meccaniche.

Il componente automobilistico a fine vita da cui deriva il materiale composito da riciclare è la ventola del sistema di raffreddamento posto in prossimità del motore (Fig. 4.1); la sua funzione è quella di evitare il surriscaldamento dei componenti dell'automobile dissipando l'energia termica sviluppata durante il movimento del veicolo.

È un componente che durante il proprio ciclo vita è sottoposto a continuo ciclaggio termico che degrada la matrice e provoca distorsioni; inoltre esso è esposto all'ambiente e può essere soggetto ad urti di entità non elevata a causa del pietrisco presente sulla strada. Ne consegue che in condizioni di normale funzionamento sono presenti fattori che ne causano il degrado con graduale decadimento delle proprietà termo-meccaniche.



Figura 4.1: sistema di raffreddamento in materiale composito (PA6,6 + 30%GF)

A partire dal componente a fine vita sono stati effettuati tre step di riciclo meccanico (R1, R2, R3) e per ognuno di essi sono state effettuate diverse caratterizzazioni per valutare il prodotto post-riciclo.

I componenti a fine vita (EoL) sono stati lavati per rimuovere le sostanze inquinanti accumulate durante il ciclo vita; sono stati poi tagliati con una sega a nastro Globe KB-45 e successivamente pellettizzati con un mulino PIOVAN a lame.

Partendo dal componente EoL il materiale è stato riprocessato, ottenendo i campioni denominati R1. Questo è il vero e proprio step di riciclo. I due step successivi, al contrario, non prevedono invecchiamento prima della riprocessatura; i prodotti ottenuti sono stati denominati R2 e R3 e li si può considerare come prodotti che hanno subito un riciclo meccanico primario (a cui potrebbero essere destinati scarti di lavorazione). È presente inoltre il prodotto V, ottenuto da pellet vergini, con il quale viene effettuato un confronto. È opportuno sottolineare come sia stato impossibile entrare in possesso esattamente del medesimo materiale utilizzato per la fabbricazione del componente, poiché il componente è stato reperito nell'ambito della gestione dei rifiuti e prodotto almeno dieci anni prima dell'esecuzione di questo studio.

Per riassumere, i prodotti caratterizzati sono:

- **V**: materiale composito (PA6,6 + 35%GF). È un materiale vergine costituito da pellet derivanti da processo di estrusione e che non hanno subito ulteriore lavorazione. Il materiale V non è esattamente lo stesso materiale composito utilizzato nel componente a fine vita perché l'azienda produttrice del componente automobilistico ha cambiato negli anni il fornitore; i pellet V sono forniti da RadiciGroup col nome commerciale di Radilon A RV350W. Nominalmente presentano una maggiore percentuale di fase rinforzante ma risultano comunque confrontabili con il materiale EoL. Non si hanno informazioni riguardo gli additivi (di processo, stabilizzanti, riempitivi...) utilizzati.
- **EoL**: prodotto a fine vita derivante dalla pellettizzazione delle ventole utilizzate in campo automobilistico. È un composito (PA6,6 + 30%GF). Sul prodotto EoL viene valutato l'effetto della degradazione avvenuta sul componente durante il normale funzionamento; il prodotto EoL è invecchiato in esercizio durante un periodo che può essere stimato intorno ai 10-15 anni, paragonabile al tempo di vita dell'autovettura.
- **R1**: prodotto derivante dal riciclo dell'EoL. Oltre all'invecchiamento dell'EoL si sovrappongono gli effetti dovuti alla rilavorazione del materiale. Il materiale composito di partenza non varia (PA6,6 + 30% GF)

- **R2**: prodotto derivante dal riciclo di R1. R1 non subisce invecchiamento quindi R2 può essere classificato come riciclo di scarti di lavorazione di R1. Su di esso si valutano esclusivamente i fattori di degradazione dovuti al processo di riciclo.
- **R3**: prodotto derivante dal riciclo di R2. R2 non subisce invecchiamento quindi R3 può essere classificato come riciclo di scarti di lavorazione di R2. Su di esso si valutano esclusivamente i fattori di degradazione dovuti al processo di riciclo.

Lo step di riciclo maggiormente critico è quello effettuato tra EoL e R1 in quanto all'effetto delle lavorazioni necessarie per il riciclo si somma l'invecchiamento dovuto all'utilizzo di un prodotto industriale.

Ogni step di riciclo prevede la pellettizzazione e successiva lavorazione del composito per l'ottenimento di oggetti finiti. Il processo di formatura scelto è lo stampaggio ad iniezione con il quale vengono prodotti provini di trazione e di flessione. Non si tratta più dell'ottenimento di prodotti finiti con valenza industriale, come lo è il prodotto EoL; l'analisi del prodotto riciclato viene effettuata esclusivamente su scala di laboratorio evitando molte criticità presenti in componenti e processi industriali.

La matrice poliammidica è particolarmente sensibile all'umidità, motivo per cui i pellet uscenti dal mulino vengono essiccati per 4h a 80°C prima di essere processati mediante stampaggio ad iniezione.

Lo scopo della tesi è decidere se il materiale è riutilizzabile dopo riciclo, nella migliore delle ipotesi per produrre il medesimo componente da cui deriva. Per fare questo bisognerebbe conoscere le condizioni di esercizio del componente, ovvero i carichi a cui è sottoposto, le condizioni di utilizzo e il coefficiente di sicurezza utilizzato in fase di progettazione, informazioni non a nostra disposizione. Tuttavia si può valutare la variazione delle caratteristiche del composito e in base ad esse presupporre un utilizzo che può essere anche diverso da quello di partenza.

Per ipotizzare le caratteristiche di un prodotto riciclato sono state effettuate diversi tipi di prove:

- Prove termiche: TGA e DSC. La TGA viene condotta per caratterizzare il composito e confermare i dati forniti dal produttore riguardo al contenuto di fase rinforzante; non se ne prevede una variazione con l'aumentare degli step di riciclo. La DSC fornisce dati relativamente al comportamento del composito in temperatura, focalizzando l'attenzione sulla matrice polimerica.

- Prove reologiche: adottate per valutare la variazione di viscosità. Si prevede la diminuzione di viscosità dopo ogni step di riciclo a causa della degradazione della matrice e a causa della variazione della lunghezza delle fibre; i contributi della matrice e delle fibre non sono scindibili ma con la valutazione delle curve reologiche si possono ipotizzare le proprietà post-riciclo del composito.

La viscosità è fondamentale anche per determinare la lavorabilità del polimero caricato: da essa dipende il corretto riempimento dello stampo e l'omogeneità di distribuzione e dispersione della fase rinforzante.

- Microscopio ottico: utilizzato per valutare la variazione della lunghezza delle fibre e il loro orientamento. Si presuppone che ogni fase di riciclo provochi una diminuzione della dimensione caratteristica delle fibre a causa della macinazione meccanica (pellettizzazione) congiuntamente con il processo di lavorazione del composito. Non meno importante risulta l'orientazione delle fibre nella determinazione della resistenza meccanica: il parametro di Krenchel è un fattore di correzione che prende in considerazione il non perfetto allineamento delle fibre rispetto alla direzione di sollecitazione. Si ipotizza che l'allineamento delle fibre risulta facilitato al diminuire della loro lunghezza; fibre corte presentano minore opposizione al flusso della matrice plasticizzata facilitando il loro orientamento unidirezionale all'interno dello stampo.

Con l'osservazione delle fibre al microscopio ottico si esamina il contributo che la fase rinforzante esercita sulle proprietà meccaniche del composito.

- Prove meccaniche di trazione e di flessione. Le caratteristiche meccaniche sono tra le più usate in fase di progettazione e sono dipendenti sia dalle proprietà della matrice che dalle proprietà della fase rinforzante; i due contributi non sono scindibili in questo tipo di prove.

4.1 Stampaggio ad iniezione

Tra le numerose tecniche di produzione di materiali compositi a matrice polimerica (o materiali polimerici caricati) è particolarmente diffuso lo stampaggio ad iniezione.

Lo stampaggio ad iniezione è un processo di formatura caratterizzato da elevata produttività e bassi costi oltre che da un'ampia versatilità del processo. Con questa tecnica di lavorazione di materiali polimerici è possibile ottenere oggetti di forma complessa e di elevata qualità.

Il processo utilizza materiale granulare che viene gradualmente plasticizzato e poi iniettato nell'apposito stampo, acquisendo così la forma finale.

Lo stampaggio ad iniezione (in inglese *injection molding*) è condotto tramite l'utilizzo di una macchina costituita da una pressa e da uno stampo (Fig.4.2).

La **pressa** è costituita da due parti fondamentali:

- Gruppo di plastificazione
- Gruppo di iniezione e chiusura

Il gruppo di plastificazione è responsabile della fusione del materiale mentre il gruppo di iniezione e chiusura è responsabile dell'immissione del materiale nello stampo e del mantenimento delle condizioni ideali per una corretta solidificazione.

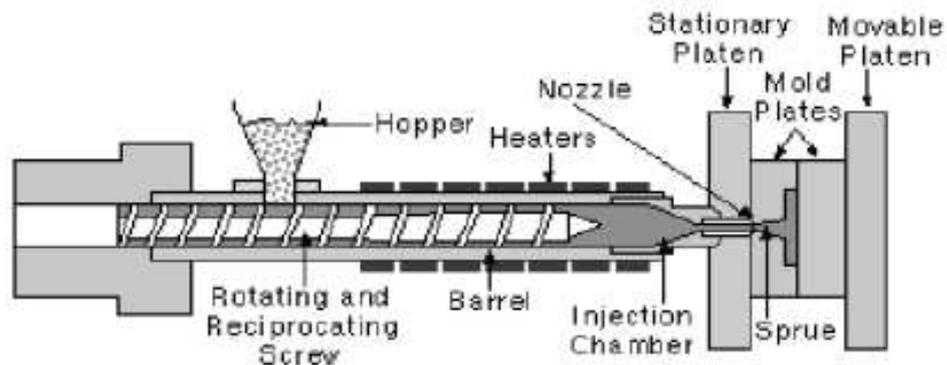


Figura 04.2: pressa per stampaggio ad iniezione

Il materiale preventivamente miscelato (ad esempio polimero e fibre corte di vetro) e pelletizzato, dopo essere stato opportunamente essiccato, viene posizionato nella tramoggia (*hopper*) che alimenta in modo continuo il gruppo di plastificazione.

Esso è costituito da un cilindro (*barrel*) parzialmente riscaldato che contiene la vite di plastificazione (*screw*). La vite, di lunghezza L , ha un nocciolo di diametro variabile lungo la lunghezza della vite stessa: si passa dalla zona di alimentazione in prossimità della tramoggia (che occupa circa 50% dell'intera lunghezza L della vite) alla zona finale in prossimità dello stampo chiamata zona di dosaggio (che occupa circa il 25% della lunghezza della vite). In ognuna di queste due zone il diametro è costante: diametro inferiore nella zona di alimentazione e diametro massimo nella zona di dosaggio. Frapposta tra le due c'è la zona di compressione; in questa zona il diametro del nocciolo aumenta e essa funge da raccordo tra la dimensione minima e massima dei diametri delle zone esterne (zona di alimentazione e zona di dosaggio).

La plastificazione del polimero è dovuta al calore fornito dalle resistenze (*heaters*) poste sul cilindro e dal calore dovuto all'attrito meccanico. La rotazione della vite e la sua conformazione sono responsabili dell'attrito meccanico: la rotazione è responsabile dell'avanzamento del polimero, invece l'aumento di diametro lungo L garantisce crescenti sforzi di taglio che permettono la plastificazione. A causa della viscosità dei polimeri si genera

attrito viscoso durante l'avanzamento del polimero: esso rappresenta il contributo meccanico allo sviluppo di calore. Questo sovrariscaldamento, conseguente alla bassa conducibilità termica dei polimeri, facilita la plastificazione. Il contributo dell'attrito meccanico è tanto maggiore quanto minore è la temperatura ed è direttamente proporzionale al gradiente di velocità. Il processo di stampaggio ad iniezione lavora in un range di velocità di deformazione pari a 10^2 - 10^4 s⁻¹.

La temperatura del polimero potrebbe essere molto diversa da quella impostata come parametro di lavorazione a causa della complessità del fenomeno di plastificazione.

La plastificazione consente il raggiungimento di una viscosità tale da permettere l'iniezione del materiale nello stampo (*mold*) e il suo corretto riempimento.

L'immissione del materiale plastificato nello stampo avviene tramite il gruppo di iniezione e chiusura. Il materiale viene spinto ad attraversare l'ugello (*nozzle*) tramite l'avanzamento della vite punzonante e tramite la pressione esercitata dal materiale immesso in modo continuo nella zona di alimentazione.

Tale pressione non risulta però sufficiente per garantire il corretto riempimento della cavità dello stampo; è infatti necessaria una pressione di mantenimento per evitare ritiri dovuti al raffreddamento. Questa pressione è esercitata da un cuscinio di materiale in prossimità dell'ugello che compensa l'effetto di ritiro, evitando la deformazione dei pezzi.

Lo **stampo** è dotato di canali di raffreddamento per permetterne il condizionamento ed evitare gradienti di temperatura nel pezzo, con conseguenti danni dovuti allo shock termico. Una volta raffreddato, il pezzo viene estratto dalla cavità tramite l'utilizzo del sistema di estrazione che sfrutta la movimentazione relativa di pistoni e piastre (*platen*).

La cavità dello stampo deve prevedere, oltre alla geometria del pezzo, anche la presenza di materozza, canali di alimentazione, gate. Il materiale che riempie questi "spazi" è funzionale alla buona riuscita del pezzo ma è materiale di scarto a fine processo. Costituisce dunque materiale che ha subito un primo ciclo di iniezione e come tale è parzialmente degradato; può quindi esserne previsto un riciclo. I prodotti derivanti da riciclo di materiale di scarto di lavorazione sono classificati come materiali derivanti da riciclo primario.

Le presse per stampaggio ad iniezione vengono classificate in base al rapporto T/P:

- T, forza di chiusura dello stampo in tonnellate [10^3 Kg]
- $P = V_{\max} P_{\max} / 100$; con V_{\max} portata [cm^3] e P_{\max} pressione d'iniezione [bar].

La forza di chiusura dello stampo serve a compensare la pressione di iniezione esercitata dalla vite punzonante.

I parametri che influiscono sulla qualità del processo sono:

- la velocità di rotazione della vite, $V_{tg} = RPM \cdot D \cdot \pi/60$, con RPM rotazioni per minuto, D diametro della vite. La V_{tg} è responsabile dello sforzo meccanico impresso al polimero e dunque della sua plastificazione;
- la temperatura: essa è scelta in un range che permette di raggiungere l'adeguata viscosità del polimero ed evitarne contemporaneamente la degradazione;
- la pressione di iniezione e di mantenimento: per permettere l'adeguato riempimento dello stampo evitando ritiri dovuti alla solidificazione [11].

La progettazione dell'intero ciclo di stampaggio è fondamentale per l'ottenimento di un buon prodotto; ad esempio l'adeguata geometria del componente, la progettazione dello stampo e dei canali di alimentazione, la scelta della velocità di raffreddamento, ecc... permettono di evitare moti vorticosi all'interno dello stampo e di ottenere un migliore allineamento delle fibre rinforzanti nel caso del composito.

Data l'esigua quantità di materiale disponibile non è stata usata una pressa per stampaggio ad iniezione industriale bensì la pressa da laboratorio BABYPLAST 6/10P STANDARD (Fig. 4.3), usata per piccoli lotti di produzione. Si tratta di una soluzione volumetricamente più compatta che, contrariamente alle presse per lo stampaggio ad iniezione industriali, non è dotata di vite di plastificazione. In questo caso per permettere la plastificazione del polimero si utilizza la movimentazione di biglie in acciaio riscaldate. Il materiale non subisce attrito e quindi non c'è sovrariscaldamento; inoltre il materiale rimane in temperatura per poco tempo nella camera di plastificazione date le piccole dimensioni dell'unità di iniezione. La temperatura è omogenea e perfettamente controllata.



Figura 4.3: pressa da laboratorio per stampaggio ad iniezione

Questa pressa è stata usata per la produzione di provini a trazione e a flessione necessari per le prove meccaniche sul composito.

La differenza tra i due tipi di provini consiste nello stampo usato: per la prova di trazione si utilizzano provini a osso di cane, mentre per la prova a flessione sono stati usati provini a forma di parallelepipedo. La differente geometria richiesta per la cavità dello stampo implica diversa quantità di materiale iniettato, diverso rapporto superficie/volume e di conseguenza diversa velocità di raffreddamento; nel complesso ciò comporta una variazione anche degli altri parametri di processo. In tabella (Tab. 4.1) sono riportate le condizioni di stampaggio.

Per tutti i provini lo stampo è condizionato a 90°C.

Tabella 4.1: condizioni di stampaggio

Materiale	V		R1		R2		R3	
Provini	Traz	Flex	Traz	Flex	Traz	Flex	Traz	Flex
H1 [°C]	290	300	283	280	280	280	285	285
H2 [°C]	295	305	288	285	285	285	290	290
H3 [°C]	295	305	283	280	280	280	285	285
Shot size [mm]	20	28	14	15	13	15	13	15
Tempo di raffreddamento [s]	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
Pressione di I iniezione [bar]	120	130	100	100	100	100	100	100
Tempo di I iniezione [s]	10	5	7	7	7	7	7	7
Velocità di I iniezione [%]	40	40	40	40	40	40	40	40
Pressione di II iniezione [bar]	100	110	80	80	80	80	80	80
Tempo di II iniezione [s]	25	8	25	25	25	25	25	25
Velocità di II iniezione [%]	30	30	30	30	30	30	30	30

H1, H2, H3 sono le temperature della camera contenente le biglie in acciaio utilizzate per la plastificazione del polimero; H1 è la temperatura in prossimità della tramoggia, H3 la temperatura in prossimità del gruppo di iniezione. La velocità di I iniezione è utilizzata per il riempimento dello stampo, la pressione II iniezione è necessaria per la fase di mantenimento.

4.2 Prove termiche: TGA e DSC

Le analisi termiche hanno come scopo principale quello di valutare il comportamento del composito in temperatura.

La **TGA** (ThermoGravimetric Analysis) o analisi termogravimetrica valuta la perdita di peso del materiale polimerico all'aumentare della temperatura; si ottiene un grafico con la temperatura sull'asse delle ascisse e la percentuale in peso (%wt) sull'asse delle ordinate.

Impostando una rampa di temperatura si valuta la stabilità termica del campione, che man mano volatilizza (a causa di pirolisi e ossidazione).

Dall'analisi TGA si ottengono diverse informazioni:

- La presenza di sostanze bassobollenti quali H₂O, monomeri, solvente.
- La temperatura di inizio degrado che convenzionalmente viene associata ad una perdita di peso del 2%, questa informazione è indicativa del tipo di legame che si sta rompendo (il legame si rompe se l'energia termica fornita eguaglia l'energia del legame).
- Il meccanismo di degradazione, valutabile con il numero di gradini formati nella curva e le rispettive temperature del ginocchio; il numero di step necessari per la degradazione permette di ipotizzarne il meccanismo.
- Il residuo a fine reazione: residui stabili a temperatura maggiore di 800 °C indicano residuo carbonioso o cariche inorganiche.

La prova può essere effettuata in atmosfera inerte (Ar) per valutare la sola degradazione termica o in atmosfera ossidante (O₂ o aria) per valutare la degradazione termossidativa.

È stato utilizzato lo strumento METTLER TOLEDO TGA/SDTA851e.

La prova è stata effettuata nelle seguenti condizioni:

- Intervallo di temperatura $T = 25-800 \text{ °C}$
- Velocità di riscaldamento $dT/dt = 10 \text{ °C/min}$

Le prove sono state effettuate per valutare la degradazione termica e termossidativa con flusso di 50 ml/min di Ar o di aria, rispettivamente.

Alle curve ottenute si sottrae il bianco, ovvero la curva ottenuta per il solo crogiolo vuoto; si effettua inoltre la normalizzazione per ottenere valori di perdita di peso in percentuale.

L'analisi **DSC** (Differential Scanning Calorimetry), calorimetria a scansione differenziale, serve a valutare il comportamento della fase polimerica in temperatura prima che avvengano fenomeni di degradazione.

Con questa tecnica è possibile individuare la temperatura di transizione vetrosa (non sempre ben definita), la presenza di fase cristallina, e dunque la sua percentuale, la sua temperatura di fusione e (durante il raffreddamento) la temperatura di cristallizzazione.

È stato utilizzato lo strumento PERKIN ELMER INSTRUMENTS PYRIS 1 DSC.

La prova è stata effettuata in Ar (30 ml/min) con le seguenti condizioni di lavoro:

- Step iniziale: $T = 25^{\circ}\text{C}$ per 3 min
- Rampa di riscaldamento $25\text{-}300^{\circ}\text{C}$
- Rampa di raffreddamento $300\text{-}25^{\circ}\text{C}$
- Gradiente di temperatura $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

La temperatura minima di 25°C è stata scelta perché corrispondente alla temperatura ambiente e perché al di sotto di essa non vi sono trasformazioni di fase (il materiale di partenza a T_{amb} è solido), mentre la temperatura massima di 300°C rappresenta il limite oltre il quale si ha degradazione della matrice polimerica (individuabile da analisi TGA). Entro questo range di temperatura ($25\text{-}300^{\circ}\text{C}$), con riscaldamento di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, si osserva la fusione della matrice semi-cristallina, indicata a 260°C nel datasheet dei pellets di composito vergine.

La temperatura di cristallizzazione differisce (è minore) dalla temperatura di fusione per ragioni cinetiche: è necessario un sottoraffreddamento per creare le interfacce dei germi di nucleazione. Inoltre tanto più veloce è il processo di raffreddamento tanto maggiore sarà il sottoraffreddamento necessario per la cristallizzazione perché l'accrescimento dei germi di nucleazione è reso più difficoltoso.

Per ogni campione sono stati effettuati due cicli identici nelle condizioni sopra elencate. Il primo ciclo serve ad eliminare la storia termica del campione dovuta al processo di formatura e all'utilizzo; il secondo ciclo è inerente al solo materiale. Dalle curve ottenute si sottrae il bianco, ovvero la curva ottenuta con il solo crogiolo in Al.

4.3 Reologia

Per valutare l'eventuale degradazione della matrice polimerica con l'aumentare degli step di riprocessamento si può prendere in esame la variazione di viscosità. Trattandosi di un composito la variazione di viscosità dipende anche dalla degradazione subita dalla fase rinforzante (diminuzione della lunghezza).

La viscosità η è una caratteristica del materiale polimerico che descrive lo scorrimento del materiale sotto sforzo di taglio; essa esprime il ritardo della risposta ad uno sforzo meccanico imposto ed è tipica di materiali con comportamento viscoelastico.

Se è costante, la viscosità può essere ricavata dalla legge di Newton (4.1):

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (4.1)$$

Dove

- η viscosità [Pa·s]
- τ sforzo di taglio [MPa]
- $\dot{\gamma} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$ velocità di deformazione tangenziale [s⁻¹]

I fluidi il cui comportamento è descrivibile dall'equazione (4.1) sono definiti newtoniani; un esempio è l'acqua.

I polimeri non hanno viscosità costante e quindi la legge di Newton deve essere modificata. La viscosità varia al variare della velocità di deformazione e il loro comportamento è meglio descritto da una legge di tipo esponenziale (4.2):

$$\eta = k \dot{\gamma}^{n-1} \quad (4.2)$$

con $n < 1$ per polimeri con comportamento pseudoplastico.

Il comportamento tipico di un polimero è descritto dalla legge di Carreau (4.3) ed è rappresentata su una curva doppio-logaritmica nota come "master curve" (Fig. 4.4) che presenta sull'asse delle ordinate il valore di viscosità e sull'asse delle ascisse la velocità di deformazione:

$$\eta = \frac{\eta_0}{[1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^2]^p} \quad (4.3)$$

con

- η_0 viscosità costante a basse velocità di deformazione
- λ tempo di rilassamento in corrispondenza del ginocchio della curva;
rappresenta il tempo di memoria caratteristico del materiale
- p pendenza della curva

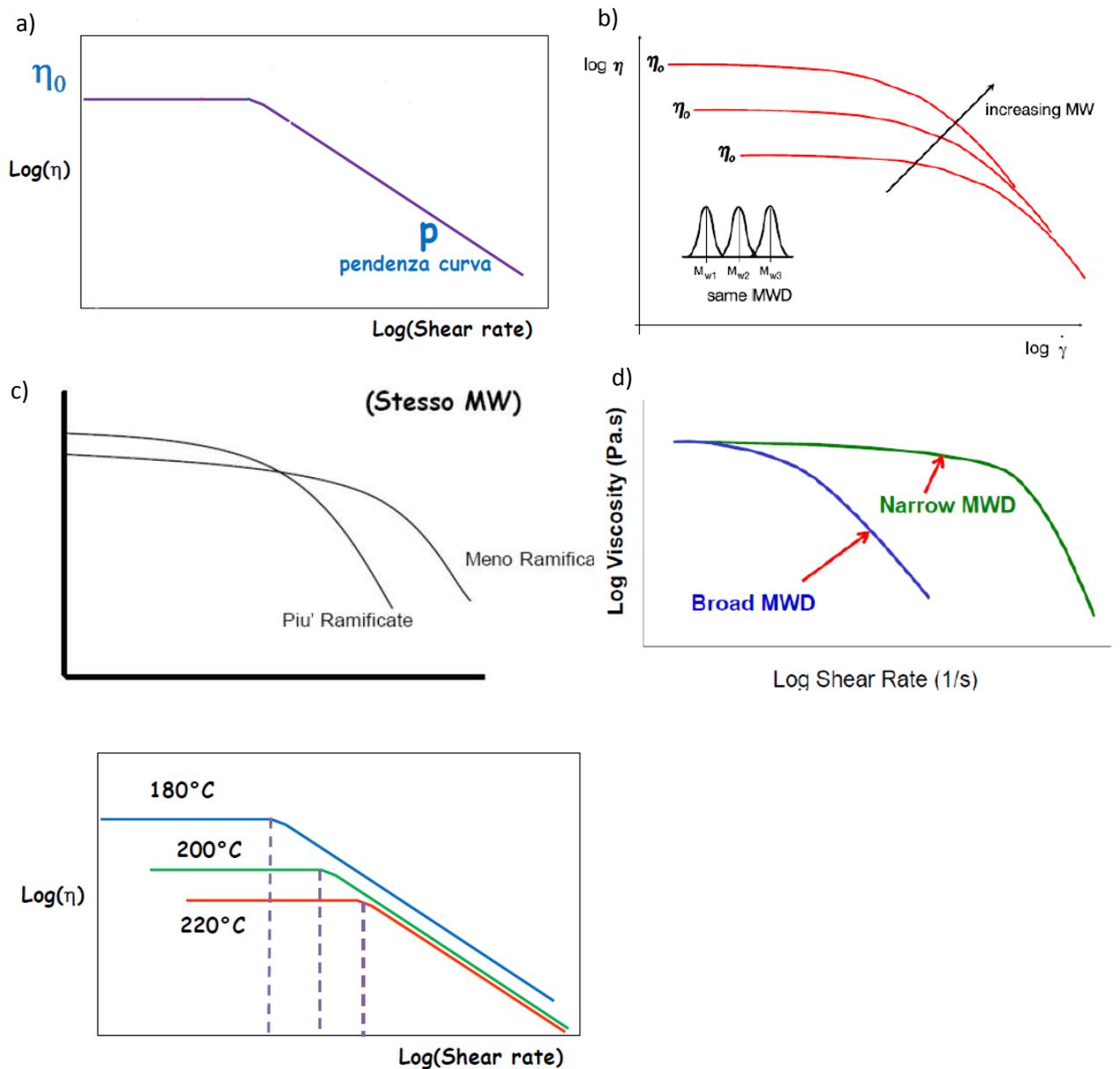


Fig 4.4: a) master curve; b), c), d): influenza delle proprietà del polimero sulla master curve; b) influenza del peso molecolare; c) influenza delle ramificazioni; d) influenza della distribuzione di peso molecolare (MWD); e) influenza della temperatura.

Nel primo tratto della curva (Fig.4.4a) la viscosità è indipendente dalla velocità di deformazione ed il comportamento è newtoniano. Nel secondo tratto della curva, oltre un punto correlabile al tempo di rilassamento caratteristico del materiale, l'aumento della velocità della deformazione causa la diminuzione esponenziale della viscosità. Il comportamento in questo tratto di curva, di pendenza p , è pseudoplastico.

Le proprietà reologiche del polimero dipendono dalla velocità di deformazione, dalla temperatura (Fig. 4.4e), dalla conformazione delle catene (Fig. 4.4c), dal peso molecolare (Fig. 4.4b) e dalla sua distribuzione (Fig. 4.4d), dalla presenza di cariche. Ognuno di questi parametri genera un effetto diverso sulla master curve, come visibile in (Fig. 4.4).

Tra i parametri, il più importante al fine di valutare la degradazione della fase polimerica è il peso molecolare (MW) (Fig. 4.4b). Noti i fenomeni di degradazione termica della poliammide (PA6,6), si presuppone che all'aumentare degli step di riciclo la degradazione progredisca diminuendo il MW.

La prima parte della curva è spostata verso viscosità η_0 maggiori all'aumentare del peso molecolare. Il motivo risiede nel fatto che MW maggiori sono responsabili di un maggior numero di entanglements; ciò causa maggiore opposizione al moto del fuso polimerico e quindi maggiore viscosità.

La maggiore pendenza (secondo tratto della curva) in corrispondenza di MW più elevati deriva dall'equazione (3.11): lo sforzo meccanico è avvertito in modo più significativo quanti più sono numerosi gli interlacciamenti tra le catene. Se sulle catene macromolecolari agisce uno sforzo meccanico superiore, la distruzione degli entanglements è più repentina (maggiore pendenza). Lo sforzo meccanico che agisce sulle catene è dovuto alla deformazione imposta, crescente nel tempo (aumento della velocità di deformazione sull'asse delle ascisse).

Il contributo della fase rinforzante sulla viscosità non può essere valutato separatamente da quello della matrice. Si ipotizza che la presenza di fibre più lunghe renda il fuso polimerico più viscoso: è maggiore la probabilità che si intersechino e che ostacolino il flusso. Fibre più corte sono più facilmente direzionabili parallelamente al flusso e assecondano meglio lo scorrimento del fuso.

Per determinare la master curve del composito si utilizza il reometro piatto-piatto.

I campioni utilizzati per questo tipo di prova sono dei dischetti ottenuti per stampaggio a compressione nelle seguenti condizioni:

- Temperatura delle piastre esterne di 285°C.
- Tempo di attesa in temperatura: 2 min
- Movimento delle piastre per permettere il degasaggio
- Applicazione di una pressione di 150 bar per 2 minuti
- Raffreddamento ad acqua di rete

Prima di essere utilizzati i provini sono essiccati a 80°C in condizioni di vuoto.

Le prove reologiche servono per valutare la lavorabilità del materiale oltre alla sua degradazione. Per questo motivo esse vengono effettuate alla stessa temperatura utilizzata nello stampaggio ad iniezione, ovvero 290°C.

A causa dell'elevata sensibilità della poliammide PA6,6 all'ossigeno, la prova viene effettuata sotto flusso di azoto.

Prima di procedere con la determinazione delle master curves si traccia una curva preliminare per verificare il campo di viscoelasticità lineare; essa viene ottenuta con frequenza costante e in scansione di velocità di deformazione. Con frequenza pari a 1 rad/s la viscoelasticità risulta lineare fino a deformazione pari a 0,25%.

A questo punto, con deformazione costante pari a 0,25%, si effettua la prova con scansione in frequenza da 0,1 a 100 rad/s per ottenere le curve master.

4.4 Microscopio ottico

Il microscopio ottico permette l'analisi morfologia delle fibre e della superficie ottenuta sezionando il campione. In questo caso è stato usato per due scopi: per osservare le fibre all'interno del composito, valutarne la lunghezza e per osservare la loro disposizione rispetto ad un piano di sezione.

È stato utilizzato il microscopio ottico LEICA DMI5000 M.

Per permettere l'osservazione delle sole fibre si degrada completamente la matrice poliammidica insieme agli additivi organici a temperatura di 700°C. Le fibre sono state osservate tal quali (senza dispersione in solvente). Mediante un software di elaborazione dell'immagine microscopica sono state misurate le lunghezze delle fibre.

L'altro obiettivo è consistito nell'osservazione della sezione di campioni stampati ad iniezione, per valutare l'orientamento delle fibre e dunque il loro contributo alla resistenza del campione (descritto dal parametro di Krenchel η_θ): fibre allineate nella direzione di carico irrigidiscono maggiormente il materiale. La qualità del processo di produzione è di fondamentale importanza per determinare l'orientamento delle fibre. I campioni utilizzati per questo tipo di osservazione sono sezioni trasversali di provini a flessione poiché essi presentano una maggiore area trasversale rispetto ai campioni a trazione ($A_{\text{flex}} = 6,4 \times 3 \text{ mm}^2$, $A_{\text{traz}} = 4 \times 2 \text{ mm}^2$).

Per l'osservazione al microscopio ottico è necessario preparare una superficie perfettamente planare e lucida. La superficie di frattura dei provini a flessione non è dunque

adatta per tale scopo, né lo è una loro sezione ottenuta per taglio, che sarebbe da preferire rispetto alla superficie di frattura, ma che comunque necessita di lucidatura.

Per effettuare il taglio del provino è stata usata la troncatrice BUEHLER ISOMET 4000 con lama diamantata e velocità di taglio pari a 2mm/min e 1800 rpm. La durezza Mohs del diamante è pari a 10 ed è maggiore rispetto a quella del vetro pari a 7; il taglio permette l'ottenimento di una superficie piuttosto liscia. Si ottengono campioni di dimensioni inferiori al centimetro, quindi per poterli lucidare ulteriormente li si deve rendere maneggevoli: essi pertanto vengono inglobati in una resina. È stata utilizzata la resina KULZER TECHNOVIT® 4006 "HIGH CLEAR", resina bicomponente (liquido e polvere) a base di metilmetacrilato. L'inglobamento del campione è avvenuto seguendo le modalità descritte dalla scheda tecnica fornita dal produttore. Si ottiene un cilindro di resina del diametro di 30 mm. Per eliminare la resina eccedente e permettere l'osservazione diretta della superficie del campione si effettua il taglio con lama diamantata sul cilindro di resina.

Si procede quindi con la lucidatura con il macchinario PRESI MECATECH 234. Sono state utilizzate carte abrasive STRUERS in SiC classificate come 1200, 2400, 4000. Tanto maggiore è il valore numerico che le caratterizza tante più piccole sono le particelle abrasive presenti sulla superficie; carte caratterizzate da numeri elevati permettono l'ottenimento di superfici con migliore finitura superficiale. La lucidatura avviene in modo corretto perché la durezza del SiC è circa cinque volte maggiore di quella del vetro (HK del SiC = 2500 MPa; HK del vetro = 550 MPa).

Dopo l'utilizzo delle carte si passa ai panni su cui è posta pasta diamantata di granulometria sempre più fine: prima 3 μm e infine 1 μm . Ogni tipo di carta o di panno è stato utilizzato con velocità di 150 rpm, effettuando due cicli della durata di un minuto ciascuno e posizionando il campione in direzione perpendicolare rispetto alla passata precedente.

Sono state ottenute immagini al microscopio con ingrandimenti 50x, 100x, 200x, 500x, 1000x, 2000x.

La superficie osservata è stata poi sottoposta ad attacco acido con HF per permettere l'analisi dell'immagine attraverso un modello numerico, sviluppato in ambiente Matlab™ ed in grado di determinare l'orientazione delle fibre rispetto all'asse del provino. Per eliminare la parte superficiale delle fibre si procede con l'immersione dei campioni, inglobati nella resina e lucidati, in una soluzione acquosa di HF al 16% vol per 2 min. La matrice poliammidica non è soggetta ad attacco acido.

4.5 Prove meccaniche

Sui campioni stampati ad iniezione sono state eseguite prove di trazione e di flessione a tre punti. Il risultato atteso è che ogni step successivo di riciclo degradi il composito e quindi si prevede la diminuzione progressiva della resistenza a trazione e a flessione dei provini all'aumentare degli step di riciclo.

Prima di essere sottoposti alle prove meccaniche i campioni sono stati essiccati a 80°C. Le prove meccaniche di trazione e flessione sono state effettuate su provini appartenenti ai tre diversi step di riciclo e al prodotto derivante da stampaggio di pellet vergine. Le prove sono state effettuate per circa 8 campioni per ogni serie (nominate V, R1, R2, R3). Per permettere il confronto tra le diverse serie si considera la media dei valori e la deviazione standard.

L'impossibilità di tranciare i componenti a fine vita, in modo da avere provini idonei, giustifica l'assenza di prove meccaniche per campioni EoL. Tuttavia valutando le prestazioni meccaniche di ipotetici provini EoL si otterrebbero valori di difficile utilizzo in quanto il materiale a fine vita deve comunque subire nuovi processi di formatura per poter essere impiegato.

I parametri utilizzati per un confronto tra i diversi step di riciclo sono stati il modulo elastico, la resistenza e la deformazione a rottura.

Per entrambe le prove è stata utilizzata l'apparecchiatura MTS Criterion™ Model 43.

Per quanto riguarda la **prova di trazione** la norma utilizzata è la ISO 527, indicata per i prodotti polimerici, nelle seguenti condizioni di prova:

Velocità traversa 1 mm/min

Precarico 5N

Provino a osso di cane con sezione del tratto utile $4 \times 2 \text{ mm}^2$.

La prova viene effettuata con estensimetro, che misura un tratto utile di 25 mm.

Il modulo elastico viene calcolato come pendenza del tratto lineare compreso fra 0,05% e 0,25% di deformazione ϵ .

La **prova di flessione a tre punti** è stata eseguita utilizzando la norma ISO 178. Le condizioni di prova sono:

Velocità traversa 2mm/min

Precarico 2 N

Provino rettangolare con dimensioni $L \times b \times h = 75 \times 6,4 \times 3 \text{ mm}^3$

Tratto utile "l" 48 mm

Le modalità di carico della prova a flessione a tre punti sono rappresentate in (Fig. 4.5)

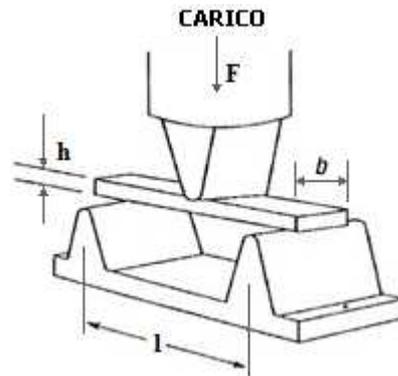


Figura 4.5: prova di flessione a tre punti

Il carico di rottura è stato calcolato come (4.4):

$$\sigma = \frac{3 F \cdot l}{2 b \cdot h^2} \quad (4.4)$$

Il modulo elastico a flessione è stato calcolato con la formula (4.5)

$$E = \frac{F \cdot l^3}{4 \cdot b \cdot h^3 \cdot \delta} \quad (4.5)$$

Con

F carico applicato sul punto medio del campione; i carichi applicati all'estremità del tratto utile sono pari a $\frac{1}{2} F$ e hanno verso opposto

δ deflessione subita dal campione in corrispondenza dell'applicazione del carico F

l lunghezza tratto utile

b larghezza del provino

h spessore del provino

Le prove di trazione e flessione sono state effettuate anche su un campione non essiccato per ogni serie. I risultati ottenuti sono conformi alle aspettative: l'umidità assorbita provoca plasticizzazione e la rigidità del composito risulta inferiore.

5. Risultati e discussione

Di seguito sono presentati i risultati inerenti ai vari tipi di caratterizzazione. I risultati ottenuti in corrispondenza dei vari step di riciclo sono confrontati per stabilire la qualità del prodotto ottenuto.

Le curve ottenute dalla **TGA** (Fig. 5.1) in aria mostrano l'esistenza di un residuo dopo il test a 800 °C; tale residuo è indicativo della quantità di fase rinforzante e degli additivi che non volatilizzano o degradano.

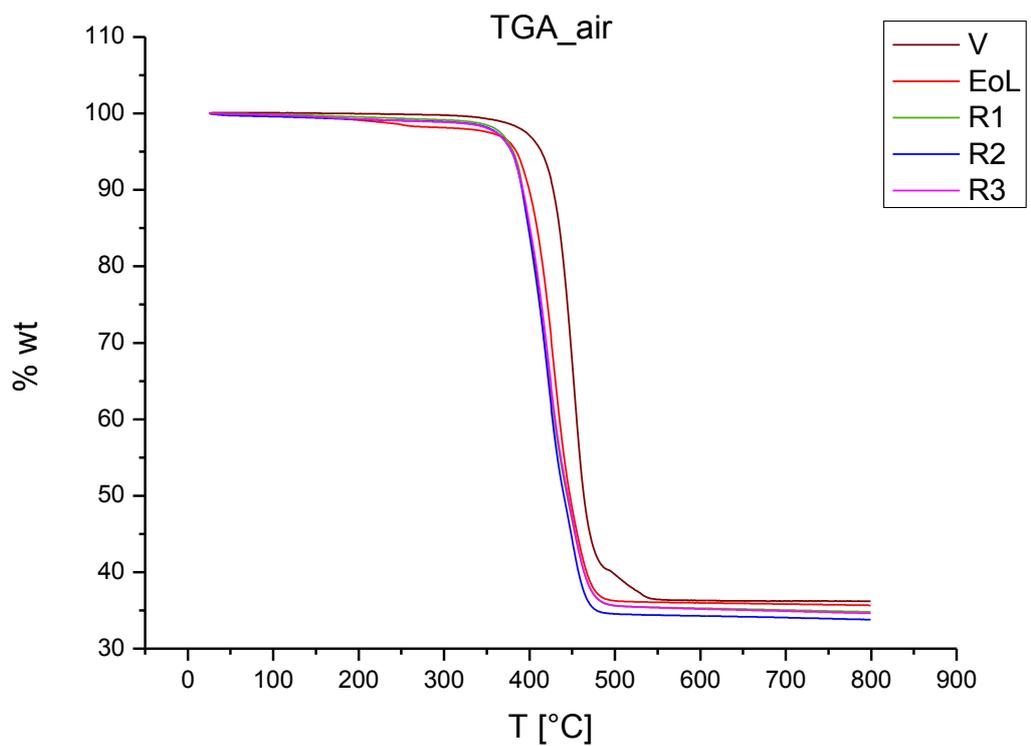


Figura 5.1: analisi TGA condotta in aria con velocità di riscaldamento pari a 10 °C/min

L'analisi TGA si effettua su un campione con dimensioni millimetriche. Teoricamente esso è rappresentativo dell'intero materiale, però potrebbe non esserlo completamente a causa di possibili disuniformità di distribuzione e dispersione delle fibre. Pertanto la variazione di pochi

punti percentuali, relativamente al residuo, potrebbe essere attribuita alla disomogeneità del lotto.

I risultati ottenuti (Tab. 5.1) dimostrano che il materiale riciclato (R1, R2, R3) ottenuto dal fine vita (EoL) ed il componente a fine vita stesso presentano un residuo confrontabile con il composito ottenuto da pellet vergini (V), nonostante nominalmente sia presente una diversa percentuale di fibre.

Tabella 5.1: percentuali in peso (%wt) di residuo derivanti dall'analisi TGA condotta in aria.

Campione	V	EoL	R1	R2	R3
Residuo a 800 °C [%wt]	36,2	35,7	34,8	33,8	34,6

L'analisi del residuo è stata condotta in aria perché la presenza di ossigeno favorisce la combustione di un maggior numero di additivi; la conseguenza è che si ha una stima più accurata (rispetto all'analisi condotta in Ar) della percentuale in peso della sola fase rinforzante. Dalle forma delle curve TGA possiamo concludere che la degradazione avviene in un unico step, provocando la diminuzione continua di peso (volatilizzazione di catene macromolecolari di dimensione sempre inferiore), in accordo con il meccanismo di degradazione termossidativa della PA6,6 che porta alla scissione della catena per formazione di radicali.

Fa eccezione il materiale vergine V che presenta una irregolarità (scalino), probabilmente dovuto alla presenza di additivi diversi rispetto al materiale del componente a fine vita. I risultati sono confermati dall'analisi TGA effettuata in Ar (Fig. 5.2), in cui si nota la differenza tra il prodotto V e i compositi riciclati. La diversa quantità o natura degli additivi potrebbe derivare dalla variazione del prodotto. D'altra parte il campione V potrebbe anche contenere gli stessi additivi e in uguale quantità rispetto ai prodotti riciclati. In questo caso si può ipotizzare una loro migrazione in superficie con conseguente variazione della risposta al processo di termo-ossidazione; In alternativa si potrebbe ipotizzare che alcuni additivi subiscano degradazione durante gli step di riprocessamento e che quindi non siano più presenti nel materiale riciclato.

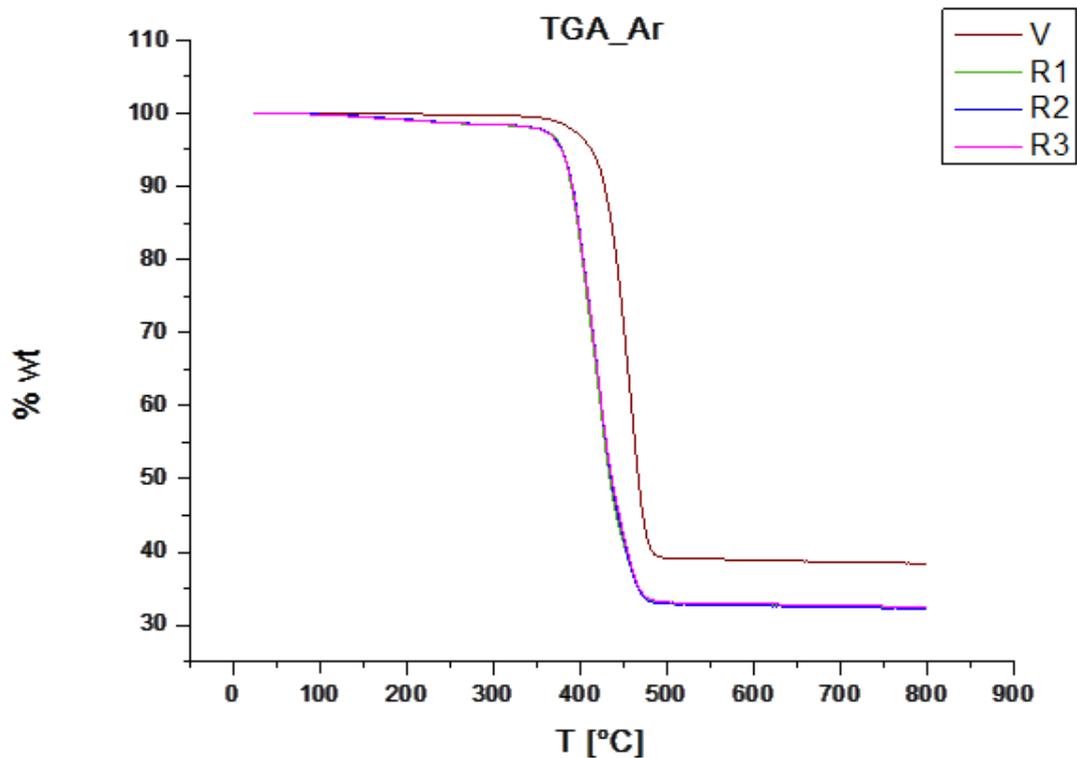


Figura 5.2: analisi TGA condotta in Ar con velocità di riscaldamento pari a 10°C/min

La temperatura di inizio degradazione $T_{\text{onset}/2\%}$ viene convenzionalmente indicata come la temperatura a cui il campione ha perso il 2% in peso, in quanto la perdita di peso iniziale può essere dovuta alla presenza di sostanze volatili bassobollenti.

Tabella 5.2: valori della temperatura di inizio degradazione in corrispondenza di una perdita di peso al 2%

Campione	V	EoL	R1	R2	R3
$T_{\text{onset a 2\%wt}} [^{\circ}\text{C}]$	389	322	359	353	351

I risultati dell'analisi **DSC** rendono evidente come il processo di formatura, e quindi la storia termica, possa influenzare il tracciato DSC: i due cicli di riscaldamento-raffreddamento (1run e 2run) differiscono tra loro (Fig. 5.3).

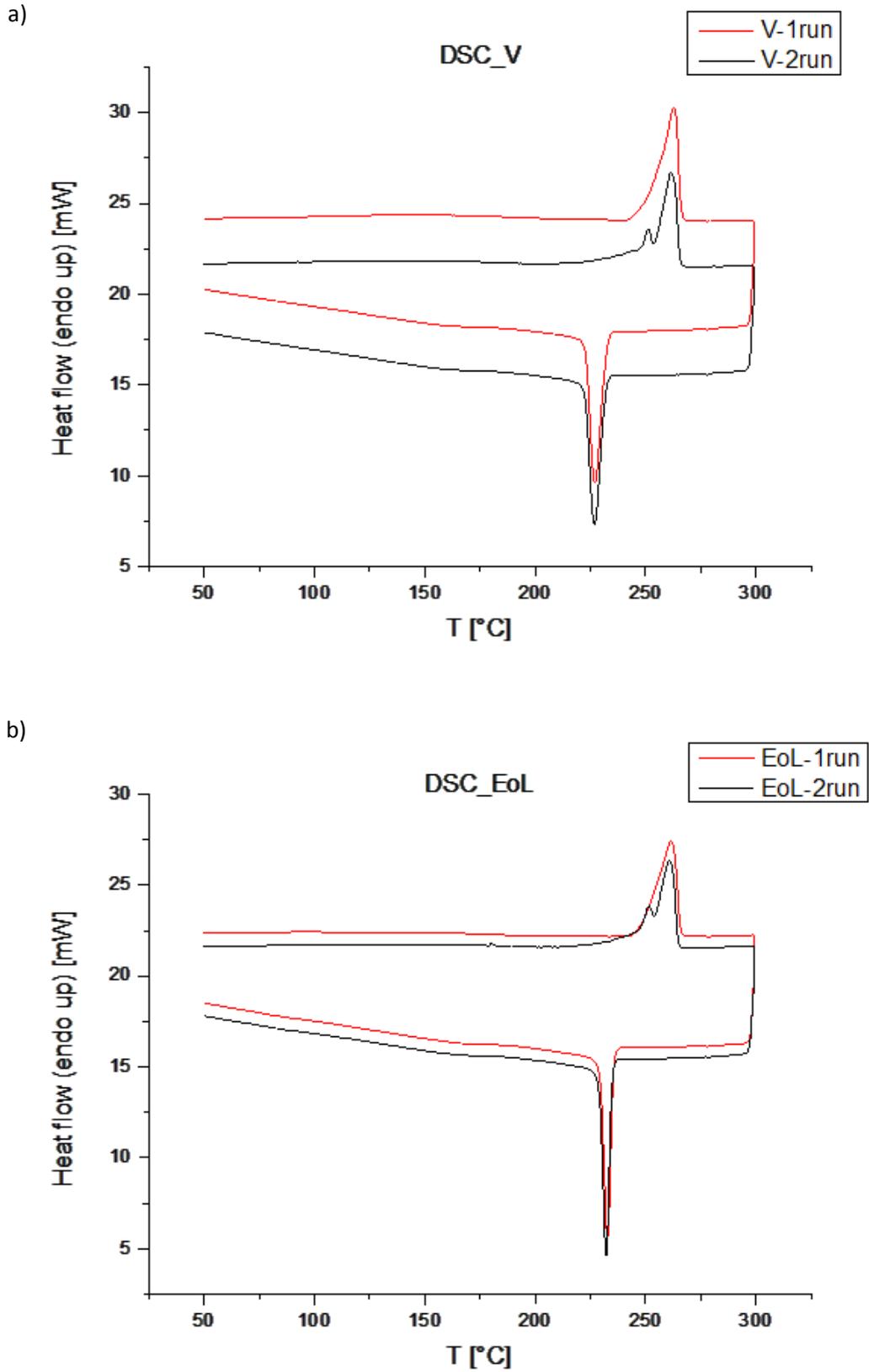


Figura 5.3: analisi DSC del prodotto V (a) e del prodotto EoL (b); differenza tra i due cicli (1run e 2run) di riscaldamento-raffreddamento. Il prodotto EoL (b) ha curve di DSC simili a quelle dei prodotti R1, R2, R3.

Dalla (Fig. 5.3) si nota la differenza del picco di fusione tra il primo e il secondo ciclo: il primo ciclo presenta un unico picco mentre il secondo ciclo, relativo unicamente alle proprietà del materiale, mette in evidenza il polimorfismo della PA6,6 e la fusione di due diverse fasi cristalline in queste condizioni (riscaldamento 10°C/min). Questa differenza tra primo e secondo ciclo si verifica per tutti i prodotti (V, EoL, R1, R2, R3).

Entrambi i metodi di formatura (estrusione e stampaggio ad iniezione), probabilmente a causa dell'elevata velocità di raffreddamento, influenzano la presenza del tipo di fase cristallina ma non la percentuale di cristallinità, simile tra il primo e il secondo ciclo (Tab. 5.3).

Tabella 5.3: percentuali di cristallinità riscontrate durante il primo ed il secondo ciclo di riscaldamento

Campioni	V	EoL	R1	R2	R3
Cristallinità 1run [%]	27,5	27,1	30,2	28,7	28,1
Cristallinità 2run [%]	26	28,6	31,8	31,2	26,5

La percentuale di cristallinità è calcolata come (5.1):

$$\alpha = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%} \cdot (1 - \%GF)} \cdot 100 \quad (5.1)$$

Con

α percentuale di cristallinità [%].

ΔH_f entalpia di fusione [J/g] calcolata come l'area sottesa alla curva di fusione divisa per la velocità di riscaldamento e per la massa del campione.

$\Delta H_{f100\%}$ entalpia di fusione di un materiale cristallino al 100% [J/g], calcolata come la differenza di entalpia tra un materiale completamente cristallino ed uno completamente amorfo; non può essere calcolata da valori sperimentali ma con dati ottenuti da diffrazione a raggi X. Per la PA6,6 questo valore è 255 J/g [15].

(1-%GF) contributo in peso delle fibre. La percentuale di cristallinità del composito deve essere riferita alla sola matrice, quindi considerando una massa uguale a quella del campione meno quella delle fibre. Per il calcolo è stata utilizzata la %GF ottenuta da analisi TGA condotta in aria.

La percentuale di cristallinità è intorno al 26-31%. Si nota un aumento di cristallinità per il prodotto R1 (Tab. 5.3) e una successiva diminuzione per i prodotti R2 e R3; probabilmente ciò avviene a causa della riduzione della dimensione delle catene con l'avanzare del processo di

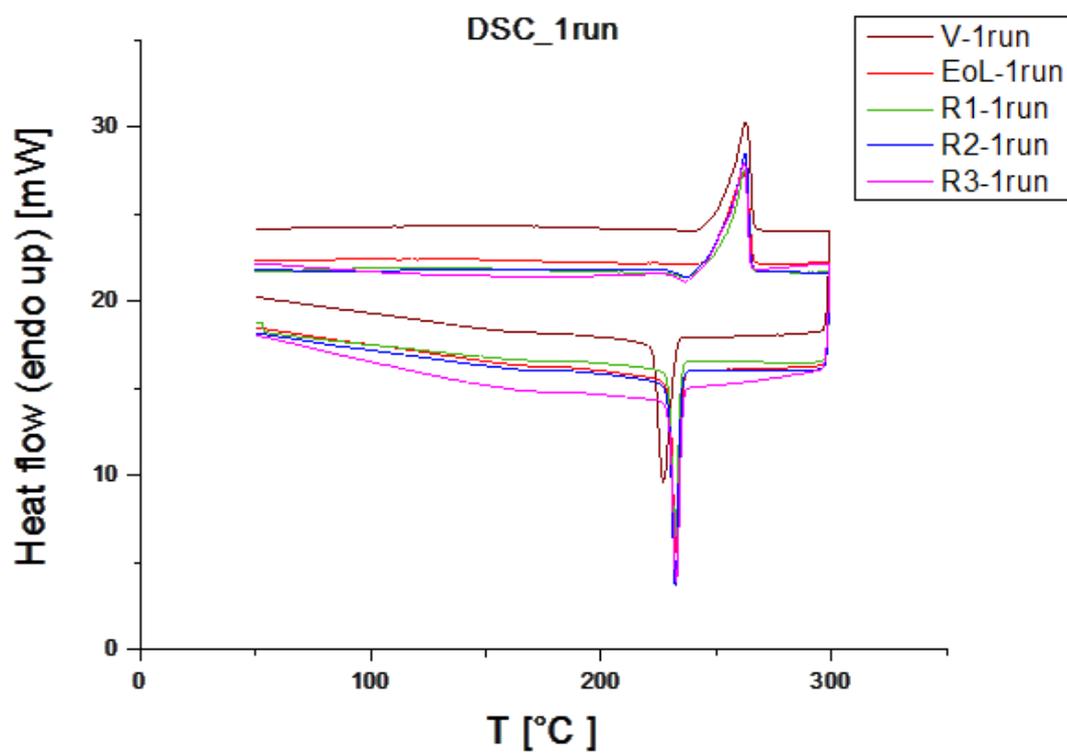
degradazione: a seguito della rifusione del materiale EoL catene leggermente più corte sono in grado di riarrangiarsi meglio per formare la fase cristallina.

Dal confronto delle curve DSC dei vari prodotti (Fig. 5.4) si nota che la temperatura di inizio fusione si colloca intorno ai 252 °C e la temperatura del picco di fusione corrisponde ai 260 °C per tutti i materiali, conformemente a quanto dichiarato dal produttore del prodotto V.

Si nota anche che, per entrambi i cicli, il picco di cristallizzazione del prodotto V è spostato verso temperature inferiori rispetto agli altri prodotti derivanti dal componente a fine vita (EoL, R1, R2, R3) e la causa potrebbe essere la presenza di particolari additivi [16].

Nel primo ciclo (Fig. 5.4a) si nota un picco esotermico per i prodotti R1, R2, R3 a temperatura immediatamente inferiore a quella di inizio fusione. Tale picco potrebbe essere attribuito a fenomeni di cristallizzazione oppure a polimorfismo. L'assenza di questa ulteriore cristallizzazione nei prodotti V e EoL può essere riconducibile ai seguenti motivi: il V è un prodotto diverso dagli altri quindi potrebbero essere presenti additivi che impediscono il fenomeno; l'EoL è un prodotto derivante dal componente a fine vita sottoposto a continuo ciclaggio termico che potrebbe aver favorito la cristallizzazione in un momento successivo a quello di formatura. Un altro motivo plausibile è che i prodotti riciclati (R1, R2, R3) sono ottenuti con stampaggio ad iniezione come l'EoL ma i provini ottenuti sono diversi (non si stampa un componente) e diverse risultano anche le condizioni poiché la macchina utilizzata non è una pressa ad iniezione industriale.

a)



b)

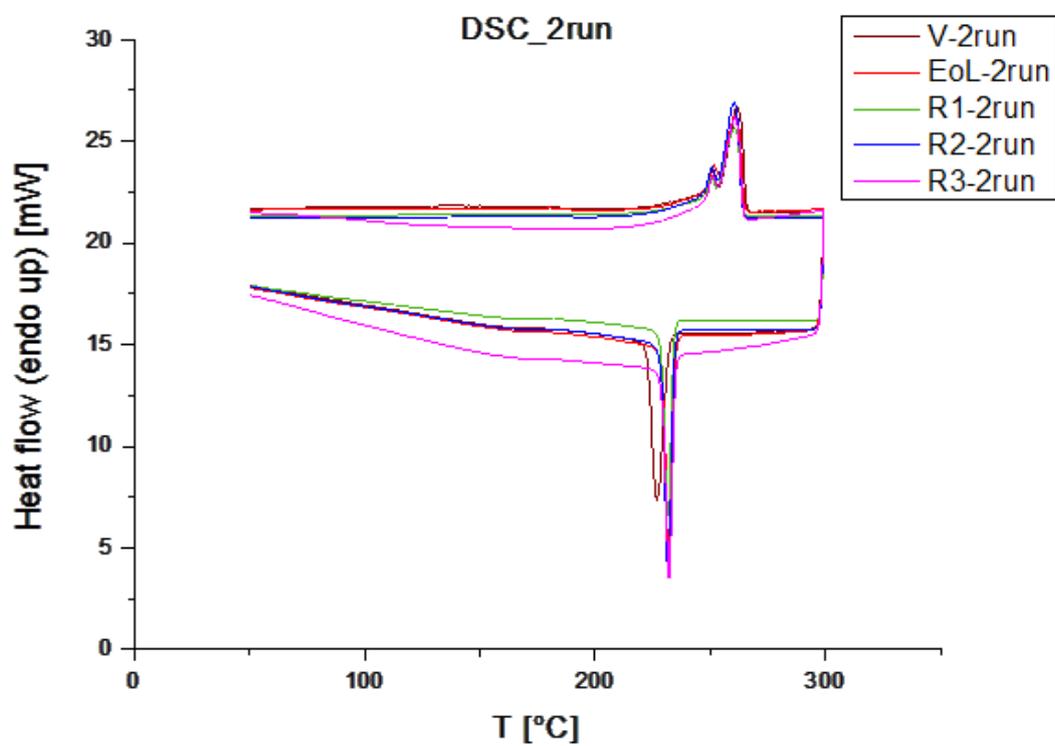


Figura 5.4: analisi DSC condotta in Ar con rampa di 10°C/min. a) primo ciclo di riscaldamento-raffreddamento; b) secondo ciclo di riscaldamento-raffreddamento.

Le **prove reologiche** effettuate con reometro piatto-piatto hanno fornito i seguenti risultati (Fig. 5.5).

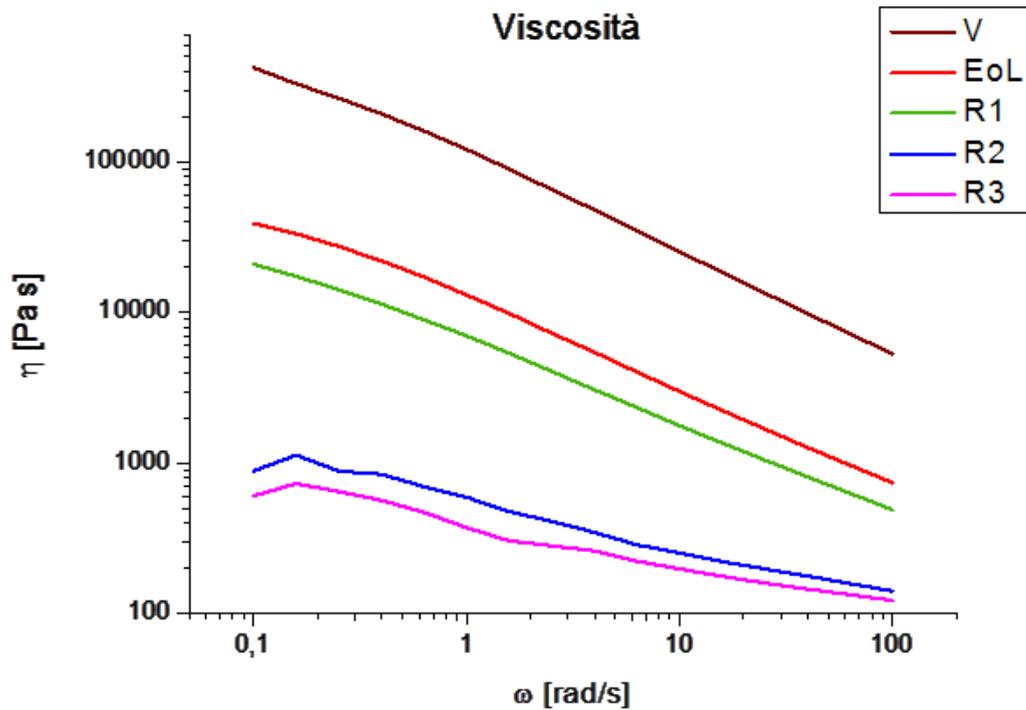


Figura 5.5: viscosità ottenuta da prove reologiche effettuate con reometro piatto-piatto

Lo stampaggio ad iniezione è il processo ideale per l'ottenimento di prodotti con valenza industriale e opera nel range di velocità di deformazione pari a $10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1}$; per questo motivo, per valutare la variazione di lavorabilità del prodotto riciclato, è utile confrontare i valori di viscosità ottenuti per $\omega = 10^2 \text{ rad/s}$ riportati in (Tab.5.4).

Tabella 5.4: viscosità dei campioni a 10^2 rad/s , velocità di deformazione utilizzata per il processo di stampaggio ad iniezione

Campioni	V	EoL	R1	R2	R3
η a $\omega = 10^2 \text{ rad/s}$ [Pa·s]	5325	739	490	142	123

I risultati sono quelli attesi: la viscosità del prodotto riciclato diminuisce all'aumentare del numero di step di riciclo. I fattori che contribuiscono a questa diminuzione possono essere la degradazione della matrice con formazione di catene sempre più corte e la diminuzione della lunghezza delle fibre.

La minore viscosità non è sempre correlabile a maggiore lavorabilità perché è necessario che la viscosità sia mantenuta in un range adeguato: non deve essere reso difficoltoso e critico né il processo di miscelazione meccanica e di iniezione né si deve avere viscosità troppo bassa, con conseguente impossibilità di contenimento del materiale nello stampo. Per facilitare la lavorabilità sono spesso aggiunti additivi. L'utilizzo del componente in esercizio con esposizione a temperatura elevata potrebbe però degradarli. In effetti durante il processo di iniezione si sono presentate difficoltà soprattutto nel processare il materiale EoL che presenta viscosità abbastanza elevata ma non controbilanciata dalla presenza di additivi adeguati (probabilmente degradati durante l'invecchiamento del componente in esercizio).

Le curve ottenute riproducono il tratto con pendenza "p" della curva master che rappresenta il comportamento pseudoplastico del polimero: su una stessa curva la viscosità diminuisce esponenzialmente all'aumentare della velocità di deformazione. La pendenza non è uguale per tutte le curve, infatti diminuisce all'aumentare degli step di lavorazione subiti. La curva ottenuta dal prodotto V ha una pendenza di un ordine di grandezza maggiore rispetto alla pendenza delle curve ottenute da EoL e R1 e superiore di tre ordini di grandezza rispetto alle curve R2 e R3. La diminuzione di pendenza è sinonimo di diminuzione di MW (Fig. 4.4b); ciò conferma la degradazione termica e termossidativa della matrice.

In (Fig. 5.5) si nota anche una prima diminuzione drastica di viscosità tra il prodotto V e il prodotto EoL. Questa caduta può essere attribuita unicamente al degrado della matrice avvenuta durante l'intero ciclo vita del componente. Un'altra drastica caduta di viscosità è osservabile tra il prodotto R1 e il prodotto R2; in questo caso ne possono essere congiuntamente responsabili il degrado della matrice e la diminuzione della lunghezza delle fibre avvenuti durante i processi di lavorazione necessari per il riciclo ripetuto.

Per valutare il degrado meccanico subito dalle fibre è stato utilizzato il **microscopio ottico**. Si sono ottenute immagini a ingrandimento 100x e tramite software sono state misurate le lunghezze delle fibre per i vari campioni (Fig. 5.6) non prendendo in considerazione frammento di fibra con dimensione inferiore ai 50 μm . È stata misurata la lunghezza media, la deviazione standard (Fig. 5.7) (Tab. 5.5) e la distribuzione della lunghezza delle fibre (Fig. 5.8).

Il materiale riprocessato più volte subisce un maggiore degrado della fase rinforzante; infatti la lunghezza delle fibre si sposta verso valori progressivamente minori all'aumentare degli step

di pellettizzazione. Contemporaneamente si ha omogeneizzazione della lunghezza (deviazioni standard inferiori); probabilmente all'aumentare degli step di macinazione meccanica (oltre R3) si raggiunge un plateau. Il motivo è che, statisticamente, è meno probabile tagliare fibre corte; di conseguenza solo le fibre più lunghe saranno degradate in seguito al processo di taglio. La differenza tra la lunghezza delle fibre tra il materiale di riferimento (V) e il materiale EoL è molto probabilmente dovuta ad una differente lunghezza delle fibre utilizzate nei due casi per la fabbricazione del composito e, solo in misura minore al possibile danneggiamento meccanico intervenuto durante la fabbricazione del componente, durante la vita in esercizio del componente e durante le operazioni di taglio a cui è stato sottoposto il componente a fine vita. Presumibilmente il prodotto EoL presenta riduzione della lunghezza delle fibre a causa dei processi di formatura adottati per la produzione del componente usato nel settore automobilistico: trattandosi di stampaggio ad iniezione con pressa dotata di vite di plastificazione è plausibile la riduzione della lunghezza delle fibre. Nello stampaggio dei provini da laboratorio risulta invece quasi nulla questo tipo di degradazione sulla fase rinforzante.

La maggiore percentuale di riduzione della lunghezza (31% circa) è stata osservata tra il componente EoL e il prodotto R1 che ha subito il vero e proprio riciclo meccanico (Fig. 5.7). La riduzione di lunghezza potrebbe comunque essere meno severa di quanto indicato dai valori medi di lunghezza poiché i valori di deviazione standard sono dello stesso ordine di grandezza, e talvolta superiori, alle differenze riscontrate tra campione e campione.

L'analisi delle distribuzioni dimensionali delle fibre nei vari campioni dimostra come le operazioni di riciclo ed i fenomeni di danneggiamento incidano soprattutto su questa caratteristica del materiale composito.

Per quanto riguarda la distribuzione delle fibre (Fig 5.8) si passa da una distribuzione di tipo gaussiano per i prodotti V e EoL ad una distribuzione esponenziale centrata su valori inferiori di lunghezza media; la transizione tra i due tipi di distribuzione si verifica tra il prodotto EoL e quello riciclato R1 e, in misura ancora più netta tra il prodotto riciclato R1 ed il prodotto R2. Questa variazione di distribuzione è evidenziata anche dalle prove reologiche, in cui si nota una notevole differenza di viscosità tra i due prodotti sottoposti a ricicli meccanici successivi (R1 e R2). La lunghezza delle fibre tende ad uniformarsi e a diminuire e ciò facilita il loro orientamento nella direzione del flusso nonché la maggiore fluidità a caldo del materiale.

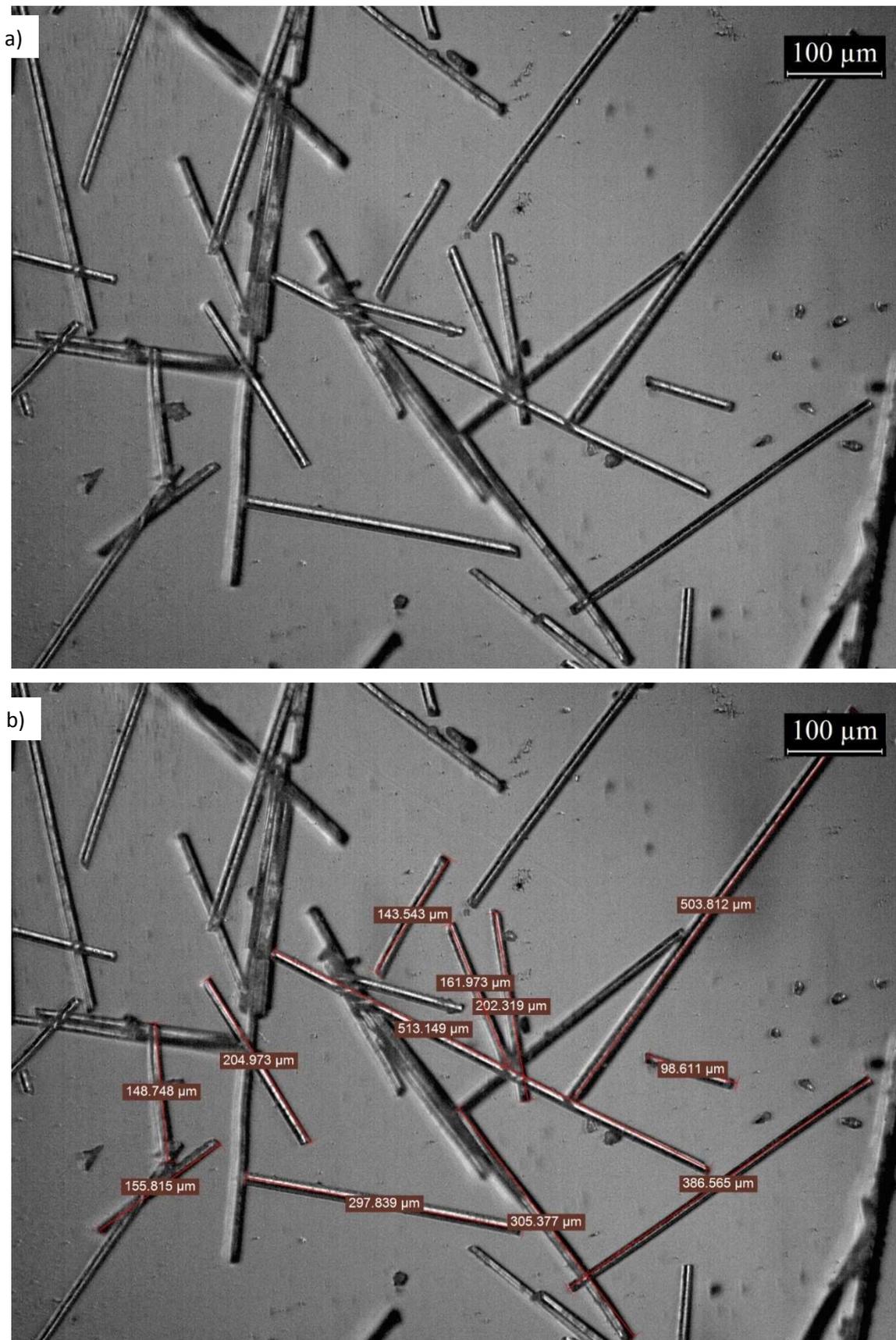


Figura 5.6: a) fibre del prodotto EoL con ingrandimento 100x; b) misura della lunghezza delle fibre presenti in a).

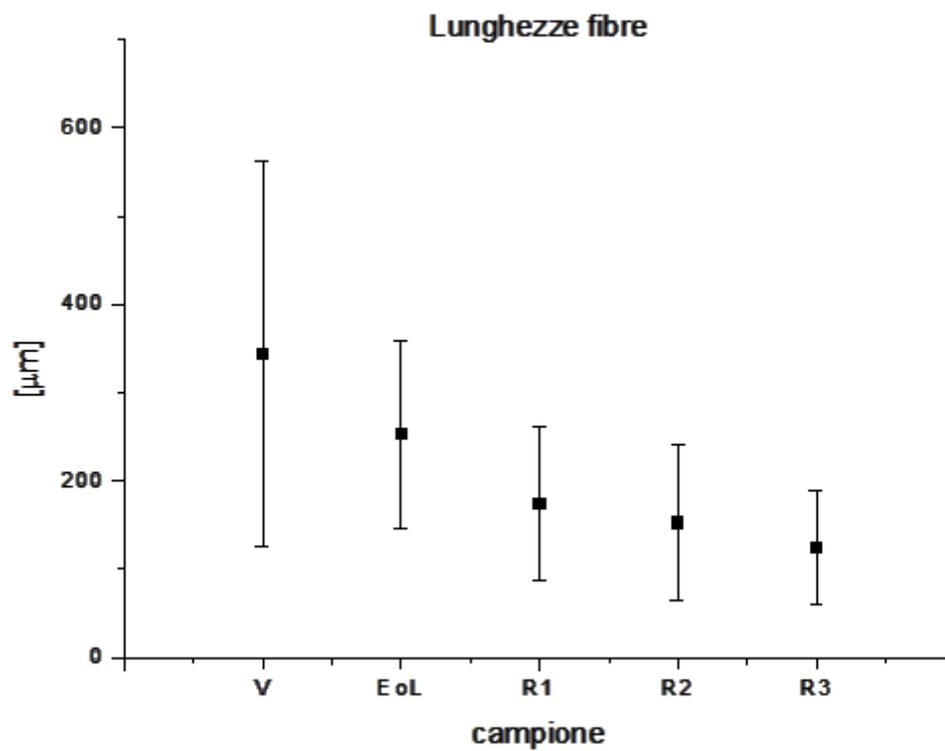


Figura 5.7: valori medi della lunghezza delle fibre per ogni campione e loro deviazione standard.

Tabella 5.5: valori medi e deviazione standard della lunghezza delle fibre

Campioni	V	EoL	R1	R2	R3
Valore medio lunghezza fibre [µm]	344,1	253	174,7	152,4	123,8
Deviazione standard lunghezza fibre [µm]	218,6	106,7	87,5	87,5	64,7

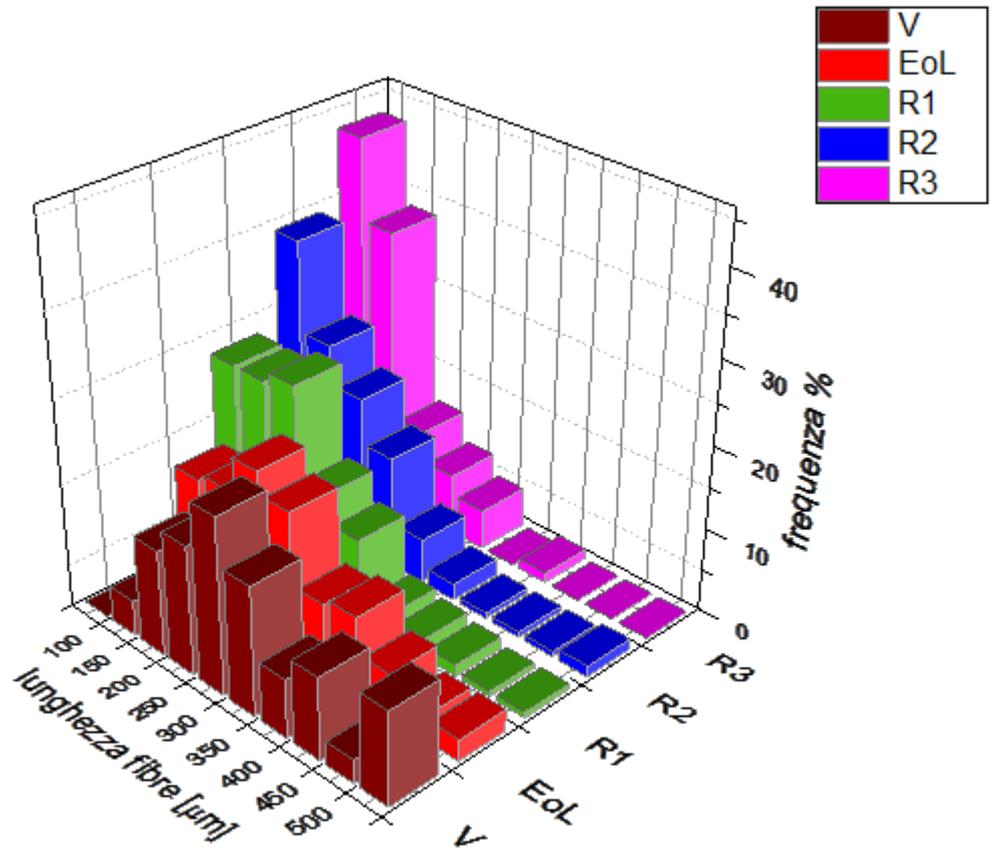


Figura 5.8: distribuzione della lunghezza delle fibre; per ogni intervallo di lunghezza la frequenza è normalizzata ed espressa in percentuale

L'osservazione delle sezioni dei provini stampati ad iniezione (Fig. 5.9) permette di valutare il diametro delle fibre che è circa $11 \pm 2 \mu\text{m}$. La figura mostra anche come vi sia buona adesione tra la matrice e le fibre, come testimoniato dall'assenza di vuoti all'interfaccia.

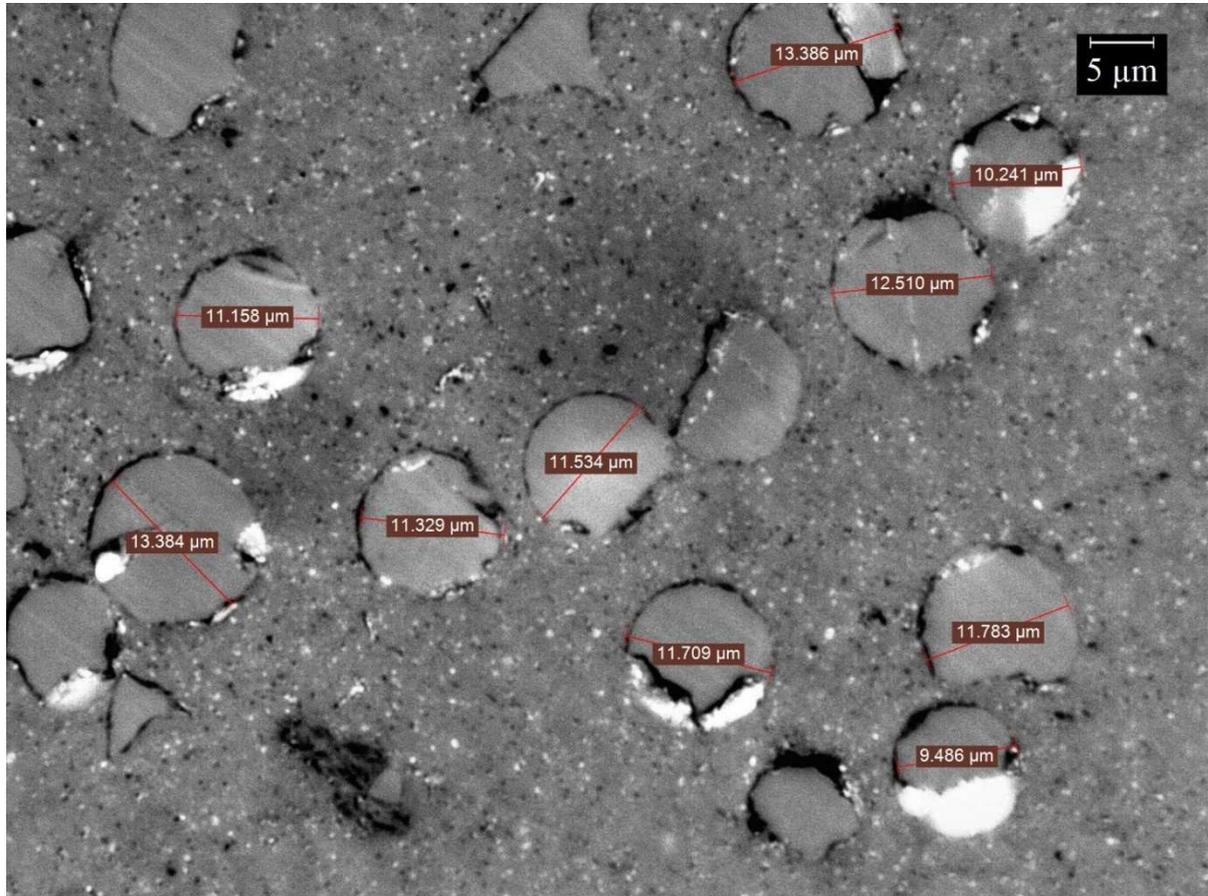


Figura 5.9: sezione di un campione R1 dopo lucidatura, ingrandimento 1000x. Sono ben visibili le fibre inglobate nella matrice, non ci sono vuoti all'interfaccia.

Tramite osservazione a 200x in campo scuro delle sezioni di campioni sottoposti ad attacco acido (Fig. 5.10) si può valutare l'orientazione delle fibre all'interno del provino stampato ad iniezione. I valori medi dell'angolo formato dalle fibre con la normale al piano di sezione sono:

- R1 3,11°
- R2 3,74°
- R3 3,14°

L'orientazione media di ogni prodotto è di 3°; se si considera l'inevitabile errore di qualche grado ragionevolmente fatto durante il taglio del campione osservato, il disallineamento delle fibre rispetto all'asse principale del provino risulta irrilevante.

Si può concludere che le fibre sono orientate parallelamente all'asse di sollecitazione principale, ovvero all'asse longitudinale dei provini.

La variazione di lunghezza delle fibre da circa 350 μm a 125 μm è ininfluente sul processo di iniezione (non varia la loro disposizione nella sezione del provino).

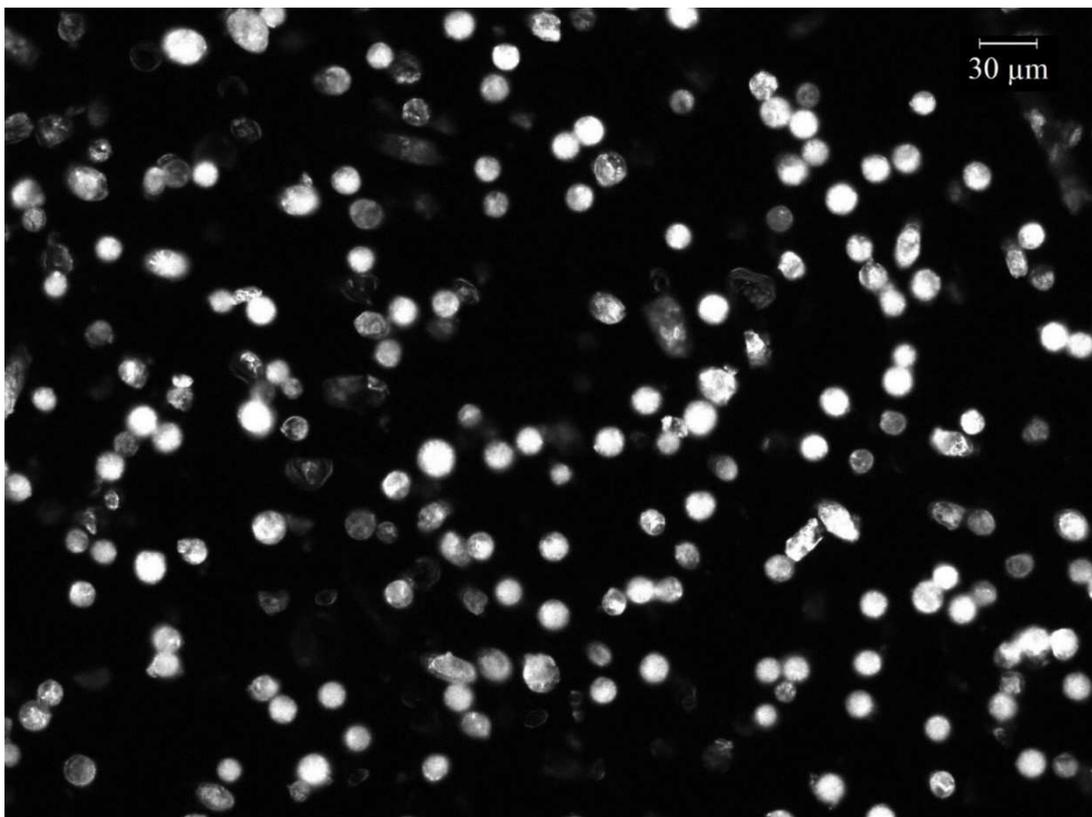


Figura 5.10: sezione di un campione R3 200x dopo etching con HF, dark field; immagine utilizzata per l'analisi con il programma sviluppato in ambiente Matlab™

Le **caratteristiche meccaniche** dei provini stampati ad iniezione sono state valutate con prova di trazione e prova di flessione a tre punti. I risultati ottenuti sono confrontati in (Fig. 5.11) e in (Tab. 5.6).

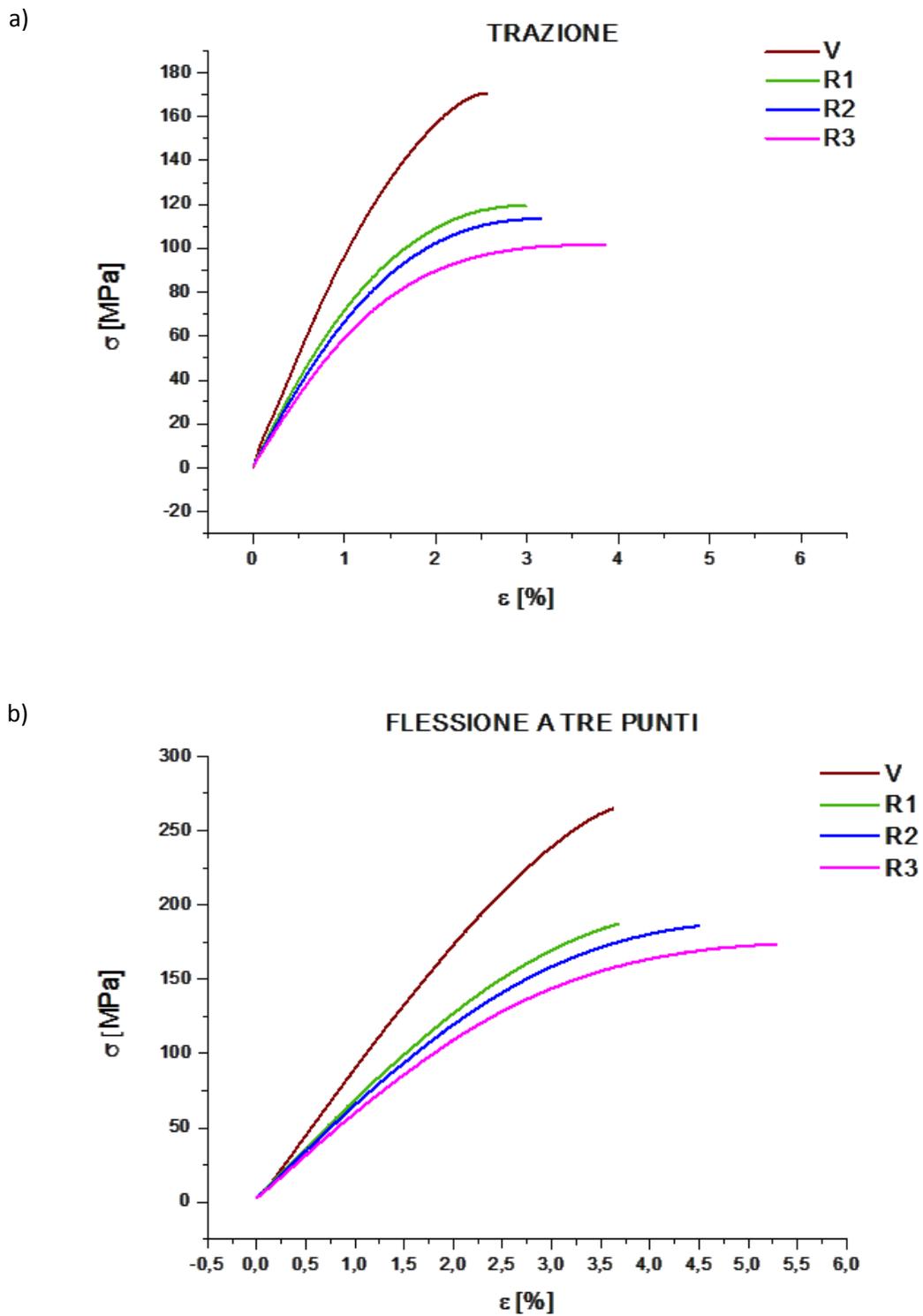


Figura 5.11: grafici ottenuti dalla prova di trazione (a) e dalla prova di flessione a tre punti (b)

Le curve scelte in (Fig. 5.11) sono curve di un singolo campione, scelte come le più rappresentative della serie (V, R1, R2, R3) in quanto più simili alla media dei valori di modulo, resistenza e deformazione.

Nella tabella (Tab. 5.6) sono presentati, per ogni serie, i risultati ottenuti. Per entrambe le prove si riporta il modulo elastico, lo sforzo di rottura e l'allungamento a rottura. La rottura osservata a livello macroscopico è stata di tipo fragile in ogni caso.

Tabella 5.6: risultati delle prove meccaniche: modulo elastico E , sforzo a rottura σ (massimo della curva), deformazione ε

Campione	Proprietà meccaniche	TRAZIONE		FLESSIONE	
		Valore medio	Deviazione standard	Valore medio	Deviazione standard
V	E [MPa]	10178	487,7	9029,8	327,4
	σ [MPa]	170,5	5,2	263,6	8,9
	ε [%]	2,6	0,1	3,7	0,1
R1	E [MPa]	7840	251	6832,3	129,7
	σ [MPa]	120	2,3	187,7	7,4
	ε [%]	3	0,3	3,7	0,3
R2	E [MPa]	7429	65,6	6422	39
	σ [MPa]	113,5	0,2	186,5	1,4
	ε [%]	3,4	0,1	4,7	0,2
R3	E [MPa]	6690	156,1	5870	63,6
	σ [MPa]	100,8	1,3	171,3	2,5
	ε [%]	4,2	0,3	5,2	0,4

Per entrambi i tipi di prova (trazione e flessione) e per ognuna delle caratteristiche considerate (E , σ , ε) si nota che i vari processi di lavorazione portano ad un decremento delle proprietà meccaniche (Fig. 5.12), (Fig. 5.13).

Come prevedibile la differenza maggiore si è osservata tra il prodotto derivante da pellet vergine V e il prodotto R1 che ha subito invecchiamento durante l'utilizzo e che è stato poi riprocessato. Diminuzione molto più contenuta si è riscontrata tra i prodotti R1, R2, R3 che differiscono tra loro per il numero di processi di riciclo (pellettizzazione e formatura) a cui sono stati sottoposti (Fig. 5.12), (Fig. 5.13), (Tab. 5.7).

Lo stampaggio ad iniezione è stato condotto utilizzando una pressa da laboratorio. Questo esclude sforzi meccanici notevoli sul materiale polimerico e sulla fase rinforzante. Le temperature utilizzate per plasticizzare il materiale sono prossime alla temperatura di degradazione ma i tempi di permanenza in una pressa di così piccole dimensioni fanno escludere una notevole degradazione della matrice. La variazione di caratteristiche meccaniche tra R1, R2, R3 potrebbe essere dovuta alla diminuzione della dimensione delle fibre durante la fase di pellettizzazione (operazione di taglio). In linea di principio ciò potrebbe comportare anche un diverso orientamento delle fibre all'interno del prodotto stampato, variando il valore del coefficiente di Krenchel. I risultati ottenuti dall'osservazione al microscopio ottico escludono però questa ipotesi.

La rottura delle fibre comporta l'omogeneizzazione della loro lunghezza. L'ipotesi è avvalorata dalla minore dispersione dei risultati delle prove meccaniche con l'aumentare del numero dei processi di riciclo (generale diminuzione delle deviazioni standard concernenti modulo elastico e resistenza).

La rottura delle fibre è invece molto meno rilevante in un prodotto a fine vita (a meno di eventi catastrofici), mentre è plausibile la degradazione della matrice per questo tipo di componente (ventola di raffreddamento) soggetto per tempi notevoli ad alte temperature.

I risultati ottenuti dalle prove meccaniche sono in accordo con quanto osservato al microscopio ottico e fanno presupporre la quasi completa dipendenza della resistenza meccanica dalla lunghezza delle fibre. La frammentazione delle fibre comporta invece un evidente aumento della formazione a rottura

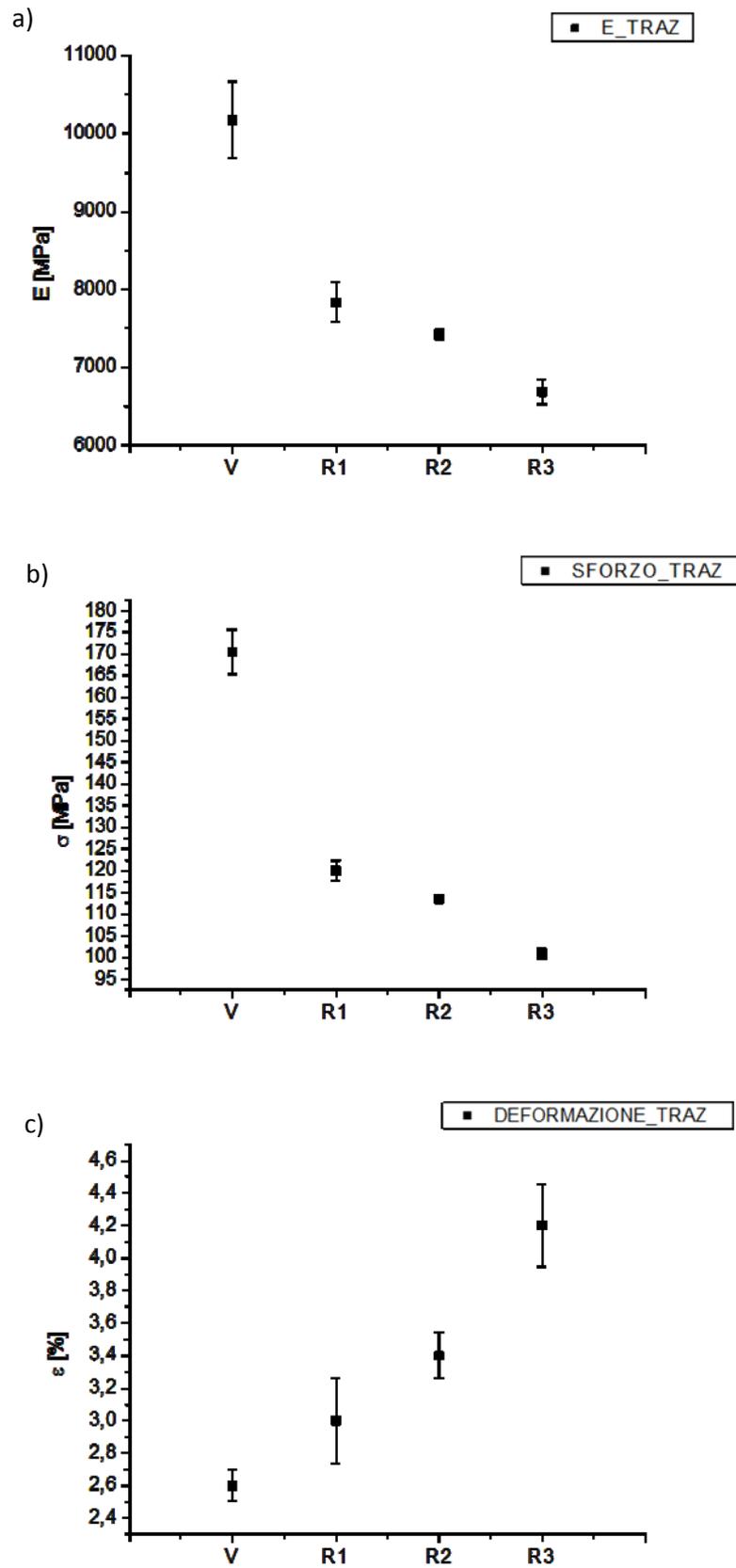


Figura 5.12: valori medi e deviazioni standard del modulo (a), dello sforzo a rottura (b), della deformazione (c) ottenuti con prova di trazione

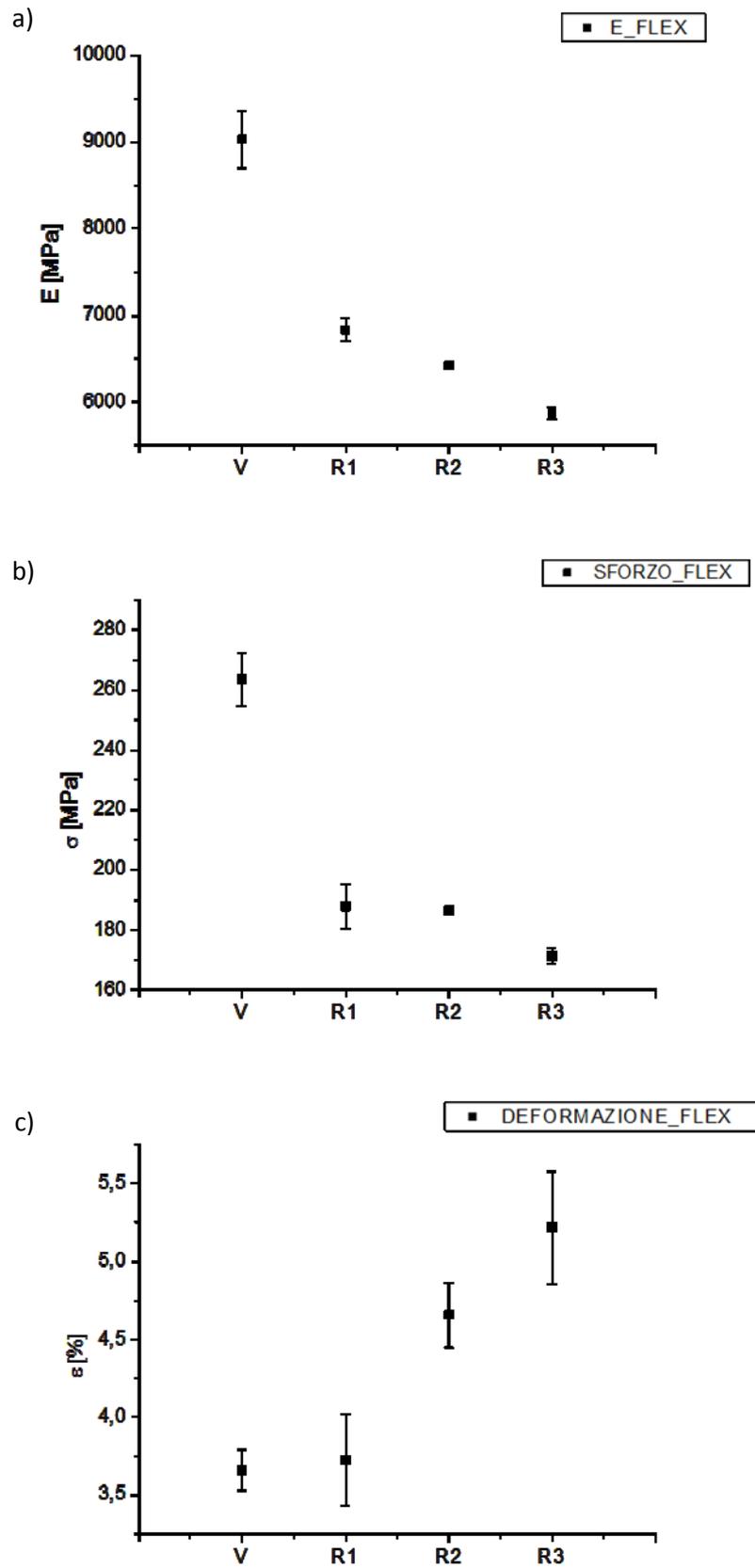


Figura 5.13: valori medi e deviazioni standard del modulo (a), dello sforzo a rottura (b), della deformazione (c) ottenuti con prova di flessione a tre punti

In (Tab. 5.7) sono riportate le differenze tra i valori medi in percentuale. La differenza è effettuata tra il prodotto vergine e un prodotto ottenuto da riciclo meccanico e tra prodotti che hanno subito un numero diverso di cicli di lavorazione. I valori di deformazione sono negativi in quanto il prodotto che ha subito più fasi di riciclo assume un comportamento plastico, più simile a quello della sola matrice.

Tabella 5.7: differenza percentuale tra i valori medi dei provini sottoposti a più ricicli; differenza con il vergine (V-R1, V-R2, V-R3) e differenza con lo step di riciclo precedente (R1-R2, R2-R3)

Campione	V-R1			V-R2			V-R3		
Proprietà meccaniche	ΔE [%]	$\Delta\sigma$ [%]	$\Delta\varepsilon$ [%]	ΔE [%]	$\Delta\sigma$ [%]	$\Delta\varepsilon$ [%]	ΔE [%]	$\Delta\sigma$ [%]	$\Delta\varepsilon$ [%]
Trazione	23	29	-13	27	33	-31	34	41	-62
Flessione	24	29	-2	29	29	-27	35	35	-40
Campione				R1-R2			R2-R3		
Proprietà meccaniche				ΔE [%]	$\Delta\sigma$ [%]	$\Delta\varepsilon$ [%]	ΔE [%]	$\Delta\sigma$ [%]	$\Delta\varepsilon$ [%]
Trazione				5	5	-13	10	11	-23
Flessione				6	0	-25	9	8	-12

6. Conclusioni

Questa tesi costituisce uno studio di fattibilità concernente il riciclo di un materiale composito in matrice poliammidica derivante da un componente a fine vita del settore automobilistico. I risultati ottenuti sono promettenti e dimostrano come sia possibile il riutilizzo del materiale composito mediante riciclo meccanico di un componente a fine vita.

È stato studiato il riutilizzo di un materiale composito con matrice poliammidica (PA6,6) rinforzata con il 30% in peso di fibre corte di vetro (GF).

Una ventola di radiatore a fine vita (EoL) ha subito tre step di riciclo meccanico (R1, R2, R3) e le caratteristiche dei prodotti ottenuti mediante stampaggio ad iniezione sono state confrontate con quelle di un materiale vergine (V), paragonabile al materiale con cui è stato ottenuto il componente automobilistico.

Tra i campioni analizzati, d'interesse maggiore è il prodotto R1 in quanto più rappresentativo della situazione reale. Si tratta infatti di manufatti derivanti da un componente usato nel settore automobilistico e che, dopo invecchiamento nelle condizioni di esercizio, ha subito riciclo meccanico.

Le proprietà meccaniche del prodotto R1 sono risultate inferiori a quelle del materiale vergine di riferimento (V); infatti dopo riciclo il modulo elastico e la resistenza a trazione decrescono di circa il 23% ed il 29%. I provini di materiale riciclato presentano comunque valori di modulo e resistenza di 8 GPa e 120 MPa, che comunque sono apprezzabile per un composito con matrice polimerica di questo tipo.

Lo studio ha consentito di evidenziare le cause di degradazione del composito, che intervengono sia durante la vita in esercizio del componente sia durante il processo di riciclo, ed il loro effetto sulle caratteristiche meccaniche dopo riciclo. Entrambe le fasi del composito sono interessate al meccanismo di degradazione.

Le prove reologiche hanno indicato che la matrice polimerica subisce degradazione termo-ossidativa principalmente durante la vita in esercizio del componente (ventole di raffreddamento) che, per svolgere il proprio ruolo, è soggetto a notevoli sforzi di natura termica e sforzi di tipo ambientale. I processi di riciclo adottati (pellettizzazione e stampaggio ad iniezione) non sembrano influire particolarmente sulle proprietà della poliammide, anche se è registrabile una diminuzione di peso molecolare. Probabilmente processi di riciclo adottati su

scala industriale comporterebbero però un maggiore degrado termico della matrice a causa di tempi di processo più prolungati.

Il processo di riciclo meccanico del componente EoL causa principalmente il degrado della fase rinforzante (fibre di vetro). Il processo di pellettizzazione utilizzato a monte dello stampaggio ad iniezione svolge un ruolo determinante: le fibre vengono spezzate e quindi diminuisce il loro contributo alla resistenza meccanica. La diminuzione della lunghezza delle fibre è progressiva ed è funzione del numero di processi di pellettizzazione effettuati, anche se la lunghezza residua dopo ripetute operazioni di riciclo sembra tendere ad un valore asintotico. Il danneggiamento delle fibre durante i ripetuti processi di formatura condotti durante la tesi dovrebbe essere molto limitato in ragione del tipo di processo adottato, ma potrebbe essere maggiormente severo quando condotto su scala industriale a causa degli sforzi meccanici dovuti alla vite di plastificazione.

La diminuzione della lunghezza delle fibre non ne ha comunque influenzato l'orientamento durante il processo di stampaggio. Fibre lunghe circa 350 μm (V, materiale di riferimento) non creano ostacoli al flusso del fuso polimerico e si orientano parallelamente al flusso esattamente come fibre con lunghezza ridotta di circa un terzo (R3, dopo tre operazioni di riciclo meccanico).

La lunghezza delle fibre costituisce il fattore maggiormente influente sulle proprietà meccaniche risultanti dal riciclo. La riduzione della lunghezza delle fibre sembra essere rilevante dopo ogni processo di pellettizzazione e la variazione delle proprietà meccaniche a seguito dei vari step di riciclo rispecchia la variazione del valore medio della lunghezza delle fibre (Fig. 6.1).

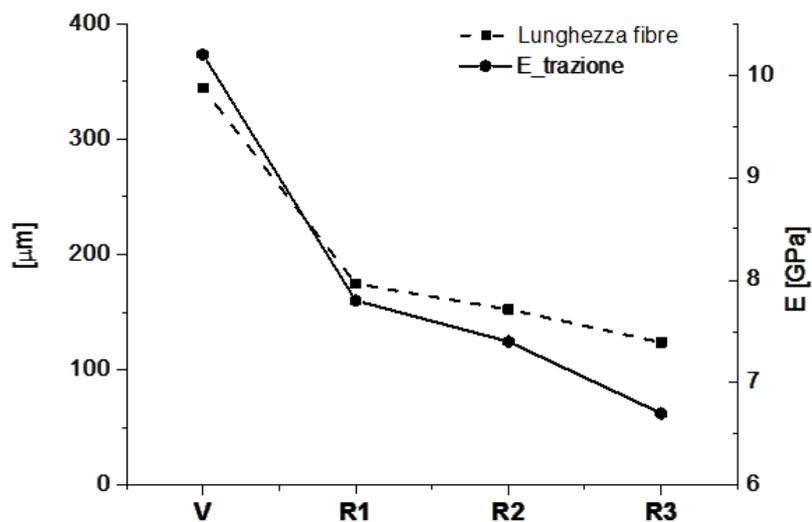


Figura 6.1: la variazione del modulo elastico segue l'andamento della variazione della lunghezza delle fibre

Rilevante è anche la variazione della distribuzione della lunghezza delle fibre che si verifica a seguito del riciclo meccanico: in particolare passando dal primo al secondo riciclo (campioni R1 e R2) si osserva la transizione da una distribuzione gaussiana ad una distribuzione di tipo esponenziale mediamente centrata su valori inferiori e con un range di variabilità meno ampio. La modifica della funzione di distribuzione ha principalmente effetti sulla viscosità, che diminuisce di circa un terzo tra il prodotto R1 e il prodotto R2 (a 100 rad/s), mentre modulo elastico e resistenza variano solamente di poche unità percentuali.

Probabilmente la riduzione delle proprietà meccaniche, a causa della degradazione della fase rinforzante, implica la non conformità del materiale per un utilizzo identico a quello di partenza; nel settore automobilistico è infatti di fondamentale importanza non compromettere gli standard di sicurezza. Ciò non implica però che il materiale riciclato non trovi un mercato adeguato. Esso potrebbe essere riutilizzato per applicazioni che richiedono prestazioni meccaniche inferiori nello stesso settore oppure in altri campi applicativi.

La miscelazione di pellets provenienti da riciclo meccanico con un materiale simile vergine consentirebbe di ottenere caratteristiche intermedie, che potrebbero comunque soddisfare in molti casi i coefficienti di sicurezza utilizzati in fase di progettazione.

Operazioni di riciclo successive al primo possono essere definiti ricicli primari a cui si potrebbero assoggettare scarti di lavorazione. Lo studio condotto ha evidenziato come il riciclo meccanico primario comporti solo un limitato peggioramento delle caratteristiche meccaniche (confronto tra campioni R1 e R2 oppure tra R2 e R3).

Generalmente si può concludere che i prodotti ottenuti dopo ogni riciclo presenteranno prestazioni inferiori e quindi si potrebbe pensare ad un progressivo deprezzamento del materiale in funzione del numero di ricicli.

I risultati ottenuti dimostrano come il riciclo meccanico può essere una soluzione al problema dell'accumulo di materiali compositi in discarica poiché il prodotto ottenuto dopo il primo riciclo mostra caratteristiche ancora piuttosto soddisfacenti. Importante potrebbe essere valutare il numero massimo di step di riciclo meccanico che potrebbero essere adottati per la fabbricazione di un bene di consumo.

L'attuazione di questo tipo di riciclo su scala industriale deve inoltre tener conto di numerosi fattori: la disponibilità di volumi adeguati di materiale derivante da componenti a fine vita o da scarti di lavorazione, i costi in termini economici e ambientali, la presenza effettiva di un mercato pronto ad accogliere i prodotti riciclati.

Incentivi per l'utilizzo dei materiali compositi riciclati sono sicuramente i fattori ambientali, ma lo sono altrettanto i fattori economici dato l'elevato costo di produzione del materiale

vergine. La continua evoluzione della legislazione in difesa dell'ambiente costituisce un importante elemento propulsivo per lo sviluppo di pratiche industriali di riciclo dei componenti in materiale composito.

Lista dei simboli

ASR	Auto Shredder Residue, residuo da triturazione dell'auto
ASTM	American Society for Testing and Materials, società Americana per prove e materiali
CE	Comunità Europea
CF	Carbon Fibre, fibra di carbonio
CMC	Ceramic Matrix Composite, composito a matrice ceramica
DSC	Differential Scanning Calorimetry, calorimetria a scansione differenziale
E	Modulo elastico [MPa]
ELV	End of Life Vehicle, veicolo a fine vita
EoL	End of Life, componente (del settore automobilistico) a fine vita
GF	Glass Fibre, fibra di vetro
GFRC	Glass Fibre Reinforced Composite, composito rinforzato con fibra vetro
GFRP	Glass Fibre Reinforced Polymer, polimero rinforzato con fibre vetro
HDT	Heat Distortion Temperature, temperatura di deformazione [°C]
HK	Durezza Knoop [MPa]
HSLA	High-Strength Low-Alloy steel, acciaio bassoalegato ad alta resistenza
MMC	Metallic Matrix Composite, composito a matrice metallica
MW	Molecular Weight, peso molecolare [g/mol]
PA6	Poliammide 6
PA6,6	Poliammide 6,6
PBT	Polibutilentereftalato
PET	Polietilentereftalato
PMC	Polymeric Matrix Composite, composito a matrice polimerica
PP	Polipropilene
R1	riciclato1, primo step di riciclo effettuato sul componente a fine vita
R2	riciclato2, secondo step di riciclo effettuato sul prodotto R1
R3	riciclato3, terzo step di riciclo effettuato sul prodotto R2
RH	Relative Humidity [%]
SEA	Specific Energy Absorption [KJ/Kg], assorbimento di energia specifica
SMC	Sheet Moulded Compounds, fogli di composito stampati
T	Temperatura [°C]
T _{amb}	Temperatura ambiente, 25 °C
T _{fus}	Temperatura di fusione [°C]

T_g	Temperatura di transizione vetrosa
TGA	ThermoGravimetric Analysis, analisi termogravimetrica
TI	Termoindurenti (polimeri)
TP	Termoplastici (polimeri)
TPC	ThermoPlastic Composite, composito con matrice termoplastica
UHS	Ultra-High Strength steel, acciaio altoresistenziale
V	prodotto composito vergine, non ha subito processi di stampaggio ad iniezione
V_i	frazione in volume della fase rinforzante ($i = f$) o della matrice ($i = m$) [%]
α_{th}	coefficiente di dilatazione termica lineare [K^{-1}]
ε	deformazione [%]
η	viscosità [$Pa \cdot s$]
ρ	densità [g/cm^3]
σ	resistenza [MPa]
ω	velocità di deformazione angolare [rad/s]

Bibliografia

- [1] «Regolamento (CE) n.443/2009 del Parlamento europeo e del Consiglio del 23 aprile 2009,» *Gazzetta ufficiale dell'Unione europea*, 2009.
- [2] A. Elmarakbi, *Advanced Composite Materials for Automotive Applications, Structural Integrity and Crashworthiness*, Wiley & Sons, 2014.
- [3] C. Badini, *Materiali compositi per l'ingegneria*, Torino: Celid, 2016.
- [4] Y. Yang et al., «Recycling of Composite Materials» *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 51, 2012.
- [5] «Direttiva 2000/53/CE del Parlamento europeo e del consiglio del 18 settembre 2000,» *Gazzetta ufficiale delle Comunità europee*, 2000.
- [6] B. De Benedetti, «corso "Tecnica ed impatto del riciclaggio dei materiali"», Politecnico di Torino, Corso di Laurea in Ingegneria dei materiali, 2014/2015.
- [7] «Direttiva 2005/64/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 26 ottobre 2005,» *Gazzetta ufficiale dell'Unione europea* , 2005.
- [8] FCA, «Sustainability report,» 2016.
- [9] A. Frache, G. Malucelli, «corso "Polimeri avanzati, degradazione e riciclo dei polimeri"», Politecnico di Torino, Corso di Laurea magistrale in Ingegneria dei materiali 2016/2017.
- [10] G. Oliveux et al., «Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties», *Progress in Materials Science*, n. 72, 2015.
- [11] M. Sangermano, «corso "Tecnologia dei materiali polimerici"», Politecnico di Torino, Corso di Laurea in Ingegneria dei materiali, 2015/2016.
- [12] A. Ciaperoni, A. Mula, «Chimica e tecnologia delle poliammidi», Pacini Editore, 2001.
- [13] M. Salvo, «corso "Ceramici avanzati"», Politecnico di Torino, corso di Laurea magistrale in Ingegneria dei materiali, 2015/2016.
- [14] Q. Dai et al., «Life-Cycle Analysis Update of Glass and Glass Fiber for the GREET Model», 2015.
- [15] «Information for users of METTLER TOLEDO thermal analysis systems».
- [16] F. Van Antwerpen, D. W. Van Krevelen «Influence of Crystallization Temperature, Molecular,» *Journal of Polymer Science*, vol. 10, pp. 2423-2425, 1972.